



СОЮЗ СОВЕТСКИХ  
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ  
РЕСПУБЛИК

ДЛЯ СЛУЖЕБНОГО ПОЛЬЗОВАНИЯ ЭКЗ №

(19) SU (11) 1644466

000005  
A1

(51) 5 C 07 C 229/30, A 01 N 33/08

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ  
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ  
ПРИ ГНТ СССР

## ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ И АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 4766770/04

(22) 20.10.89

(71) Днепропетровский химико-технологический институт и Институт химической физики АН СССР

(72) А.В.Просьяник, А.С.Москаленко, К.В.Янова, С.Е.Куценко, Т.В.Коломейченко, Н.Ю.Кольцов, В.Н.Ракитский, В.С.Богорад, В.В.Вакуленко, Л.И.Баранова и Р.Г.Костяновский

(53) 632.954:547.03 (088.8)

(56) Авторское свидетельство СССР № 162003, кл. А 01 N 43/40, 1963.

(54) КАЛИЕВАЯ СОЛЬ Z-( $\alpha$ -АМИНО- $\beta$ -МЕТОКСИКАРБОНИЛ)АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В КАЧЕСТВЕ РОСТОСТИМУЛИРУЮЩЕГО СРЕДСТВА

ПРИ ПРОРАЩИВАНИИ СЕМЯН ПШЕНИЦЫ И ОГУРЦОВ

(57) Изобретение относится к аминокислотам, производным низших непредельных кислот, в частности к калиевой соли Z-( $\alpha$ -амино- $\beta$ -метоксикарбонил)акриловой кислоты, которая может быть использована в качестве ростостимулирующего средства при проращивании семян пшеницы и огурцов. Цель - выявление более активных соединений. Получение ведут из диметилового эфира аминокумаровой кислоты в метаноле и едкого кали. Выход 54,04%. Т. пл. 239-240°C. Брутто-ф-ла  $C_5H_6NO_4K$ . Новое соединение увеличивает корневую систему огурцов на 4-21% и надземную часть растений на 43-70%. 2 табл.

Изобретение относится к органической химии, в частности к аминокислотам, производным низших непредельных кислот, проявляющим ростостимулирующие свойства при обработке семян сельскохозяйственных культур, конкретно к калиевой соли Z-( $\alpha$ -амино- $\beta$ -метоксикарбонил)акриловой кислоты.

Целью изобретения является изыскание новых веществ, проявляющих повышенную ростостимулирующую активность при проращивании семян пшеницы и огурцов.

Сущность изобретения поясняется примерами 1-3, а его росторегулирующая активность при проращивании семян - примерами 4-6.

15-91

Пример 1. К раствору 15,9 г (0,1 моль) диметилового эфира аминокумаровой кислоты в 10 мл метанола приливают при комнатной температуре раствор 5,6 г (0,1 моль) едкого кали в 30 мл метанола, тщательно перемешивают и оставляют стоять 8 ч. Выпавший осадок отфильтровывают и кристаллизуют из метанола. Получают 9,90 г (54,04%) кристаллического продукта в виде бесцветных чешуек с т.пл. 239,5-240,5°C.

Пример 2. К раствору 15,9 г (0,1 моль) диметилового эфира аминокумаровой кислоты в 10 мл метанола приливают при комнатной температуре раствор 11,2 г (0,2 моль) едкого

19 SU 1644466 A1

кали в 60 мл метанола и далее проводят опыт по примеру 1. Получают 9,85 г (53,77%) продукта в виде бесцветных чешуек с т.пл. 239-240°C.

**Пример 3.** К раствору 15,9 г (0,1 моль) диметилового эфира аминифумаровой кислоты в 10 мл метанола приливают раствор 11,2 г (0,2 моль) едкого кали в 60 мл метанола, кипятят на водяной бане с обратным холодильником 1 ч и далее проводят опыт по примеру 1. Получают 9,88 г (53,93%) кристаллического продукта в виде бесцветных чешуек с т.пл. 239-240,5°C.

Полученные в трех опытах соединения идентичны. Строение доказано данными элементного анализа и спектроскопии.

$C_1$ 169,68 (д),	$^3J_{C_1^{n}-C_2=C_3-H}$ 4,0 Гц;
$C_2$ 156,78 (с);	
$C_3$ 33,98 (д),	$^1J_{C_3-H}$ 168,2 Гц;
$C_4$ 172,98 (д.кв.),	$^2J_{C_4-C_3}$ 1,5 Гц;
	$^3J_{C_4-O-C_5-H}$ 3,8 Гц;
$C_5$ 50,72 (кв.)	$^1J_{C_5-H}$ 145,7 Гц.

Согласно данным спектра ЯМР ( $^{13}C$ ) моноомыление диметилового эфира аминифумаровой кислоты происходит по сложноэфирной группе, находящейся у атома углерода, несущего аминогруппу.

Таким образом, происходит стереоспецифическое омыление лишь одной метоксикарбонильной группы, находящейся у того же атома углерода, что и аминогруппа. Проведение реакции омыления в более жестких условиях приводит к получению дикалиевой соли аминифумаровой кислоты, т.е. поставленная цель не достигается.

**Пример 4.** Влияние калиевой соли Z-( $\alpha$ -амино- $\beta$ -метоксикарбонил)акриловой кислоты (препарат I) на рост корневой системы и надземной части на ранних стадиях развития растений семян пшеницы.

Опыты проводят в чашках Петри, на дно которых укладывают круги фильтровальной бумаги. В каждую чашку вносят по 5 мл испытуемых растворов определенной концентрации. Предлагаемое средство применяют в виде водного раствора концентрации 0,001-0,0001%. На поверхность обработанной фильтровальной бумаги помещают по 10-25 семян. Повторность опытов трехкратная. Контролем служит вариант опыта без

Найдено, %: C 32,96; H 3,06;  
N 7,33.

$C_5H_6NO_4K$ .

Вычислено, %: C 32,78; H 3,30;  
N 7,65.

Мол.м. = 183,209.

Спектр ПМР ( $^1H$ ) получен для раствора синтезированного соединения в  $CD_3OH$  на спектрометре Bruker WP-400 с рабочей частотой 400 МГц, внутренний стандарт ТМС,  $\delta$ , м.д.:  $CO_2CH_3$  3,62 (с);  $HC$  4,92 (с).

Спектр ЯМР ( $^{13}C$ ) получен для раствора синтезированного соединения в  $CD_3OH$  на спектрометре Bruker WP-400 с рабочей частотой 100,6 МГц, внутренний стандарт ТМС,  $\delta$ , м.д.:

обработки веществами. Опытные чашки Петри выдерживают в вытяжном шкафу при 21-23°C с подсветкой люминесцентными лампами в течение 5-10 дней, после чего производят замеры длины корней и стеблей опытных растений. Согласно статистической обработке данных ошибка средней арифметической величины не превышает 1,3%.

При сравнении росторегулирующего действия предлагаемого препарата в качестве наиболее близкого по строению эталонного вещества (прототипа) используют  $\beta$ -индолилуксусную кислоту (ИУК), а в качестве веществ-аналогов применяют N-окись 1,5-диметилпиридина (ИВИН) и диметиловый эфир аминифумаровой кислоты. Результаты испытаний представлены в табл.1.

**Пример 5.** Влияние калиевой соли Z-( $\alpha$ -амино- $\beta$ -метоксикарбонил)акриловой кислоты (препарат I) на рост корневой системы и надземной части на ранних стадиях развития семян огурцов.

Опыты проводят по примеру 4. Учет данных производят на восьмые сутки. Препарат I применяют в виде водного раствора концентрации 0,01-0,0001%.

Результаты испытаний представлены в табл.1.

**Пример 6.** Влияние калиевой соли Z-( $\alpha$ -амино- $\beta$ -метоксикарбонил)ак-

риловой кислоты (препарат I) на рост корневой системы и надземной части на ранних стадиях развития семян люцерны.

Опыты проводят по примеру 4. Учет данных производят на девятые сутки. Препарат I применяют в виде водного раствора концентрации 0,01-0,0001%.

Результаты испытаний представлены в табл.2.

**Пример 7.** Влияние калиевой соли 2-( $\alpha$ -амино- $\beta$ -метоксикарбонил)акриловой кислоты (препарат I) на рост корневой системы и надземной части на ранних стадиях развития семян рапса.

Опыты проводят по примеру 4. Учет данных производят на седьмые сутки. Препарат I применяют в виде водного раствора концентрации 0,01-0,0001%.

Результаты испытаний представлены в табл.2

**Пример 8.** Токсичность калиевой соли 2-( $\alpha$ -амино- $\beta$ -метоксикарбонил)акриловой кислоты определяют стандартным методом на мышах и крысах (самках и самцах) путем однократного внутрижелудочного введения в организм животных. Учет гибели животных производят через 24 ч после введения в желудок. Результаты опытов выражают в виде среднесмертной дозы препарата ( $LD_{50}$ ). Статистическую обработку проводят методом Литчфильда и Уилконсона в модификации Рота.

В результате проведенных испытаний установлено, что препарат I при однократном внутрижелудочном поступлении в организм теплокровных относится к малотоксичным веществам.

$LD_{50}$  пер ос для мышей и крыс > 1000 мг/кг.

В высоких концентрациях (50%-ный раствор) препарат I обладает местно-раздражающим действием на кожу и кожно-резорбтивным эффектом.

В концентрациях ниже 10% препарат не оказывает местно-раздражающего действия на слизистые оболочки и кожу.

Таким образом, предлагаемое средство для обработки семян пшеницы и огурцов на стадии прорастания отличается высоким ростостимулирующим действием на развитие корневой системы пшеницы в концентрациях 0,001-0,0001% и превосходит контроль на 39-58%, а также более активно, чем ИВИН. В аналогичных условиях вещество ИУК проявляет ростингибирующее действие.

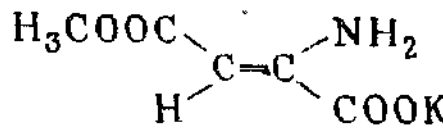
При этом стимулирующее действие препарата I на рост стеблей пшеницы повышается в концентрациях 0,001-0,0001% и предлагаемое соединение по достигаемому результату превосходит ИВИН на 43-50%.

Вместе с тем предлагаемое соединение проявляет ростостимулирующее действие по отношению к корневой системе и в особенности надземной части при прорастании семян огурцов в концентрации 0,01-0,0001% и по уровню действия превосходит ИВИН и ИУК. В сравнении с контролем препарат I увеличивает корневую систему огурцов на 4-21% и надземную часть растений на 43-70%.

Аналогичное действие предлагаемого препарата проиллюстрировано по отношению к корневой системе, в особенности к надземной части, при прорастании семян люцерны и рапса (см. табл.2).

#### Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

Калиевая соль 2-( $\alpha$ -амино- $\beta$ -метоксикарбонил)акриловой кислоты формулы



в качестве ростостимулирующего средства при проращивании семян пшеницы и огурцов.

Т а б л и ц а 1  
Росторегулирующая активность средства для обработки  
семян пшеницы, огурцов

Соединение	Концентрация, мас. %	Длина частей растений			
		см		% к контролю	
		корень	стебель	корень	стебель
На пшенице <sup>#</sup>					
I	0,001	3,5	4,9	95±0,3	153±0,4
	0,0001	7,1	5,2	139±0,6	158±0,7
	0,001	3,8	3,5	103±0,4	103±0,6
ИВИН	0,0001	4,0	3,9	108±0,7	115±0,9
ИУК	0,001	0,9	2,0	24±0,2	59±0,6
Контроль	—	3,7	3,4	100	100
На огурцах <sup>**</sup>					
I	0,01	5,9	2,0	104±0,3	143±0,7
	0,001	6,2	2,2	109±0,6	160±0,9
	0,0001	6,9	2,4	121±0,6	170±0,7
Диметил-ловый эфир	0,01	5,6	1,1	98±0,4	79±0,2
	0,001	5,6	1,2	98±0,3	86±0,3
	0,0001	5,7	1,3	100	93±0,6
амино-фумаровой кислоты					
ИВИН	0,01	5,8	1,4	102±0,4	100
	0,001	5,8	1,5	102±0,9	107±0,4
	0,0001	5,9	1,6	104±0,5	115±0,9
ИУК	0,01	2,8	0,4	50±0,3	30±0,5
	0,001	3,0	0,6	53±0,3	43±0,6
	0,0001	3,4	1,0	60±0,7	71±0,3
Контроль	—	5,7	1,4	100	100

\* - продолжительность опытов 5 сут.

\*\* - продолжительность опытов 8 сут.

ИВИН - N-окись 1,5-диметилпиридина,

ИУК -  $\beta$ -индолилуксусная кислота.

Т а б л и ц а 2

Влияние калиевой соли Z-( $\alpha$ -амино- $\beta$ -метоксикарбонил)акриловой кислоты  
на прорастание семян люцерны и рапса

Соединение	Концент- рация, мас. %	Длина частей растений			
		см		% к контролю	
		корень	стебель	корень	стебель
На люцерне					
Калиевая соль	0,01	0,4	1,2	133±0,6	133±0,5
Z-(α-амино-β-метоксикарбонил)	0,001	0,4	1,7	133±0,9	189±0,6
акриловой кислоты	0,0001	0,5	1,8	167±1,1	200±1,0
Диметилловый эфир	0,01	0,3	1,2	100	133±0,6
аминофумаровой	0,001	0,3	1,5	100	167±0,9
кислоты	0,0001	0,4	1,7	133±0,8	183±1,1
N-Окись 1,5-диметилпиридина	0,01	0,31	0,88	102±0,3	98±0,5
(ИВИН)	0,001	0,31	0,88	102±0,3	98±0,6
	0,0001	0,35	0,98	115±0,5	109±0,9
β-Индолилуксусная кислота	0,01	0,1	0,5	33±0,2	56±0,7
(ИУК)	0,001	0,16	0,67	54±0,3	75±0,3
	0,0001	0,22	0,72	73±0,4	80±0,3
Контроль	-	0,3	0,9	100	100
На рапсе					
Калиевая соль	0,01	4,5	3,1	110±0,3	115±0,6
Z-(α-амино-β-метоксикарбонил)	0,001	4,7	3,2	115±0,7	119±0,8
акриловой кислоты	0,0001	5,0	3,6	122±0,5	133±1,0
Диметилловый эфир	0,01	4,0	2,5	98±0,4	93±0,7
аминофумаровой	0,001	4,0	2,6	98±0,7	96±0,4
кислоты	0,0001	4,9	2,8	119±0,9	104±0,3
N-Окись 1,5-диметилпиридина	0,01	3,4	2,6	83±0,5	96±0,6
(ИВИН)	0,001	3,4	2,7	83±0,6	100
	0,0001	4,3	2,9	105±0,3	108±0,9
β-Индолилуксусная кислота	0,01	0,4	0,7	10±0,2	26±0,1
(ИУК)	0,001	0,9	1,7	22±0,4	63±0,4
	0,0001	2,9	1,9	71±0,6	70±0,4
Контроль	-	4,7	2,7	100	100

Составитель Г.Степанова

Редактор Т.Иванова Техред М.Моргентал

Корректор М.Самборская

Заказ 1530/ДСП

Тираж 151

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР  
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Производственно-издательский комбинат "Патент", г. Ужгород, ул. Гагарина, 101