



PATENTSCHRIFT 150 424

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Int. Cl.³

(11)	150 424	(44)	02.09.81	3(51)	A 01 N 53/00
(21)	AP A 01 N / 213 235	(22)	29.05.79		
(31)	P 28 24 517.2 P 29 06 507.4	(32)	03.06.78 20.02.79	(33)	DE

(71) siehe (73)

(72) Schröder, Rolf, Dr.; Lürssen, Klaus, Dr., DE

(73) BAYER AG, Leverkusen-Bayerwerk, DE

(74) Internationales Patentbüro Berlin, 1020 Berlin,
Wallstraße 23/24

(54) Mittel zur Regulierung des Pflanzenwachstums

(57) Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten als Wirkstoff mindestens ein Cycloalkancarbonsäure-Derivat der Formel I, in welcher R für Hydroxy, Alkoxy, Aralkoxy, Amino, Alkylamino, Dialkylamino oder für den Rest $\text{O}^{\ominus}\text{M}^{\ominus}$ steht, wobei $\text{M}^{\ominus}$ für ein Alkali- oder Erdalkalimetallionenäquivalent oder für ein Ammonium-, Alkylammonium-, Dialkylammonium-, Trialkylammonium- oder Tetraalkylammoniumion steht; R^1 für Amino, oder für den Rest $-\text{NH}-\text{C}-\text{R}^2$ steht, worin R^2 für Wasserstoff, Alkyl oder Aryl steht,

und R^1 ferner für den Rest $-\text{NH}_3 \text{X}^{\ominus}$ steht, wobei $\text{X}^{\ominus}$ für Chlorid, Bromid oder Jodid steht, und n für 1 bis 5 steht. - Formel I -

213235 - 1 -

Berlin, den 5. 10. 1979

AP A 01 N/213 235

GZ 55 475 12

Mittel zur Regulierung des Pflanzenwachstums

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von teilweise bekannten Cycloalkan-carbonsäure-Derivaten als Wirkstoffe zur Regulierung des Pflanzenwachstums.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bereits bekannt geworden, daß (2-Chloräthyl)-trimethylammonium-chlorid pflanzenwuchsregulierende Eigenschaften aufweist (vgl. US-PS 3 156 554). Die Wirksamkeit dieses Stoffes ist jedoch, - vor allem bei niedrigen Aufwandmengen -, nicht immer ganz befriedigend.

Weiterhin ist bekannt geworden, daß ein unter der Bezeichnung "Off-Shoot-T"^(R) im Handel befindliches Produkt auf Basis von Fettalkoholen mit 6, 8, 10 und 12 Kohlenstoffatomen zur Regulierung des Pflanzenwachstums, insbesondere zur Unterdrückung des Seitentriebwachstums bei Tabak eingesetzt werden kann (vgl. Farm. Chem. Handbook 1975, Meister Publishing Co., Willoughby, Ohio, 1975, Pesticide Dictionary D 147). In manchen Fällen, vor allem bei niedrigen Aufwandmengen, läßt allerdings auch die Wirksamkeit dieses Produktes zu wünschen übrig.

Ebenso ist bereits bekannt, daß 2-Chloräthylphosphonsäure als Pflanzenwachstumsregulator verwendet werden kann (vgl. DE-OS 2 050 245). Auch ihre Wirkung ist jedoch bei niedrigen Aufwandmengen nicht immer ganz befriedigend.

Berlin, den 5. 10. 1979

AP A 01 N/213 235

GZ 55 475 12

213235

- 2 -

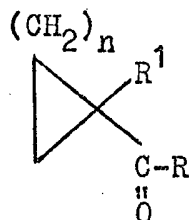
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von Mitteln mit wesentlich höherer pflanzenwuchsregulierender Wirkung.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Verbindungen aufzufinden, die als Wirkstoffe mit verbesserten pflanzenwuchsregulierenden Eigenschaften geeignet sind.

Es wurde nun gefunden, daß die teilweise bekannten Cycloalkancarbonsäure-Derivate der Formel



in welcher

R für Hydroxy, Alkoxy, Aralkoxy, Amino, Alkylamino, Dialkylamino oder für den Rest



steht, wobei $M^{\oplus}$ für ein Alkali- oder Erdalkalimetallionenäquivalent oder für ein Ammonium-, Alkylammonium-, Dialkylammonium-, Trialkylammonium- oder Tetraalkylammoniumion steht,

213235 - 3 -

R¹ für Amino, oder für den Rest -NH-C-R^2 steht,
 O
 worin R² für Wasserstoff, Alkyl oder Aryl steht, und
 R¹ ferner für den Rest $\text{-NH}_3^+ \text{X}^-$ steht, wobei X⁻ für
 Chlorid, Bromid, oder Jodid, steht, und

5 n für 1 bis 5 steht,

sehr gut zur Regulierung des Pflanzenwachstums geeignet
 sind.

Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäß verwendeten
 Cycloalkancarbonsäure-Derivate der Formel (I) eine wesent-
 10 lich höhere pflanzenwuchsregulierende Wirkung als die aus
 dem Stand der Technik bekannten Stoffe (2-Chloräthyl)-
 trimethylammonium-chlorid, Off-Shoot-T^(R) und 2-Chloräthyl-
 phosphonsäure, welches hochaktive Wirkstoffe gleicher Wir-
 kungsart sind. Die erfindungsgemäß verwendbaren Stoffe
 15 stellen somit eine wertvolle Bereicherung der Technik dar.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Cycloalkancarbonsäure-
 Derivate sind durch die Formel (I) allgemein definiert.
 Vorzugsweise stehen in der Formel (I)

20 R für Hydroxy, Alkoxy mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen,
 Benzyloxy, Amino, Alkylamino mit 1 bis 4 Kohlenstoff-
 atomen, Dialkylamino mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen
 je Alkylrest oder für den Rest



213235

- 4 -

wobei $M^{\oplus}$ für ein Natrium- oder Kaliumion, ein Magnesium- oder Calciumionenäquivalent, Ammonium, Alkylammonium mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Dialkylammonium, Trialkylammonium oder Tetraalkylammonium mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen je Alkylrest steht,

R^1 für Amino oder den Rest $-NH-CO-R^2$,
worin R^2 für Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Phenyl steht,

oder für den Rest $-NH_3^{\oplus} Cl^{\ominus}$ und

10 n für 1 oder 2.

Ganz besonders bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel (I), in denen

R für Hydroxy, Alkoxy mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, Benzyloxy, Amino, Alkylamino mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, Dialkylamino mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen je Alkylrest oder für den Rest

$O^{\ominus} M^{\oplus}$ steht,

wobei $M^{\oplus}$ für ein Natrium- oder Kaliumion, ein Magnesium- oder Calciumionenäquivalent, Ammonium, Alkylammonium mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, Dialkylammonium, Trialkylammonium oder Tetraalkylammonium mit jeweils 1 oder 2 Kohlenstoffatomen je Alkylrest steht,

213235

- 5 -

R¹ für Amino, Formylamino, Acetylamino, Propionylamino, Benzoylamino oder für NH₃⁺Cl⁻ steht und

n für 1 oder 2 steht.

Als Beispiele für die Verbindungen der Formel (I) seien
5 genannt:

- ℒ-Amino-, ℒ-Formylamino-, ℒ-Acetylamino-, ℒ-Benzoyl-
amino-
cyclopropancarbonsäure und -cyclobutancarbonsäure,
deren
- 10 Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Ammonium-,
Methylammonium-, Äthylammonium-, Dimethylammonium-,
Diäthylammonium-, Trimethylammonium-, Triäthylammonium-,
Tetramethylammonium- und Tetraäthylammonium-salz,
ferner deren
- 15 Methyl-, Äthyl- und Benzylester sowie deren Amid,
Methylamid, Äthylamid, Dimethylamid und Diäthylamid;
außerdem
- 20 ℒ-Amino-cyclopropan- und ℒ-Amino-cyclobutancarbonsäure-
methylester-, -äthylester-, -propylester-, -butylester-,
-pentylester-, hexylester-, -octylester-, -benzylester-
hydrochlorid und ℒ-Amino-cyclopropan- und ℒ-Amino-
cyclobutan-carbonsäure-hydrochlorid.

Die Verbindungen der Formel I sind teilweise bekannt
(vergleiche Liebigs Ann. Chem. 1973, 611-618; Chem.
25 Ber. 108 (1975), 1580-1592; J.Chem.Soc. 1960, 2119-2132
und 1962, 3977-3980).

Einzelne der erfindungsgemäß verwendbaren Verbindungen sind neu. Diese neuen Verbindungen sind charakterisiert durch die Formel.



5 in welcher

R³ für Alkoxy, Aralkoxy, Amino, Alkylamino, Dialkylamino
oder für den Rest



steht, wobei $M^{\oplus}$ für ein Alkali- oder Erdalkalimetall-
10 ionenäquivalent oder für ein Ammonium-, Alkylammonium-,
Dialkylammonium-, Trialkylammonium- oder Tetraalkyl-
ammoniumion steht,

$$R^4 \text{ für Amino oder den Rest } -NH-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-R^5$$

steht,

15 worin

R⁵ für Wasserstoff steht, wenn R³ nicht für Ethoxy steht,
ferner für Alkyl steht, sofern R³ nicht für Methoxy
steht, und außerdem für Aryl steht,
oder

213235

- 7 -

R^4 für den Rest $-\overset{\oplus}{N}H_3 \overset{\ominus}{X}$ steht,
worin

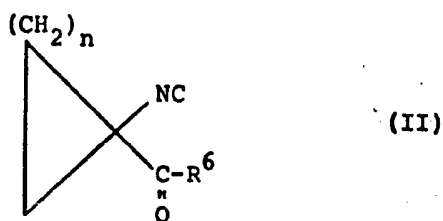
$\overset{\ominus}{X}$ für Jodid, Bromid und, - sofern R^3 nicht für
Ethoxy steht -, auch für Chlorid steht,

5 und

n für 1 bis 5 steht.

Die neuen Stoffe lassen sich nach mehreren Verfahren her-
stellen. So erhält man

- 10 a) diejenigen Cycloalkancarbonsäure-Derivate der Formel (Ia),
in denen R^4 für Formylamino steht, indem man α -Isocyano-
cycloalkancarbonsäure-Derivate der Formel



in welcher

- 15 R^6 für Alkoxy, -ausgenommen Ethoxy-, Aralkoxy, Amino,
Alkylamino, Dialkylamino oder für den Rest $O^{\ominus}M^{\oplus}$ steht,
worin

$M^{\oplus}$ für ein Alkali- oder Erdalkalimetallionen-
äquivalent oder für ein Ammonium-, Alkyl-
ammonium-, Dialkylammonium-, Trialkylammonium-
oder Tetraalkylammonium-ion steht,

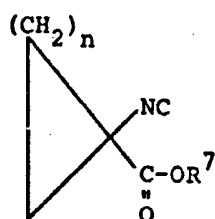
5 und

n die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators und
gegebenenfalls in Gegenwart eines zusätzlichen Ver-
dünnungsmittels mit Wasser hydrolysiert,

10. b) diejenigen Cycloalkancarbonsäure-Derivate der Formel
(Ia), in denen R^4 für Formylamino steht und R^3 für
OM steht, wobei M für ein Alkalimetallion steht, in-
dem man α -Isocyano-cycloalkancarbonsäure-Derivate
der Formel

15



(III)

in welcher

213235

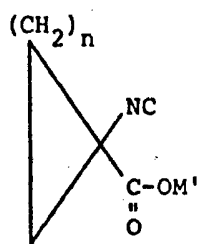
- 9 -

R^7 für Alkyl steht und

n die oben angegebene Bedeutung hat,

unter schonenden Bedingungen, gegebenenfalls in Gegenwart eines zusätzlichen Verdünnungsmittels, mit

- 5 Alkalihydroxiden umgesetzt und die dabei entstehenden α -Isocyano-carbonsäure-Salze der Formel



(IV)

in welcher

M' für ein Alkalimetallion steht und

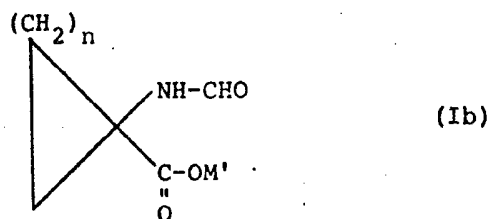
- 10 n die oben angegebene Bedeutung hat,

durch Kochen mit wäßrigem Alkohol hydrolysiert,

- c) diejenigen Cycloalkancarbonsäure-Derivate der Formel (Ia), in denen R^4 für Formylamino steht und R^3 für OM steht, worin M für die angegebenen Reste, jedoch nicht für
 15 ein Alkalimetallion steht, indem man gemäß Verfahren (b) herstellbare α -Formylamino-cycloalkancarbonsäure-Salze der Formel

213 235

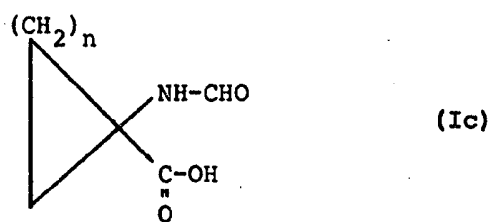
- 10 -



in welcher

M' und n die oben angegebene Bedeutung haben,

- 5 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels mit einer äquivalenten Menge einer starken Säure behandelt und die dabei entstehenden α -Formylamino-cycloalkancarbonsäuren der Formel



in welcher

- 10 n die oben angegebene Bedeutung hat,

mit Verbindungen der Formel



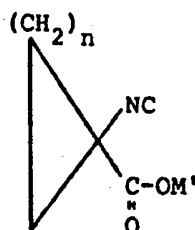
in welcher

M'' für ein Äquivalent eines Erdalkalimetall-Ions, für Ammonium, Mono-, Di-, Tri- oder Tetra-alkyl-ammonium steht und

R^8 für Wasserstoff, Methyl oder Äthyl steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,

- d) diejenigen Cycloalkancarbonsäure-Derivate der Formel (Ia), in denen R^4 für Formylamino steht und R^3 für Amino, Alkylamino oder Dialkylamino steht, indem man gemäß Verfahren (b) herstellbare α -Isocyano-carbonsäure-Salze der Formel



(IV)

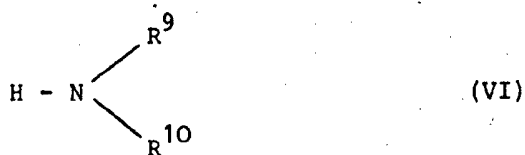
in welcher

M' und n die oben angegebene Bedeutung haben,

213 235

- 12 -

mit Verbindungen der Formel

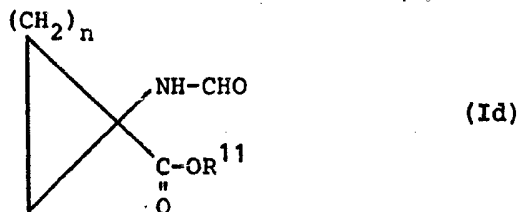


in welcher

5 R^9 und R^{10} gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff oder Alkyl stehen,

in Gegenwart von Salzsäure sowie gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,

10 e) diejenigen Verbindungen der Formel (Ia), in denen R^3 für Alkoxy oder Aralkoxy steht und R^4 für den Rest $-\text{NH}_3^+ \text{X}^-$ steht, wobei X^- für Jodid, Bromid und, - sofern R^3 nicht für Ethoxy steht -, auch für Chlorid steht, indem man gemäß Verfahren (a) herstellbare α -Formylaminocycloalkancarbonsäure-Derivate der Formel



15 in welcher

213235

- 13 -

R^{11} für Alkyl oder Aralkyl steht und

n die oben angegebene Bedeutung hat,

mit Verbindungen der Formel



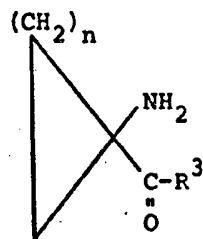
(VII)

5 in welcher

$X^{\ominus}$ die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,

- 10 f) diejenigen Cycloalkancarbonsäure-Derivate der Formel (Ia), in denen R^4 für den Rest $-NH-CO-R^5$ steht, indem man α -Aminocycloalkancarbonsäure-Derivate der Formel



(Ie)

in welcher

R^3 und n die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Acylierungsmitteln der Formel



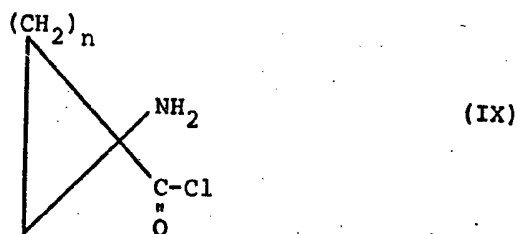
in welcher

5 R^{12} für Wasserstoff, Alkyl oder Aryl steht und

Y für Chlor oder für den Rest $-O-CO-R^{12}$ steht,
in welchem R^{12} die vorgenannte Bedeutung hat,

in Gegenwart eines Säureakzeptors sowie gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,

10 g) diejenigen Cycloalkancarbonsäure-Derivate der Formel (Ia), in denen R^4 für Amino steht, indem man α -Amino-cycloalkancarbonsäure-chloride der Formel



in welcher

213235

- 15 -

n die oben angegebene Bedeutung hat,

mit Verbindungen der Formel



(X)

in welcher

5 R^3 die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels
sowie gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungs-
mittels umgesetzt.

Bevorzugte neue Cycloalkancarbonsäure-Derivate sind solche
10 Verbindungen der Formel (Ia), in denen

R^3 für Alkoxy mit 1 bis 20, insbesondere 1 bis 10
Kohlenstoffatomen im Alkylrest, Benzyloxy, Amino,
Alkylamino mit 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2
Kohlenstoffatomen, Dialkylamino mit 1 bis 4, ins-
15 besondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen je Alkylrest
oder für den Rest



wobei $M^{\oplus}$ für ein Natrium- oder Kaliumion, ein
Magnesium- oder Calciumionenäquivalent, Ammonium,

Alkylammonium mit 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, Dialkylammonium, Trialkylammonium oder Tetraalkylammonium, jeweils mit 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen je Alkylrest steht,

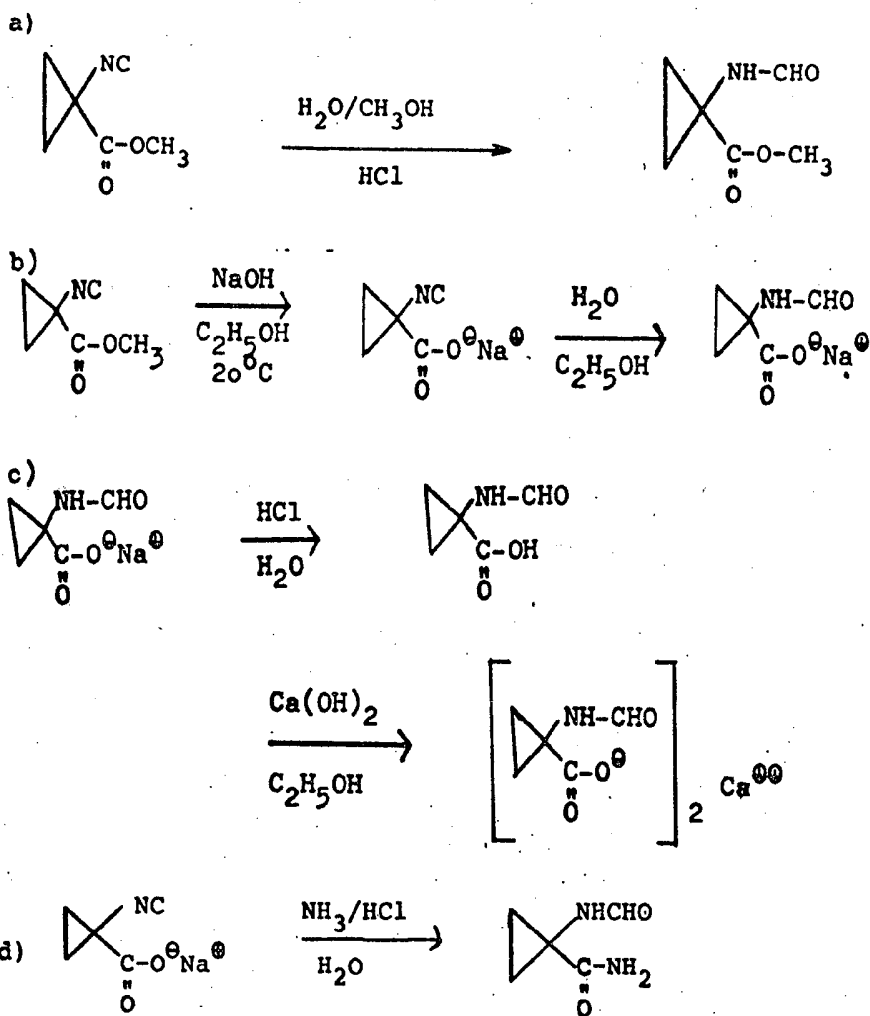
R^4 für Amino oder den Rest -NH-C-R^5 steht, worin
 O
 R^5 für Wasserstoff steht, wenn R^3 nicht für Ethoxy steht, ferner für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, jedoch nicht für Methyl, wenn R^3 für Methoxy steht, und R^5 außerdem für Phenyl steht,

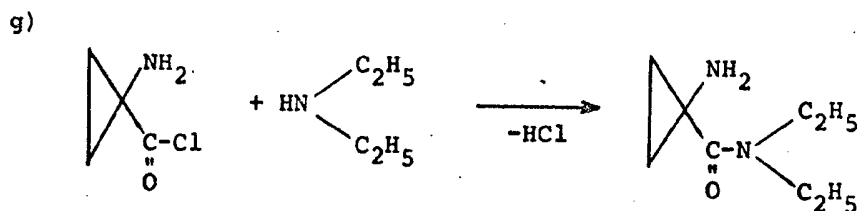
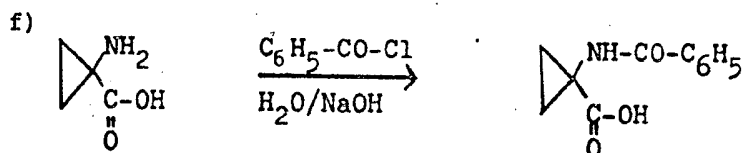
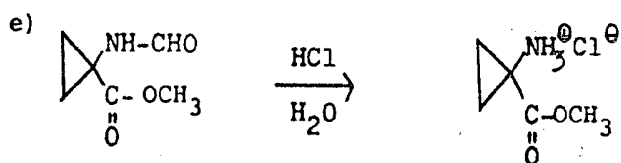
und

R^4 weiterhin für $\text{-NH}_3^+ \text{Cl}^-$ steht, sofern R^3 nicht für Ethoxy steht.

15 Verwendet man beispielsweise bei Verfahren (a) α -Isocyano-cyclopropan-carbonsäure-methylester und wässrig-alkoholische Salzsäure, bei Verfahren (b) α -Isocyano-cyclopropan-carbonsäure-methylester und Natriumhydroxid in Äthanol, bei Verfahren (c) in der ersten Stufe α -Formylamino-cyclopropan-
 20 carbonsäure-Natriumsalz und konzentrierte Salzsäure und in der zweiten Stufe eine wässrig alkoholische Calciumhydroxid-Lösung, bei Verfahren (d) α -Isocyano-cyclopropan-carbonsäure-Natriumsalz und konzentrierten Ammoniak in Kombination mit konzentrierter Salzsäure, bei Verfahren (e) α -Formyl-
 25 amino-cyclopropan-carbonsäure-methylester und verdünnte

- Salzsäure, bei Verfahren (f) α -Amino-cyclopropancarbonsäure und Benzoylchlorid und bei Verfahren (g) α -Amino-cyclopropancarbonsäure-chlorid und Diethylamin als Reaktionspartner, so können die Umsetzungen nach den 5 Verfahren (a) bis (g) durch die folgenden Formelschemata wiedergegeben werden:





Die bei den erfindungsgemäßen Verfahren (a) und (b) als Ausgangsstoffe zu verwendenden α -Isocyano-cycloalkan-carbonsäure-Derivate sind durch die Formeln (II) und (III) allgemein definiert. In der Formel (II) steht R^6 vorzugsweise für Alkoxy mit 1 bzw. mit 3 bis 20 insbesondere 3-10 Kohlenstoffatomen, Benzyloxy, Amino, Alkylamino mit 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, Dialkylamino mit 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen je Alkylrest, oder für den Rest $O^{\ominus}M^{\oplus}$, wobei $M^{\oplus}$ für ein Natrium-
 5
 10 oder

Berlin, den 5. 10. 1979

AP A 01 N/213 235

GZ 55 475 12

213235 - 19 -

Kaliumion, ein Magnesium- oder Calciumionenäquivalent, Ammonium, Alkylammonium mit 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, Dialkylammonium, Trialkylammonium oder Tetraalkylammonium mit jeweils 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen je Alkylrest steht. R^7 steht in der Formel (III) vorzugsweise für Alkyl mit 1 bis 13 Kohlenstoffatomen, insbesondere für Methyl oder Äthyl. In den Formeln (II) und (III) steht n jeweils vorzugsweise für 1 oder 2.

Die α -Isocyano-cycloalkancarbonsäure-Derivate der Formeln (II) und (III) sind bereits bekannt oder lassen sich nach im Prinzip bekannten Verfahren herstellen (vgl. DE-OS 2 063 502; Angew. Chem. 83, (1971), 357-358; Chem. Ber. 108 (1975), 1580-1592 und Liebigs Ann. Chem. 1973, 611-618).

Die bei den erfindungsgemäßen Verfahren (c) bis (g) als Reaktionskomponenten zu verwendenden Verbindungen sind durch die Formeln (V), (VI), (VII), (VIII) und (X) allgemein definiert. In der Formel (V) steht M'' vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der α -Isocyano-cycloalkancarbonsäure-Derivate der Formel (II) vorzugsweise für M genannt wurden, jedoch nicht für Natrium und Kalium. In der Formel (VI) stehen R^9 und R^{10} unabhängig voneinander vorzugsweise für Wasserstoff und Alkyl mit 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen. In der Formel (VII) steht X vorzugsweise für Chlor. In der Formel (VIII) steht R^{12} vorzugsweise für Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder für Phenyl. In der Formel (X) steht R^3 vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammen-

hang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindung der Formel (Ia) vorzugsweise für R^3 genannt wurden. - Die Verbindungen der Formeln (V), (VI), (VII), (VIII) und (X) sind bereits bekannt.

- 5 Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (f) als Ausgangsstoffe zu verwendenden α -Amino-cycloalkancarbonsäure-Derivate sind durch die Formel (Ie) allgemein definiert. In dieser Formel steht R^3 vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung
- 10 der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (Ia) vorzugsweise für R^3 genannt wurden. Die Verbindungen der Formel (Ie) lassen sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (g) herstellen.

- Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (g) als Ausgangsstoffe zu verwendenden α -Amino-cycloalkancarbonsäure-
- 15 chloride sind durch die Formel (IX) definiert. Die Verbindungen der Formel (IX) sind bislang noch nicht bekannt, sie lassen sich jedoch herstellen, indem man die entsprechenden Säuren nach üblichen Methoden, z.B. mit
- 20 Thionylchlorid, in die Säurechloride überführt. Die benötigten α -Amino-cycloalkancarbonsäuren, die den Verbindungen der Formel (IX) zugrunde liegen, sind bekannt oder lassen sich nach bekannten Methoden herstellen (vgl. J. Org. Chem. 29 (1964), 2764-2766; Synthesis 1978, 46;
- 25 J. Chem. Soc. 1960, 2119-2132 und 1962, 3977-3980).

Beim Herstellungsverfahren (a) arbeitet man im allgemeinen in wässriger Lösung, oder in einem Verdünnungsmittel, welches Wasser und ein organisches Lösungsmittel enthält, wie z.B. Alkohol, Dioxan oder Tetrahydrofuran.

- 5 Die Reaktion kann unter Säurekatalyse, beispielsweise mit Salzsäure als Katalysator durchgeführt werden. Die Reaktionstemperatur kann innerhalb eines größeren Bereichs variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0 und 100°C, bei Verwendung
10 eines Katalysators vorzugsweise bei 10 bis 40°C, sonst bevorzugt bei 60 bis 90°C.

Die Isolierung der Reaktionsprodukte erfolgt beim Verfahren (a) nach üblichen Methoden:

- Man extrahiert mit einem mit Wasser nicht mischbaren
15 Lösungsmittel, z.B. mit Methylenchlorid, trocknet die organische Phase, filtriert und destilliert das Lösungsmittel im Vakuum ab. Die zurückbleibenden Rohprodukte können durch Destillation oder gegebenenfalls durch Umkristallisation gereinigt werden.

- 20 Verfahren (b) wird im allgemeinen unter Verwendung eines oder mehrerer organischer Lösungsmittel durchgeführt. Als solche kommen insbesondere in Betracht: Äther wie Diäthyläther, Dibutyläther, Tetrahydrofuran und Dioxan, Ketone wie Aceton, Methyläthylketon, Methyl-
25 isopropylketon und Methylisobutylketon, Nitrile wie Acetonitril und Propionitril und Alkohole wie Methanol, Äthanol und Propanol. Die Umsetzung wird im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 0 und 100°C, im ersten Reak-

tionsschritt vorzugsweise bei 5 bis 25°C, in der zweiten Stufe vorzugsweise bei 25 bis 90°C durchgeführt.

Das Verfahren kann in zwei isolierten Reaktionsschritten oder als ein "Ein-Topf-Verfahren" durchgeführt werden.

- 5 Im allgemeinen wird das als Ausgangsstoff einzusetzende α -Isocyano-cycloalkancarbon-säure-derivat in einem der angegebenen Lösungsmittel dispergiert und mit alkoholischer Alkalihydroxidlösung, welche 1 bis 1,2 Mol Hydroxid je Mol Carbonsäurederivat enthält, versetzt.
- 10 Die zunächst entstehenden α -Isocyano-cycloalkancarbon-säure-salze kristallisieren im allgemeinen bei längerem Rühren aus und können durch Absaugen isoliert werden. Die weitere Umwandlung dieser Intermediate erfolgt im allgemeinen durch Kochen mit wässrigem Alkohol, welcher
- 15 1 bis 1,2 Mol Wasser je Mol α -Isocyano-cycloalkancarbon-säure-salz enthält. Die Aufarbeitung erfolgt beispielsweise durch Versetzen der abgekühlten Reaktionsmischung mit Äther und Absaugen des dabei auskristallisierten α -Formylamino-cycloalkancarbon-säure-salzes.
- 20 Zur Durchführung von Verfahren (c) werden im allgemeinen die einzusetzenden α -Formylamino-cycloalkancarbon-säure-salze in Wasser gelöst und mit der äquimolaren Mengen konzentrierter Salzsäure versetzt. Die Umsetzung wird bei Temperaturen zwischen 0 und 30°C
- 25 durchgeführt. Die Produkte, welche nach längerem Stehen der Reaktionsgemische auskristallisieren, können durch Absaugen isoliert werden. -Bei der Durchführung der zweiten Stufe des Verfahrens (c) werden im allge-

meinen Alkohole, insbesondere Methanol und Äthanol, als Lösungsmittel verwendet. Auf 1 Mol α -Formylamino-cycloalkancarbonsäure setzt man 1 Mol einer Base der Formel (V) ein. Die Umsetzung erfolgt bei Temperaturen zwischen 10
5 und 40°C. Nach kurzem Rühren der Reaktionsmischung wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit Äther verrieben, abgesaugt und getrocknet.

Zur Durchführung von Verfahren (d) werden im allgemeinen bis zu 3 Mol Ammoniak oder Amin der Formel (VI) und 1 Mol
10 Salzsäure je Mol α -Isocyano-cycloalkancarbonsäure-derivat eingesetzt. Die Umsetzung wird im allgemeinen unter Verwendung von Wasser als Lösungsmittel bei Temperaturen zwischen 0 und 40°C durchgeführt. Nach mehrstündigem Rühren des Reaktionsgemisches werden flüchtige
15 Komponenten und Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Das zurückbleibende Rohprodukt arbeitet man nach üblichen Methoden auf, z.B. durch Extraktion mit Methylenchlorid, Trocknen, Filtration und Einengen des Filtrats.

Verfahren (e) wird gewöhnlich unter Verwendung von wässriger
20 Salzsäure als Reaktionsmedium durchgeführt. Im allgemeinen werden darin die als Ausgangsstoffe einzusetzenden α -Formylamino-cycloalkancarbonsäure-derivate einige Tage bei Raumtemperatur gerührt oder mehrere Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Dann wird im Vakuum zur Trockne eingedampft
25 und die zurückbleibenden kristallinen Produkte werden über Phosphorpentoxid im Exsikkator getrocknet.

Bei Verfahren (f) wird im allgemeinen Wasser als Lösungsmittel verwendet. Auf 1 Mol α -Amino-cycloalkancarbonsäure-derivat werden 1 bis 1,2 Mol Acylierungsmittel und 2 bis 2,5 Mol Säureakzeptor eingesetzt.

- 5 Als Acylierungsmittel werden vorzugsweise verwendet: Acetanhydrid, Acetylchlorid, Propionsäureanhydrid, Propionylchlorid und Benzoylchlorid.
- Als Säureakzeptoren werden vorzugsweise verwendet: Alkalihydroxide wie Natrium- und Kaliumhydroxid oder
- 10 Alkalicarbonat und -hydrogencarbonat wie Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat.

- Die Umsetzung nach Verfahren (f) wird bei Temperaturen zwischen 10 und 40°C durchgeführt. Nach kurzem Rühren der Reaktionsmischung wird mit einer starken Säure, wie
- 15 z.B. Salzsäure, pH 1 eingestellt. Die dabei kristallin anfallenden Produkte können durch Absaugen isoliert und durch Umkristallisation gereinigt werden.

- Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (g) kommen als Verdünnungsmittel Wasser und inerte organische Lösungsmittel
- 20 in Betracht. In vielen Fällen kann jedoch auch im Überschuß eingesetzte Komponente (X) als Verdünnungsmittel fungieren.

- Als Säurebindemittel kommen bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (g) alle üblichen Säureakzeptoren in Betracht. Zweck-
- 25 mäßigerweise fungiert die im Überschuß eingesetzte Reaktionskomponente der Formel (X) jedoch als Säurebindemittel.

Die Reaktionstemperaturen können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 40 °C, vorzugsweise zwischen 10 °C und 25 °C.

- 5 Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (g) setzt man auf 1 Mol an α -Amino-cycloalkancarbonsäurechlorid der Formel (IX) etwa 1 bis 2 Mol einer Verbindung der Formel (X) sowie gegebenenfalls 1 Mol Säurebindemittel ein. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

213235

- 26 -

Die erfindungsgemäß verwendbaren Wirkstoffe greifen in den Metabolismus der Pflanzen ein und können deshalb als Wachstumsregulatoren eingesetzt werden.

Für die Wirkungsweise von Pflanzenwachstumsregulatoren gilt
5 nach der bisherigen Erfahrung, daß ein Wirkstoff eine oder auch mehrere verschiedenartige Wirkungen auf Pflanzen ausüben kann. Die Wirkungen der Stoffe hängen im wesentlichen ab von dem Zeitpunkt der Anwendung, bezogen auf das Entwicklungsstadium des Samens oder der Pflanze sowie von den auf die Pflanzen oder ihre
10 Umgebung ausgebrachten Wirkstoffmengen und von der Art der Applikation. In jedem Fall sollen Wachstumsregulatoren die Kulturpflanzen in gewünschter Weise positiv beeinflussen.

Pflanzenwuchsregulierende Stoffe können zum Beispiel zur Hemmung des vegetativen Pflanzenwachstums eingesetzt werden. Eine der-
15 artige Wuchshemmung ist unter anderem bei Gräsern von wirtschaftlichem Interesse, denn durch eine Dämpfung des Graswachstums kann z.B. die Häufigkeit der Grasschnitte in Ziergärten, Park- und Sportanlagen oder an Straßenrändern reduziert werden. Von Bedeutung ist auch die Hemmung des Wuchses von krautigen und
20 holzigen Pflanzen an Straßenrändern und in der Nähe von Überlandleitungen oder ganz allgemein in Bereichen, in denen ein starker Bewuchs unerwünscht ist.

Wichtig ist auch die Anwendung von Wachstumsregulatoren zur Hemmung des Längenwachstums bei Getreide, denn durch eine Halm-
25 verkürzung wird die Gefahr des Umknickens ("Lagerns") der Pflanzen vor der Ernte verringert oder vollkommen beseitigt. Außerdem können Wachstumsregulatoren bei Getreide eine Halmverstärkung hervorrufen, die ebenfalls dem Lagern entgegenwirkt.

Eine Hemmung des vegetativen Wachstums erlaubt bei vielen
30 Kulturpflanzen eine dichtere Anpflanzung der Kultur, so daß Mehrerertrag bezogen auf die Bodenfläche erzielt werden kann.

Ein weiterer Mechanismus der Ertragssteigerung mit Wuchshemmern beruht darauf, daß die Nährstoffe in stärkerem Maße der Blüten- und Fruchtbildung zugute kommen, während das vegetative Wachstum eingeschränkt wird.

- 5 Mit Wachstumsregulatoren läßt sich häufig auch eine Förderung des vegetativen Wachstums erzielen. Dies ist von großem Nutzen, wenn die vegetativen Pflanzenteile geerntet werden. Eine Förderung des vegetativen Wachstums kann aber auch gleichzeitig zu einer Förderung des generativen Wachstums führen, so daß z.B.
10 mehr oder größere Früchte zur Ausbildung kommen.

Ertragssteigerungen können in manchen Fällen auch durch einen Eingriff in den pflanzlichen Stoffwechsel erreicht werden, ohne daß sich Änderungen des vegetativen Wachstums bemerkbar machen. Wachstumsregulatoren können ferner eine Veränderung der Zusammen-
15 setzung der Pflanzen bewirken, um so eine bessere Qualität der Ernteprodukte herbeizuführen. So ist es beispielsweise möglich, den Gehalt an Zucker in Zuckerrüben, Zuckerrohr, Ananas sowie Zitrusfrüchten zu erhöhen oder den Proteingehalt in Soja oder Getreide zu steigern.

- 20 Unter dem Einfluß von Wachstumsregulatoren kann es zur Ausbildung parthenokarper Früchte kommen. Ferner kann das Geschlecht der Blüten beeinflusst werden.

Mit Wachstumsregulatoren läßt sich auch die Produktion oder der Abfluß von sekundären Pflanzenstoffen positiv beeinflussen. Als
25 Beispiel sei die Stimulierung des Latexflusses bei Gummibäumen genannt.

- Während des Wachstums der Pflanze kann durch Einsatz von Wachstumsregulatoren auch die seitliche Verzweigung durch eine chemische Brechung der Apikaldominanz vermehrt werden. Daran besteht
30 z.B. Interesse bei der Stecklingsvermehrung von Pflanzen. Es ist jedoch auch möglich, das Wachstum der Seitentriebe zu hemmen,

213 235

- 28 -

z.B. um bei Tabakpflanzen nach der Dekapitierung die Ausbildung von Seitentrieben zu verhindern und damit das Blattwachstum zu fördern.

Unter dem Einfluß von Wachstumsregulatoren kann der Blattbestand von Pflanzen so gesteuert werden, daß ein Entblättern der Pflanzen zu einem gewünschten Zeitpunkt erreicht wird. Eine derartige Entlaubung ist von Interesse, um eine mechanische Beerntung, z.B. bei Wein oder Baumwolle, zu erleichtern oder um die Transpiration zu einem Zeitpunkt herabzusetzen, an dem die Pflanze verpflanzt werden soll.

Durch Einsatz von Wachstumsregulatoren läßt sich der vorzeitige Fruchtfall verhindern. Es ist jedoch auch möglich, den Fruchtfall, - zum Beispiel bei Obst -, im Sinne einer chemischen Ausdünnung bis zu einem bestimmten Ausmaß zu fördern. Wachstumsregulatoren können auch dazu dienen, um bei Kulturpflanzen zum Zeitpunkt der Ernte die zum Ablösen der Früchte erforderliche Kraft zu vermindern, so daß eine mechanische Beerntung der Pflanzen ermöglicht beziehungsweise eine manuelle Beerntung erleichtert wird.

Mit Wachstumsregulatoren läßt sich ferner eine Beschleunigung oder auch eine Verzögerung der Reife des Erntegutes vor oder nach der Ernte erreichen. Dieses ist von besonderem Vorteil, weil sich dadurch eine optimale Anpassung an die Bedürfnisse des Marktes herbeiführen läßt. Weiterhin können Wachstumsregulatoren in manchen Fällen die Fruchtausfärbung verbessern. Darüberhinaus kann mit Hilfe von Wachstumsregulatoren auch eine zeitliche Konzentrierung der Reife erzielt werden. Damit werden die Voraussetzungen dafür geschaffen, daß z.B. bei Tabak, Tomaten oder Kaffee, eine vollständige mechanische oder manuelle Beerntung in nur einem Arbeitsgang vorgenommen werden kann.

Durch Anwendung von Wachstumsregulatoren kann auch die Samen- oder Knospenruhe der Pflanzen, also die endogene Jahresrhythmik, beeinflusst werden, so daß die Pflanzen, wie z.B. Ananas oder Zierpflanzen in Gärtnereien, zu einem Zeitpunkt keimen, austreiben oder blühen, an dem sie normalerweise hierzu keine Bereitschaft zeigen.

Mit Wachstumsregulatoren kann auch erreicht werden, daß der Austrieb von Knospen oder die Keimung von Samen verzögert wird, z.B. um in frostgefährdeten Gebieten eine Schädigung durch Spätfröste zu vermeiden.

Wachstumsregulatoren können auch eine Halophilie bei Kulturpflanzen erzeugen. Damit werden die Voraussetzungen dafür geschaffen, daß eine Kultivierung von Pflanzen auf salzhaltigen Böden durchgeführt werden kann.

15 Mit Wachstumsregulatoren kann auch eine Frost- und Trockenresistenz bei Pflanzen induziert werden.

- Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Schäume, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Aerosole, Suspensions-Emulsionskonzentrate, Saatgutpuder, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe und Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.
- 5
- 10 Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln,
- 15 also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage:
- 20 Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chloräthylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol
- 25 oder Glycol sowie deren Äther und Ester, Ketone, wie Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark-polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssig-
- 30 keiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgas, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff

213 235

- 31 -

- und Kohlendioxid; als feste Trägerstoffe kommen in Frage:
z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum,
Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde
und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kiesel-
5 säure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe
für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktio-
nierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims,
Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus an-
organischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus
10 organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Mais-
kolben und Tabakstengel; als Emulgier- und/oder schaum-
zeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und
anionische Emulgatoren, wie Polyoxyäthylen-Fettsäure-
Ester, Polyoxyäthylen-Fettalkohol-Äther, z.B. Alkylaryl-
15 polyglykol-äther, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Aryl-
sulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel
kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methyl-
cellulose.

- Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxy-
20 methylcellulose, natürliche und synthetische pulverige,
körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie
Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat.

- Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisen-
oxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe,
25 wie Alizarin-, Azol-Metallphthalocyaninfarbstoffe und
Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer,
Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

- Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1
und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen
30 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in den Formulierungen in Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen vorliegen, wie Fungizide, Insektizide; Akarizide und Herbizide, sowie in Mischungen mit Düngemitteln und anderen Wachstumsregulatoren.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder der daraus bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, emulgierbare Konzentrate, Emulsionen, Schäume, Suspensionen, Spritzpulver, Pasten, lösliche Pulver, Stäubemittel und Granulate, angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Verspritzen, Versprühen, Verstreuen, Verstäuben, Verschäumen, Begasen usw. Es ist ferner möglich, die Wirkstoffe nach dem Ultra-Low-Volume-Verfahren auszubringen, Pflanzen oder Pflanzenteile mit der Wirkstoffzubereitung oder dem Wirkstoff selbst zu bestreichen oder die Wirkstoffzubereitung oder den Wirkstoff selbst in den Boden zu injizieren. Es kann auch das Saatgut der Pflanze behandelt werden.

Die Wirkstoffkonzentrationen können in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen verwendet man pro Hektar Bodenfläche 0,01 bis 50 kg, bevorzugt 0,05 bis 10 kg an Wirkstoff.

Für die Anwendungszeit gilt, daß die Anwendung der Wachstumsregulatoren in einem bevorzugten Zeitraum vorgenommen wird, dessen genaue Abgrenzung sich nach dem klimatischen und vegetativen Gegebenheiten richtet.

Berlin, den 5. 10. 1979

AP A 01 N/213 235

GZ 55 475 12

213235

- 33 -

Ausführungsbeispiel

In den nachfolgenden Beispielen wird die Aktivität der erfindungsgemäßen Stoffe als Wachstumsregulatoren dargestellt, ohne damit die Möglichkeit weiterer Anwendungen als Wachstumsregulatoren auszuschließen.

Beispiel AHemmung des Seitentriebwachstums bei Tabak

Lösungsmittel: 30 Gewichtsteile Dimethylformamid
1 Gewichtsteil Polyoxyäthylensorbitan-
5 Monolaurat

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und füllt mit Wasser auf die gewünschte Konzentration auf.

- 10 Tabakpflanzen werden im Gewächshaus bis zur Entfaltung des 7. Laubblattes angezogen. In diesem Stadium wird die apikale Vegetationsspitze der Pflanzen entfernt und die Pflanzen werden bis zum Abtropfen mit den Wirkstoffzubereitungen besprüht. Nach 3 Wochen werden die
- 15 Seitentriebe der Pflanzen herausgebrochen und gewogen. Das Gewicht der Seitentriebe der behandelten Pflanzen wird mit dem der Kontrollpflanzen verglichen. 100 % Hemmung bedeutet das Fehlen von Seitentrieben und 0 % ein Wachstum der Seitentriebe entsprechend dem der
- 20 Kontrollpflanzen.

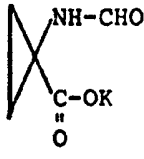
Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen und Resultate gehen aus der nachfolgenden Tabelle hervor.

213235

- 35 -

Tabelle A

Hemmung des Seitentriebwachstums bei Tabak

Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration in %	Wuchshemmung in %
- (Kontrolle)	-	0
"Off-Shoot-T" (R) (bekannt)	0,2	20
 (2)	0,2	64

213235

- 36 -

Beispiel B

Wuchshemmung bei Gerste

Lösungsmittel: 30 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Polyoxyäthylen-Sorbitan-
Monolaurat

5

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und füllt mit Wasser auf die gewünschte Konzentration auf.

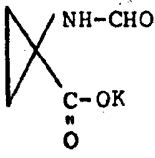
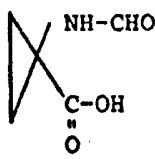
- 10 Gerstepflanzen werden im Gewächshaus bis zum 2-Blatt-Stadium angezogen. In diesem Stadium werden die Pflanzen tropfnaß mit den Wirkstoffzubereitungen besprüht. Nach 3 Wochen wird bei allen Pflanzen der Zuwachs gemessen und die Wuchshemmung in % des Zuwachses der Kontroll-
- 15 pflanzen berechnet. Es bedeuten 100 % den Stillstand des Wachstums und 0 % ein Wachstum entsprechend dem der Kontrollpflanzen.

Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen und Resultate gehen aus der nachfolgenden Tabelle hervor.

213235

- 37 -

Tabelle BWuchshemmung bei Gerste

Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration in %	Wuchshemmung in %
(Kontrolle)	-	0
 (2)	0,05	25
 (3)	0,05	30

213235

- 38 -

Beispiel C

Wuchshemmung bei Weizen

Lösungsmittel: 30 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Polyoxyäthylen-Sorbitan-
5 Monolaurat

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und füllt mit Wasser auf die gewünschte Konzentration auf.

- 10 Weizenpflanzen werden im Gewächshaus bis zum 2-Blatt-Stadium angezogen. In diesem Stadium werden die Pflanzen tropfnaß mit den Wirkstoffzubereitungen besprüht. Nach 3 Wochen wird bei allen Pflanzen der Zuwachs gemessen und die Wuchshemmung in % des Zuwachses der Kontrollpflanzen berechnet. Es bedeuten 100 % den Stillstand
15 des Wachstums und 0 % ein Wachstum entsprechend dem der Kontrollpflanzen.

Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen und Resultate gehen aus der nachfolgenden Tabelle hervor.

213235

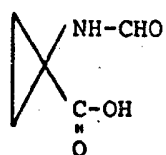
- 39 -

Tabelle C

Wuchshemmung bei Weizen

Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration in %	Wuchshemmung in %
-----------	--------------------------------	----------------------

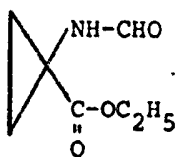
- (Kontrolle)	-	0
------------------	---	---



0,05

45

(3)



0,05

30

(11)

Beispiel DWuchshemmung bei Sojabohnen

Lösungsmittel: 30 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Polyoxyäthylen-Sorbitan-
Monolaurat

5

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und füllt mit Wasser auf die gewünschte Konzentration auf.

- 10 Sojabohnenpflanzen werden im Gewächshaus bis zur vollen Entfaltung des ersten Folgeblattes angezogen. In diesem Stadium werden die Pflanzen tropfnaß mit den Wirkstoffzubereitungen besprüht. Nach 3 Wochen wird bei allen Pflanzen der Zuwachs gemessen und die Wuchshemmung in
- 15 % des Zuwachses der Kontrollpflanzen berechnet. Es bedeuten 10 % den Stillstand des Wachstums und 0 % ein Wachstum entsprechend dem der Kontrollpflanzen.

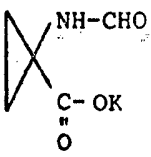
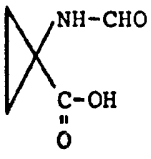
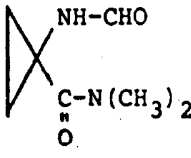
Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen und Resultate gehen aus der nachfolgenden Tabelle hervor.

213235

- 41 -

Tabelle D

Wuchshemmung bei Sojabohnen

Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration in %	Wuchshemmung in %
- (Kontrolle)	-	0
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^{\oplus}(\text{CH}_3)_3 \text{ Cl}$ (bekannt)	0,05	0
 (2)	0,05	85
 (3)	0,05	75 +
 (4)	0,05	25

+) Pflanzen zeigen eine dunkelgrüne Färbung

Beispiel E

Reifebeschleunigung bei Tomaten

Lösungsmittel: 30 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Polyoxyäthylensorbitan-
Monolaurat

5

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und füllt mit Wasser auf die gewünschte Konzentration auf.

- 10 Tomaten werden im Gewächshaus in üblicher Weise angezogen, bis etwa 30 % der Früchte reif sind. In diesem Stadium werden die Pflanzen bis zum Abtropfen mit den Wirkstoffzubereitungen besprüht. Nach verschiedenen Zeitintervallen wird die Anzahl der reifen Früchte bei den einzelnen Ver-
- 15 suchsgliedern ermittelt und in Prozent der Gesamtzahl der Früchte des betreffenden Versuchsgliedes berechnet. Somit bedeutet 100 %, daß alle Früchte reif sind.

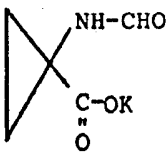
Aus der nachfolgenden Tabelle gehen die Resultate dieses Versuches hervor.

213235

- 43 -

Tabelle E

Reifebeschleunigung bei Tomaten

Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration in %	Reife Früchte in % nach		
		2 Tagen	4 Tagen	7 Tagen
- (Kontrolle)	-	37	40	44
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\text{P}}}\text{-}\overset{\text{OH}}{\text{OH}}$	0,1	46	57	79
(bekannt)				
	0,1	53	65	86
(2)				

213235

- 44 -

Beispiel E

Stimulation der Äthylenbiosynthese

Lösungsmittel: 30 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Polyoxyäthylen-Sorbitan-
Monolaurat

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und füllt mit Wasser auf die gewünschte Konzentration auf.

- 10 Aus Sojabohnenblättern werden Blattstücke gleicher Größe gestanzt. In Petrischalen, die mit 10 ml der Wirkstoffzubereitungen bzw. entsprechender Kontroll-lösungen ohne Wirkstoffe gefüllt sind, wird jeweils eine konstante Zahl Blattstücke 1 Stunde lang inkubiert. Anschließend
15 werden die Blattstücke zusammen mit 1 ml der jeweiligen Wirkstoffzubereitung bzw. Kontrolllösung in luftdicht abgeschlossene Gefäße gegeben. Nach 24 Stunden wird das Äthylen, das sich in den Gefäßen angesammelt hat, mit üblichen Nachweismethoden bestimmt. Die Äthylenent-
20 wicklung der mit Wirkstoffzubereitung behandelten Blattstücke wird mit der Äthylenentwicklung der Kontrollen verglichen.

In der nachfolgenden Tabelle bedeuten:

- 25 0 keine Wirkung
 + schwache Stimulation der Äthylenbiosynthese
 ++ mittlere Stimulation der Äthylenbiosynthese
 +++ starke Stimulation der Äthylenbiosynthese

Dieser Test ist in besonderem Maße geeignet, die wachstumsregulierenden Eigenschaften der erfindungsgemäßen Verbindungen zu verdeutlichen.

- Das Pflanzenhormon Äthylen greift in zahlreiche Prozesse bei der Entwicklung der Pflanzen ein. Eine Erhöhung der Äthylenbiosynthese, wie sie mit den erfindungsgemäßen Substanzen erzielt werden kann, erlaubt es, diese Prozesse zu steuern. Als Beispiele, für die ein besonderes kommerzielles Interesse besteht, seien hier genannt: Ffruchtablösung, Reifebeschleunigung von Früchten und Blättern, Blühinduktion, Samenkeimung, Fruchtausdünnung, Stimulation des Latexflusses z.B. bei Hevea, Geschlechtsbeeinflussung und Wuchshemmung z.B. auch um das Lagern von Getreide zu verhindern.
- 15 Die Wirkstoffe und die Resultate gehen aus der nachfolgenden Tabelle hervor.

213235

- 46 -

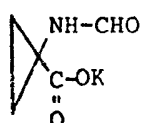
Tabelle F

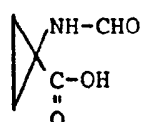
Stimulation der Äthylenbiosynthese

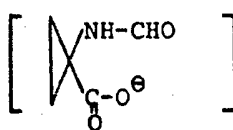
Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration in %	Wirkung
-----------	-----------------------------	---------

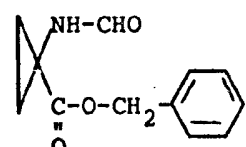
- (Kontrolle)	-	0
------------------	---	---

$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{ Cl}^-$ (bekannt)	0,001	0
---	-------	---

 (2)	0,001	++
--	-------	----

 (3)	0,001	+++
--	-------	-----

 (5)	Ca^{2+} 0,001	+
--	---------------------------	---

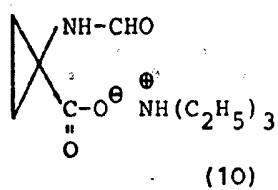
 (8)	0,001	+
--	-------	---

213235

- 47 -

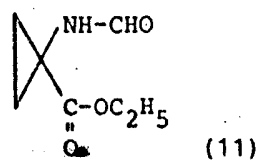
Tabelle F (Fortsetzung)

Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration in %	Wirkung
-----------	-----------------------------	---------



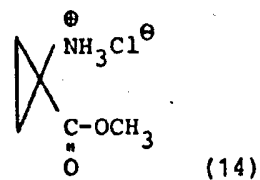
0,001

++



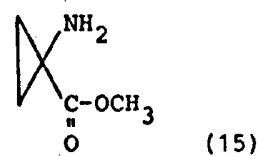
0,001

+



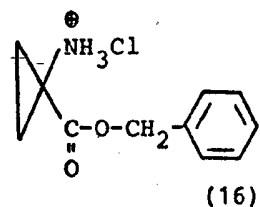
0,001

+++



0,001

+++



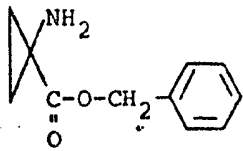
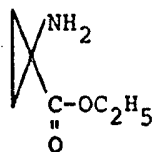
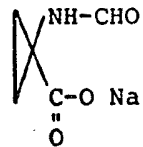
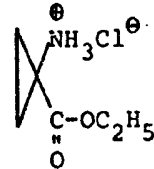
0,001

+++

213235

- 48 -

Tabelle F (Fortsetzung)

Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration in %	Wirkung
 (17)	0,001	+++
 (21)	0,001	+++
 (26)	0,001	++
 (20)	0,001	+++

213235

- 49 -

Tabelle F (Fortsetzung)

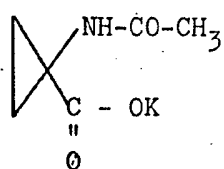
Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration in %	Wirkung
$\begin{array}{c} \text{NH-CHO} \\ \diagdown \\ \text{C-O-(CH}_2\text{)}_7\text{-CH}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ (24)	0,001	+++
$\begin{array}{c} \text{NH}_3^+ \text{ Cl}^- \\ \diagdown \\ \text{C-OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ (6)	0,001	+++
$\begin{array}{c} \text{NH-CO-C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{C-OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ (7)	0,001	++
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{C-ONa} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ (18)	0,001	+++
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{C-OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ (19)	0,001	+++

213235

- 50 -

Tabelle F (Fortsetzung)

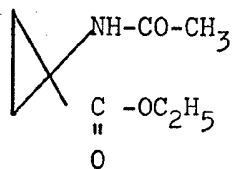
Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration in %	Wirkung
-----------	-----------------------------	---------



(22)

0,001

+++



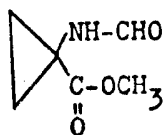
(23)

0,001

+++

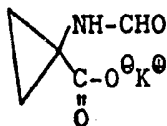
213235

- 51 -

HerstellungsbeispieleBeispiel 1:

- 5 Zu 40 ml Wasser werden bei 20°C nacheinander 0,3 ml konzentrierte Salzsäure und eine Lösung von 5 g (0,04 Mol) L-Isocyano-cyclopropanecarbonsäure-methylester in 10 ml Methanol gegeben. Die Reaktionsmischung wird 6 Stunden gerührt. Dann extrahiert man zweimal mit je 50 ml Methylenchlorid, trocknet die organische Phase über Magnesiumsulfat, filtriert und destilliert das Lösungsmittel im Vakuum ab. Als Rückstand verbleiben in Form einer farblosen Flüssigkeit 4 g (70% der Theorie) L-Formylamino-cyclopropanecarbonsäure-methylester.

10 Brechungsindex: $n_D^{20} = 1,4730$.

15 Beispiel 2:

Eine Lösung von 7 g (0,05 Mol) L-Isocyano-cyclopropanecarbonsäure-äthylester in 100 ml Äther wird bei 5°C tropfenweise mit einer Lösung von 3,1 g (0,55 Mol) Kaliumhydroxid in 50 ml Äthanol versetzt. Die Mischung

wird 12 Stunden bei 20°C gerührt. Nach Absaugen und Waschen mit Äther erhält man als weißes Pulver 6,4 g (86 % der Theorie) α -Isocyano-cyclopropancarbonsäure-Kaliumsalz.

5 Schmelzpunkt: 225°C.

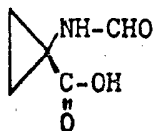
Eine Suspension von 9 g (0,06 Mol) α -Isocyano-cyclopropan-carbonsäure-Kaliumsalz in 50 ml Äthanol wird mit 1,18 g (0,066 Mol) Wasser versetzt. Die Mischung wird 12 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und nach dem Abkühlen bei 20°C mit 50 ml Äther ver-

10

setzt. Nach Absaugen erhält man

7 g (70 % der Theorie) α -Formylamino-cyclopropancarbonsäure-Kaliumsalz in Form weißer Kristalle. Schmelzpunkt: 186°C

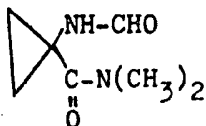
15 Beispiel 3:



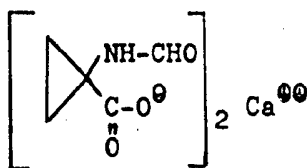
8,36 g (0,05 Mol) α -Formylamino-cyclopropancarbonsäure-Kaliumsalz werden in 20 ml Wasser gelöst und bei 0°C mit 5 g (0,05 Mol) konzentrierter Salzsäure versetzt. Die Mischung wird über Nacht bei 5°C stehen gelassen.

20 - Nach Absaugen und Trocknen erhält man in Form farb-
loser Kristalle 5,2 g (80 % der Theorie) α -Formyl-
amino-cyclopropancarbonsäure.

Schmelzpunkt: 189°C.

Beispiel 4:

- Zu einer Lösung von 6,7 g (0,15 Mol) Dimethylamin in 50 ml Wasser gibt man bei 20°C unter Rühren 7,46 g (0,05 Mol) α -Isocyano-cyclopropanecarbonsäure-Kaliumsalz. Nach Abkühlen auf 5°C wird die Reaktionsmischung mit 5 g (0,05 Mol) konzentrierter Salzsäure versetzt und im verschlossenen Reaktionsgefäß 12 Stunden bei 20°C stehen gelassen. Bei einer Badtemperatur von 60°C werden die flüchtigen Komponenten im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Aus dem Rückstand wird das Produkt mit Methylenchlorid extrahiert; die Lösung wird mit Magnesiumsulfat getrocknet und nach Filtration wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Es verbleiben 5,5 g (70 % der Theorie) α -Formylamino-cyclopropanecarbonsäure-N,N-dimethylamid in Form einer hellgelben Flüssigkeit. Brechungsindex: $n_D^{20} = 1,4350$.

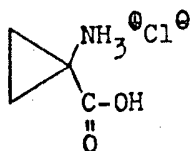
Beispiel 5:

- Eine Mischung aus 2,5 g (0,02 Mol) α -Formylamino-cyclopropanecarbonsäure und 40 ml Äthanol wird unter Rühren bei 25°C mit 0,74 g (0,01 Mol) Calciumhydroxid versetzt und man läßt anschließend 12 Stunden bei Raum-

temperatur nachrühren. Die Lösung wird anschließend im Vakuum eingedampft und der Rückstand mit Äther verrieben. Nach Absaugen und Trocknen erhält man in Form eines weißen Pulvers 2,6 g (97% der Theorie)

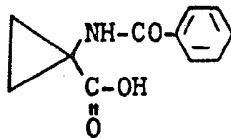
- 5 $\mathcal{L}$ -Formylamino-cyclopropan-carbonsäure-Calciumsalz.
Schmelzpunkt: 290°C.

Beispiel 6:



- 10 Eine Mischung aus 19,4 g (0,15 Mol) $\mathcal{L}$ -Formylamino-cyclopropan-carbonsäure und 200 ml 18%iger Salzsäure wird 3 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Anschließend wird im Vakuum zur Trockne eingedampft und der zurückbleibende Feststoff über Phosphorpentoxid im Vakuumexsikkator getrocknet.
Ausbeute: 18 g (92 % der Theorie) $\mathcal{L}$ -Amino-cyclopropan-carbonsäure-hydrochlorid.
15 Schmelzpunkt: 232°C.

Beispiel 7:



Eine Mischung aus 2 g (0,02 Mol) $\mathcal{L}$ -Amino-cyclopropan-carbonsäure, 25 ml Wasser und 2,55 g (0,044

213235

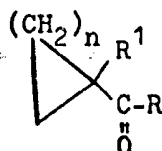
- 55 -

Mol) Kaliumhydroxid wird unter Rühren bei 20°C mit 3,1 g (0,022 Mol) Benzoylchlorid versetzt. Nach 30minütigem Rühren wird mit konzentrierter Salzsäure auf pH 1 angesäuert und abgesaugt. Zur Reinigung wird das Produkt mit 30 ml Wasser ausgekocht.

Ausbeute: 2,1 g (51 % der Theorie) *L*-Benzoylamino-cyclopropancarbonsäure.

Schmelzpunkt 209°C.

Analog einem der Beispiele 1 bis 7 können die in der nachstehenden Tabelle aufgeführten Verbindungen der Formel I



(I)

hergestellt werden:

Bei- spiel Nr.	n	R	R ¹	Ausbeute (% der Theorie)	Brechungs- index n_D^{20} ; Schmelzpunkt (°C); bzw. Siedepunkt (°C/mbar)
8	1	$OCH_2-C_6H_5$	NHCHO	74	1,5079
9	2	$O^{\ominus}K^{\oplus}$	NHCHO	31	100 (Z)
10	1	$O^{\ominus}HN(C_2H_5)_3^{\oplus}$	NHCHO	85	1,4461

213235

- 56 -

Bei- spiel Nr.	n	R	R ¹	Ausbeute (% der Theorie)	Brechungs- index n_D^{20} ; Schmelzpunkt (°C); bzw. Siedepunkt (°C/mbar)
11	1	OC ₂ H ₅	NHCHO	71	110/0,1
12	1	NH ₂	NHCHO	70	145
13	2	OC ₂ H ₅	NHCHO	24	65/4
14	1	OCH ₃	NH ₃ ⁺ Cl ⁻	81	180
15	1	OCH ₃	NH ₂	77	1,4491
16	1	OCH ₂ - 	NH ₃ ⁺ Cl ⁻	51	92
17	1	OCH ₂ - 	NH ₂	86	1,4849
18	1	O ⁻ Na ⁺	NH ₂	97	216
19	1	OH	NH ₂	75	220
20	1	OC ₂ H ₅	NH ₃ ⁺ Cl ⁻	83	108
21	1	OC ₂ H ₅	NH ₂	75	1,4440
22	1	O ⁻ K ⁺	NHCOCH ₃	82	246
23	1	OC ₂ H ₅	NHCOCH ₃	90	76
24	1	O(CH ₂) ₇ CH ₃	NHCHO	95	1,4321
25	1	O(CH ₂) ₇ CH ₃	NH ₃ ⁺ Cl ⁻	91	1,4429
26	1	O ⁻ Na ⁺	NHCHO	90	221
27	1	OC ₄ H ₉ -tert.	NH ₃ ⁺ Cl ⁻	73	108

Berlin, den 5. 10. 1979

AP A 01 N/213 235

GZ 55 475 12

213235

- 57 -

Erfindungsanspruch

1. Mittel zur Regulierung des Pflanzenwachstums, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem Cycloalkancarbonsäure-Derivat der Formel



in welcher

R für Hydroxy, Alkoxy, Aralkoxy, Amino, Alkylamino, Di-alkylamino oder für den Rest



steht, wobei $\text{M}^\oplus$ für ein Alkali- oder Erdalkalimetall-ionenäquivalent oder für ein Ammonium-, Alkylammonium-, Dialkylammonium-, Trialkylammonium- oder Tetraalkylammoniumion steht,

R^1 für Amino, oder für den Rest $-\text{NH}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{R}^2$ steht,

worin R^2 für Wasserstoff, Alkyl oder Aryl steht, und R^1 ferner für den Rest $-\text{NH}_3^\oplus \text{X}^\ominus$ steht, wobei $\text{X}^\ominus$ für Chlorid, Bromid oder Jodid steht, und

n für 1 bis 5 steht,

neben Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln.

2. Verwendung von Cycloalkancarbonsäure-Derivaten gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß sie zur Regulierung des Pflanzenwachstums eingesetzt werden.
3. Verfahren zur Herstellung von pflanzenwachstumsregulierenden Mitteln, gekennzeichnet dadurch, daß man Cycloalkancarbonsäure-Derivate gemäß Punkt 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.