



No 413.599

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: NIPPON SODA COMPANY, LIMITED.

RESIDENCIA: No. 2-1, Ohtemachi 2-chome, Chiyoda-ku

TOKYO, Japón.

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE
NUEVOS COMPUESTOS DERIVADOS DE d-PIRONA.

Prioridad: Patente japonesa n.º 71851/1972 del 18.7.72 -
n.º 71852/1972 del 18.7.72

22 A60. 1975

1 Esta invención se refiere a nuevos compuestos deri-
vados de α -pirona, al procedimiento para su preparación y a
sus aplicaciones como herbicidas de actividad selectiva y co-
mo reguladores del crecimiento de las plantas.

5 Además, esta invención se refiere a composiciones
herbicidas y reguladoras del crecimiento de las plantas que
contienen uno o más de los nuevos compuestos y al método de
combatir las malas hierbas y regular el crecimiento de las
plantas que consiste en aplicar a las plantas o al terreno
10 los citados compuestos.

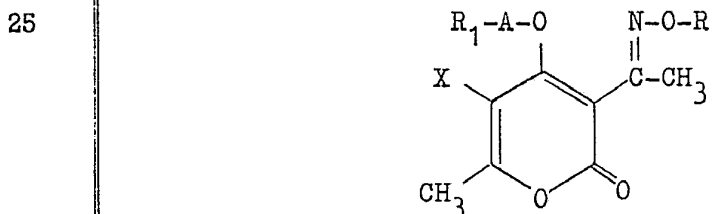
Un objeto de esta invención es preparar nuevos de-
rivados de α -pirona.

Otro objeto es preparar composiciones y procedi-
mientos mejorados para destruir las plantas indeseables.

15 Los inventores sintetizaron algunos compuestos de-
rivados de α -pirona y determinaron las actividades biológicas
de los mismos.

Como resultado de estos ensayos, se ha descubierto
que los nuevos compuestos de esta invención son especialmente
20 eficaces como herbicidas y reguladores del crecimiento de las
plantas.

Los nuevos compuestos de esta invención se carac-
terizan por la siguiente fórmula:



donde

30 X es hidrógeno o bromo;



1 R es alquilo inferior o alquenilo inferior de 6 átomos
de carbono o menos;
A es carbonilo o sulfonilo;
R₁ es alquilo de 6 átomos de carbono o menos,
5 haloalquilo inferior,
cicloalquilo inferior,
alquenilo inferior,
alcoxi inferior,
10 fenilo o fenilo sustituido con uno o dos sutituyen-
tes seleccionados entre el grupo formado por me-
tilo, metoxi o nitro,
bencilo, o
fenoximetilo o fenoxi-metilo sustituido con uno o
15 dos sustituyentes seleccionados entre el grupo
formado por un átomo de halógeno o metilo.
Los compuestos donde X es hidrógeno en la citada
fórmula general son especialmente eficaces como herbicidas se-
lectivos para la maleza herbácea como pelosa (Poa annua), co-
20 la de zorra de agua (Alopecurus aequalis), pata de gallina
grande (Digitaria adscendens) y otras, tanto como tratamiento
del terreno como tratamiento foliar; se ha encontrado ahora es-
pecialmente que los compuestos apenas perjudican a las plan-
tas leguminosas como adzuki (Phaseolus angularis) y soja
25 (Glycine max) y a las plantas de hoja ancha como remolacha
azucarera, que fácilmente sufren fitotoxicidad. Es decir, en
el caso de tratamiento foliar, incluso la misma cantidad de
productos químicos que destruye completamente el cerreig per-
teneciente a la maleza herbácea no daña a las plantas de hoja
30 ancha como rábano, soja (Glycine max), guisante (Pisum sati-
vum), espinaca (Spinacia oleracea) y remolacha azucarera en



1 absoluto y, en caso de tratamiento del terreno, incluso la
misma cantidad de productos químicos que impiden que germine
la pata de gallina grande no produce ningún daño a las semi-
llas de las plantas de hoja ancha.

5 Como se ha dicho, los compuestos de esta invención
controlan el crecimiento de las malas hierbas y pueden ser
utilizados dentro de amplios límites de tiempo, lugar y con-
centración de la aplicación con gran seguridad para las plan-
tas de hoja ancha.

10 Por otra parte, los compuestos donde X es bromo
en la citada fórmula general pueden controlar eficazmente
no solo la maleza herbácea como el cerreig, la pata de galli-
na grande y la pelosa, sino también la maleza de hoja ancha
como cenizo (Chenopodium album) y ceñilgo común (Stellaria
15 neglecta) por tratamiento del terreno.

Además, por tratamiento foliar, la misma cantidad
de productos químicos que destruye completamente la maleza
de hoja ancha y herbácea no produce ningún daño a los culti-
vos de hoja ancha como soja y lechuga (Lactuca sativa) y cul-
20 tivos como trigo, es decir, los herbicidas de esta invención
presentan una gran selectividad sin fitotoxicidad.

Ahora se ha encontrado además que los nuevos com-
puestos de esta invención ejercen un efecto de enanismo que
25 controla el crecimiento excesivo de las plantas perennes, es-
pecialmente del césped y un efecto inhibitor de la formación de
nuevos capullos.

Aunque el césped es uno de los cultivos industria-
les ampliamente desarrollado en jardines y pistas de golf, es
muy engorroso mantenerlo bien recortado y especialmente en el
30 verano, cuando el césped crece bien, se emplea una gran can-



1 tidad de mano de obra para segarlos y además los capullos es-
tropean considerablemente su bello aspecto.

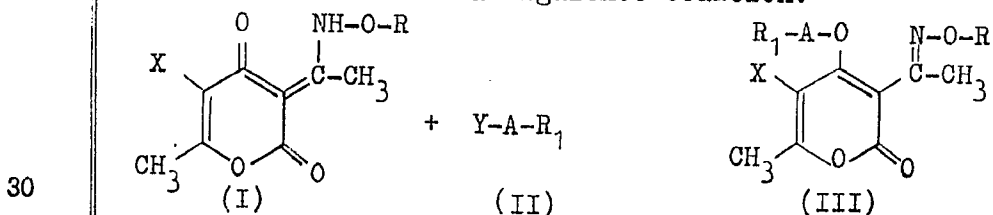
5 Los compuestos de la fórmula general citada pueden
ser aplicados al terreno o a las hojas presentando los efec-
tos de enanismo, inhibición de la floración y de tallos lar-
gos sin daños para el césped.

10 Los compuestos de esta invención presentan un efec-
to regulador del crecimiento de las plantas, controlando el
desarrollo de nuevos capullos sin producir ningún daño a las
hojas y tallos en desarrollo de los cultivos de hoja ancha
cuando estos compuestos se utilizan en cantidades mayores a
las utilizadas para ejercer el efecto destructor de las malas
hierbas y presentar la actividad de herbicidas selectivos para
los cultivos de hoja ancha.

15 El efecto inhibitor del crecimiento de nuevos bro-
tes en los cultivos de hoja ancha impide el desarrollo exce-
sivo del tabaco o crisantemo, detiene el desarrollo nutritivo
e inútil de los árboles frutales o de la judía y además con-
vierte el citado desarrollo en un desarrollo reproductor. Es-
tos efectos de control son muy útiles en el cultivo de cose-
chas útiles.

20 Otra ventaja de la invención es que sus compuestos
presentan poca toxicidad para los animales de sangre caliente
y para los peces.

25 Los compuestos de esta invención pueden ser prepa-
rados de acuerdo con la siguiente ecuación:

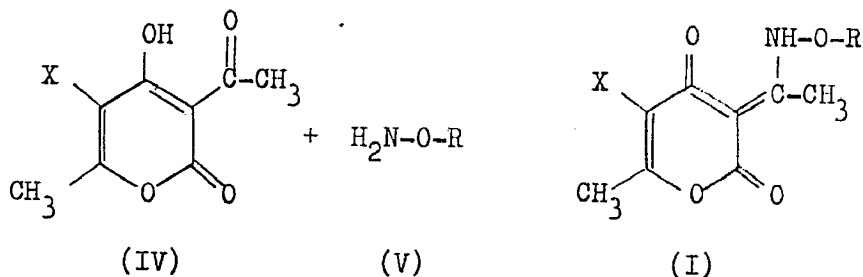


22 AGO 1973

1 donde R, R₁, X y A tienen el significado antes indicado e Y
representa un átomo de halógeno.

Los materiales de partida (I) pueden ser prepara-
dos de acuerdo con la siguiente ecuación:

5

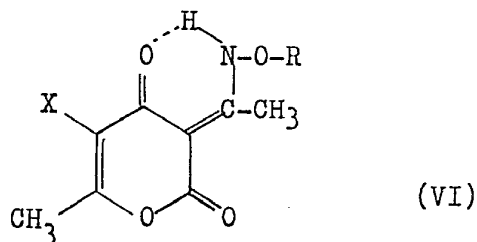


10

donde R y X tienen el significado dado anteriormente.

El hidrógeno y el oxígeno en el compuesto (I) es-
tán localizados favorablemente de manera que el protón forma
puentes de hidrógeno como muestra la fórmula (VI):

15



20

Debido al puente de hidrógeno intramolecular ci-
tado, los compuestos de esta invención no pueden ser obteni-
dos en las condiciones de reacción normales, como acilación
utilizando un anhídrido o un cloruro de acilo junto con una
amina terciaria, debido a que se obtiene un subproducto o se
escinde el anillo de pirano.

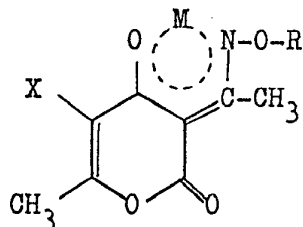
25

30

Después de muchos tipos de experimentos e investi-
gaciones, se ha descubierto que los compuestos de esta inven-
ción se obtienen con rendimientos satisfactorios cuando el com-
puesto (VI) se trata con un hidróxido alcalino, como hidróxi-
do sódico o potásico, sustituyendo el protón del puente de hi



1 drógeno de (VI) por el átomo metálico, como se indica en (VII).



5

(VII)

y después de esto, el compuesto (VII) se hace reaccionar con el compuesto (II).

10 Como metales de sustitución en la fórmula (VII) se utilizan sodio, potasio, calcio, bario, manganeso y plata, preferiblemente metales alcalinos como sodio o potasio, debido a que se obtienen económicamente en las producciones industriales.

15 En la práctica, los compuestos de esta invención se preparan por reacción del compuesto de fórmula general (II) con el compuesto de fórmula general (I) que se disuelve en un disolvente inerte, después se añade un hidróxido alcalino, como hidróxido sódico o potásico, a este disolvente y en el mismo se forman las sales metálicas del citado compuesto.

20 Como disolvente inerte se utiliza acetona, éter, benceno, etc.

25 La temperatura de reacción está comprendida entre -10°C y el punto de ebullición del disolvente empleado, preferiblemente entre 10° y 40°C y la reacción es completa entre 0,5 y 3 horas.

Una vez terminada la reacción, los productos crudos se aíslan de la mezcla de reacción por extracción con un disolvente y lavado después de destilar el disolvente.

30 En el caso de sustancias cristalinas, el producto crudo puede ser purificado por recristalización y en una sus-



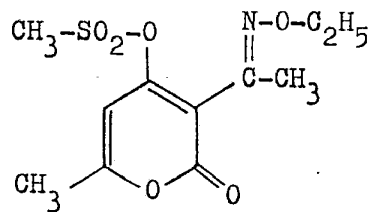
1 tancia oleosa el producto crudo puede ser purificado por des-
tilación o aislamiento por cromatografía en columna.

Para facilitar una mejor comprensión de esta inven-
ción, describimos las siguientes realizaciones específicas
5 preferidas como ilustrativas y no limitativas de la invención.

EJEMPLO 1

3-(N-etoxiacetimidoil)-4-metanosulfoniloxi-6-metil- α -pirona

10



15

Se disuelven 2,1 g de 3-[1-(N-etoxiamino)etiliden]-
6-metil-3,4-dihidro-2H-piran-2,4-diona en 20 cc de acetona y
a la solución se añaden 0,4 g de hidróxido sódico disueltos
en 2 cc de agua, gradualmente y agitando a la temperatura
ambiente. Con la adición cristaliza la sal sódica blanca.

20

Se continúa agitando durante 10 minutos, después
se enfría la mezcla de reacción y se añaden gota a gota 1,1-g
de cloruro de metanosulfonilo. La mezcla de reacción se agi-
ta durante 20 minutos a dicha temperatura. Después la mezcla
se agita durante 30 minutos a la temperatura ambiente.

25

A continuación la acetona se separa de la mezcla
por destilación a presión reducida y el residuo se disuelve
en 30 cc de cloroformo. La solución clorofórmica se lava dos
veces con 10 cc de solución de hidróxido sódico al 2 % y se
seca sobre sulfato magnésico. El cloroformo se destila a pre-
sión reducida, obteniéndose 2,3 g de cristales blancos crudos.
Los cristales se recrystalizan de n-hexano, obteniéndose pris-
mas blancos puros de 3-(N-etoxiacetimidoil)-4-metanosulfonil-

30



2. 100. 475

1 oxi-6-metil- α -pirona. Rendimiento: 2,1 g (73 %), p.f. 116,5-118°C.

Análisis elemental para $C_{11}H_{15}NO_6S$:

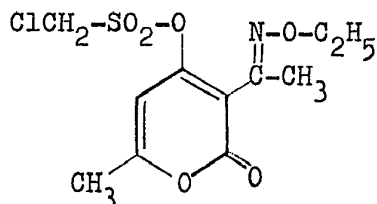
Calculado : C, 45,67; H, 5,19; N, 4,84; S, 11,07 %

5 Encontrado: C, 45,38; H, 5,25; N, 4,76; S, 11,27 %

EJEMPLO 2

4-Clorometanosulfoniloxi-3-(N-etoxiacetimidoil)-6-metil- α -pirona

10



15 Se disuelven 2,1 g de 3-[1-(N-etoxiamino)etiliden]-6-metil-3,4-dihidro-2H-piran-2,4-diona en 20 cc de acetona y se añaden 0,4 g de hidróxido sódico disueltos en 2 cc de agua, agitando a la temperatura ambiente. Se continúa agitando durante 10 minutos, se enfría la mezcla de reacción y se añaden 1,5 g de cloruro de clorometanosulfonilo.

20

Por un procedimiento similar al del Ejemplo 1; se obtienen cristales blancos de 4-clorometanosulfoniloxi-3-(N-etoxiacetimidoil)-6-metil- α -pirona. Rendimiento 2,0 g (62 %), p.f.82,5-84,5°C.

25

Análisis elemental para $C_{11}H_{14}ClNO_6S$:

Calculado : C, 40,80; H, 4,32; Cl, 10,97; N, 4,32;

S, 9,89

Encontrado: C, 40,97; H, 4,21; Cl, 11,06; N, 4,08;

S, 10,08

30

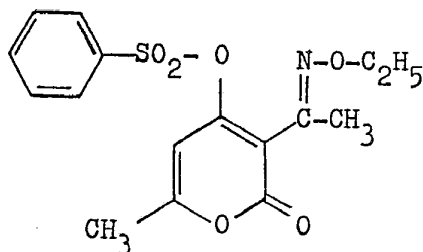


1

EJEMPLO 3

4-Benzosulfoniloxi-3-(N-etoxiacetimidoil)-6-metil- α -pirona

5



10

Se disuelven 2,1 g de 3-[1-(N-etoxiamino)etiliden]-6-metil-3,4-dihidro-2H-piron-2,4-diona en 20 cc de acetona y a la solución se añaden 0,4 g de hidróxido sódico disueltos en 2 cc de agua, con agitación. Se continúa agitando durante 10 minutos, se enfría la mezcla de reacción y se añaden 1,7 g de cloruro de benzosulfonilo.

15

Por un procedimiento similar al del Ejemplo 1, se obtienen cristales blancos de 4-benzosulfoniloxi-3-(N-etoxiacetimidoil)-6-metil- α -pirona. Rendimiento: 3,2 g (91%), p.f. 56,5-57,5°C.

20

Análisis elemental para $C_{16}H_{17}NO_6S$:

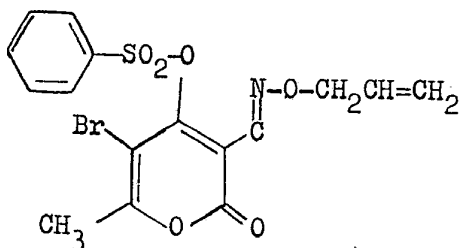
Calculado : C, 54,70; H, 4,84; N, 3,98; S, 9,11%.

Encontrado: C, 54,67; H, 4,95; N, 3,77; S, 8,96%.

EJEMPLO 4

3-(N-aliloxiacetimidoil)-4-benzosulfoniloxi-5-bromo-6-metil- α -pirona

25



30

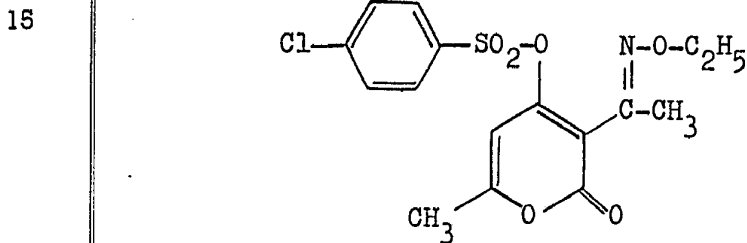


1 Se disuelven 3,0 g de 3-[1-(N-aliloxiamino)etili-
den]-5-bromo-6-metil-3,4-dihidro-2H-piron-2,4-diona en 20 cc
de acetona y se añaden con agitación 0,4 g de hidróxido só-
dico disueltos en 2 cc de agua. Se continúa agitando durante
5 10 minutos, se enfría la mezcla de reacción y se añaden 1,7 g
de cloruro de benzosulfonilo.

 Por un procedimiento similar al del Ejemplo 1, se
obtienen cristales blancos de 3-(N-aliloxiacetimidoil)-4-ben-
zosulfoniloxi-5-bromo-6-metil- α -pirona. Rendimiento: 2,6 g
10 (60 %), p.f. 57-59°C.

EJEMPLO 5

4-(p-Clorobenzosulfoniloxi)-3-(N-etoxiacetimidoil)-6-metil- α -
pirona



20 Se disuelven 2,1 g de 3-[1-(N-etoxiamino)etiliden]-
6-metil-3,4-dihidro-2H-piron-2,4-diona en 20 cc de acetona y
se añaden 0,4 g de hidróxido sódico disueltos en 2 cc de agua.
Se prosigue la agitación durante 10 minutos, se enfría la mez-
cla de reacción y se añaden 2,1 g de cloruro de p-clorobenzo-
25 sulfonilo.

 Por un procedimiento similar al del Ejemplo 1, se
obtienen cristales blancos de 4-(p-clorobenzosulfoniloxi)-3-
(N-etoxiacetimidoil)-6-metil- α -pirona. Rendimiento: 3,1 g
30 (80 %), p.f. 92-94°C.

22 AGO 1975
BICENTENARIO
1810-1975

1

Análisis elemental para $C_{16}H_{16}ClNO_6S$:

Calculado : C, 49,90; H, 4,15; N, 9,20; Cl, 3,63;
S, 8,30 %.

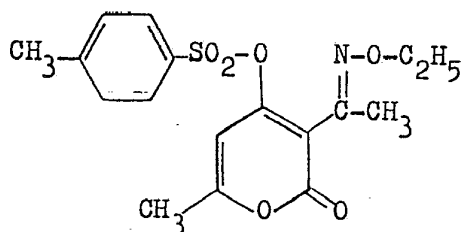
5

Encontrado: C, 49,53; H, 4,07; N, 9,48; Cl, 3,34;
S, 8,28 %.

EJEMPLO 6

3-(N-etoxiacetimidoil)-6-metil-4-(p-toluensulfoniloxi)- α -pi-
rona

10



15

Se disuelven 2,1 g de 3-[1-(N-etoxiamino)etiliden]-6-metil-3,4-dihidro-2H-piron-2,4-diona en 20 cc de acetona y se añaden, con agitación, 0,4 g de hidróxido sódico disueltos en 2 cc de agua. Se continúa agitando durante 10 minutos, se enfría la mezcla de reacción y se añaden 1,9 g de cloruro de p-toluensulfonilo.

20

Por un procedimiento similar al del Ejemplo 1, se obtienen cristales blancos de 3-(N-etoxiacetimidoil)-6-metil-4-(p-toluensulfoniloxi)- α -pirona. Rendimiento: 2,7 g (74 %), p.f. 40-42°C.

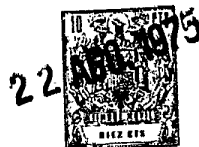
25

Análisis elemental para $C_{17}H_{19}NO_6S$:

Calculado : C, 55,89; H, 5,20; N, 3,83; S, 8,76 %.

Encontrado: C, 55,94; H, 5,16; N, 3,60; S, 8,76 %.

30

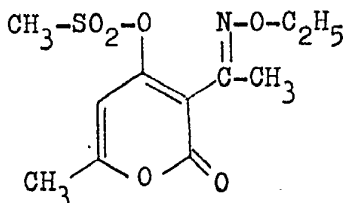


1

EJEMPLO 7

3-(N-etoxiacetimidoil)-4-metanosulfoniloxi-6-metil- α -pirona

5



10

Se suspenden 2,3 g de sal sódica de 3-[1-(N-etoxiamino)etiliden]-6-metil-3,4-dihidro-2H-piran-2,4-diona en 30 cc de acetona seca y se añaden gota a gota y agitando 1,1 g de cloruro de metanosulfonilo, a una temperatura comprendida entre -5° y 0°C . La mezcla de reacción se agita durante 30 minutos a esa temperatura y después durante 30 minutos a la temperatura ambiente.

15

Por un procedimiento similar al del Ejemplo 1, se obtienen prismas blancos de 3-(N-etoxiacetimidoil)-4-metanosulfoniloxi-6-metil- α -pirona. Rendimiento: 2,2 g (75 %), p.f. $116,5-118^{\circ}\text{C}$.

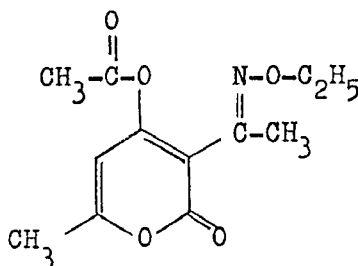
20

No se produce descenso del punto de fusión como resultado del ensayo del punto de fusión mixto de estos cristales con los del Ejemplo 1.

EJEMPLO 8

4-Acetoxi-3-(N-etoxiacetamidoil)-6-metil- α -pirona

25



30

22 150

1 Se suspenden 2,3 g de la sal sódica de 3-[1-(N-eto-
xiamino)etiliden]-6-metil-3,4-dihidro-2H-piran-2,4-diona en
30 cc de éter y se añaden gota a gota y agitando 0,8 g de clo-
5 ruro de acetilo, a una temperatura comprendida entre -5° y
0°C.

La mezcla de reacción se agita durante 30 minutos
a esa temperatura y después durante 3 horas a la temperatura
ambiente. Después el material cristalizado se separa por fil-
tración de la mezcla. La capa etérea se lava con 10 cc de so-
lución de hidróxido sódico al 2 % y luego con 10 cc de agua y
se seca sobre sulfato magnésico. Después de secar, se destila
el éter a presión reducida para obtener 2,1 g de cristales
blancos crudos. Los cristales crudos se recristalizan de n-he-
xano y se obtienen unas placas blancas puras de 4-acetoxi-3-
15 (N-etoxiacetimidoil)-6-metil- α -pirona. Rendimiento: 1,7 g
(68 %), p.f. 47-48°C.

Análisis elemental para C₁₂H₁₅NO₅:

Calculado : C, 56,92; H, 5,93; N, 5,53 %

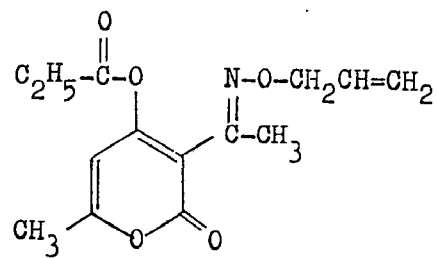
Encontrado: C, 56,92; H, 5,97; N, 5,41 %

20

EJEMPLO 9

3-(N-aliloxiacetimidoil)-6-metil-4-propioniloxi- α -pirona

25



30

Se suspenden 2,5 g de sal sódica de 3-[1-(N-aliloxi-
amino)etiliden]-6-metil-3,4-dihidro-2H-piron-2,4-diona en 30 cc
de éter y se añaden gota a gota y agitando 0,9 g de cloruro de



1 propionilo, a una temperatura de -5° a 0°C .

Por un procedimiento similar al del Ejemplo 8, se obtienen placas blancas de 3-(N-aliloxiacetimidoil)-6-metil-4-propioniloxi- α -pirona. Rendimiento: 2,2 g (73 %), p.f. 40-5 42 $^{\circ}\text{C}$.

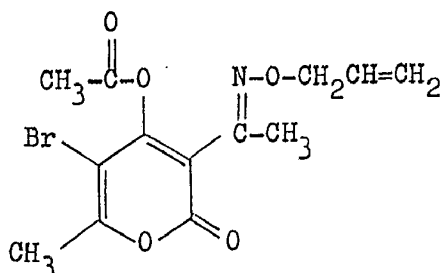
Análisis elemental para $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_5$:

Calculado : C, 60,22; H, 6,09; N, 5,02 %.

Encontrado: C, 60,45; H, 6,28; N, 4,84 %.

EJEMPLO 10

10 4-Acetoxi-3-(N-aliloxiacetimidoil)-5-bromo-6-metil- α -pirona



15

20

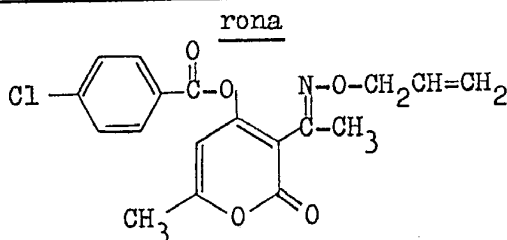
Se suspenden 3,2 g de la sal sódica de 3-[1-(N-aliloxiamino)etiliden]-5-bromo-6-metil-3,4-dihidro-2H-piron-2,4-diona en 30 cc de éter y se añaden gota a gota y agitando 0,8 g de cloruro de acetilo, a una temperatura de -5° a 0°C .

25

Por un procedimiento similar al del Ejemplo 8, se obtienen placas blancas de 4-acetoxi-3-(N-aliloxiacetimidoil)-5-bromo-6-metil- α -pirona. Rendimiento: 2,5 g (73 %), p.f. 55-56 $^{\circ}\text{C}$.

EJEMPLO 11

3-(N-aliloxiacetimidoil)-4-(4-clorobenzoiloxi)-6-metil- α -pi- rona



30

2 AGO 1975

1

Se disuelven 2,2 g de 3-[1-(N-aliloxiamino)etiliden]-6-metil-3,4-dihidroxi-2H-piron-2,4-diona en 30 cc de acetona y se añaden 0,4 g de hidróxido sódico disueltos en 2 cc de agua, agitando a la temperatura ambiente. Durante la adición cristaliza la sal sódica de color blanco.

5

Se continúa agitando durante 10 minutos, se enfría la mezcla de reacción entre -5° y 0°C y se añaden gota a gota 1,75 g de cloruro de 4-clorobenzoílo. La mezcla de reacción se agita durante 15 minutos a esa temperatura. De nuevo se agita la mezcla durante 20-30 minutos a la temperatura ambiente.

10

Después la acetona se separa por destilación de la mezcla a presión reducida y el residuo se disuelve en 30 cc de cloroformo. La solución clorofórmica se lava con 10 cc de solución de hidróxido sódico al 2 % y después con 10 cc de agua y se seca sobre sulfato magnésico. Se destila el cloroformo a presión reducida para obtener 3,5 g de cristales blancos crudos. Los cristales se recristalizan de ligroína y se obtienen unas agujas blancas puras de 3-(N-aliloxiacetimidóil)-4-(4-clorobenzoiloxi)-6-metil- α -pirona. Rendimiento: 3,2 g (89 %), p.f. 69,5-70,5°C.

15

20

Análisis elemental para $C_{18}H_{16}ClNO_5$:

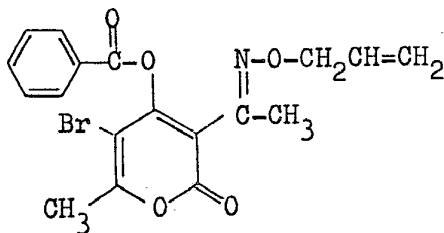
Calculado : C, 59,75; H, 4,43; N, 3,87; Cl, 9,82%.

Encontrado: C, 59,89; H, 4,44; N, 3,70; Cl, 9,97 %.

EJEMPLO 12

25

3-(N-aliloxiacetimidóil)-4-benzoiloxi-5-bromo-6-metil- α -pirona



30



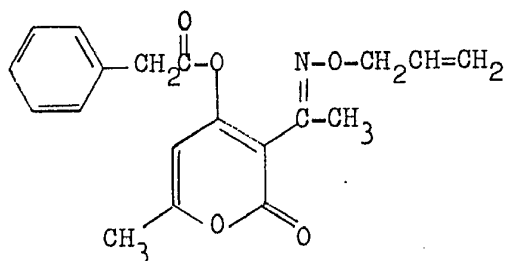
1 Se disuelven 3,0 g de 3-[1-(N-aliloxiamino)etili-
den]-5-bromo-6-metil-3,4-dihidro-2H-piron-2,4-diona en 30 cc
de acetona y se añaden 0,4 g de hidróxido sódico disueltos
en 2 cc de agua, agitando a la temperatura ambiente. Se con-
5 tinúa agitando durante 10 minutos, se enfría la mezcla de
reacción entre -5 y 0°C y se añaden gota a gota 1,4 g de clo-
ruro de benzoílo.

 Por un procedimiento similar al del Ejemplo 11,
se obtienen unas placas de color amarillo pálido de 3-(N-alil-
10 oxiacetimidoil)-4-benzoiloxi-5-bromo-6-metil- α -pirona. Ren-
dimiento: 3,3 g (85 %), p.f. 89-91°C (recristalizado de n-
hexano).

EJEMPLO 13

3-(N-aliloxiacetimidoil)-6-metil-4-fenacetiloxi- α -pirona

15



20

 Se disuelven 2,2 g de 3-[1-(N-aliloxiamino)eti-
liden]-6-metil-3,4-dihidro-2H-piran-2,4-diona en 30 cc de
acetona y se añaden 0,4 g de hidróxido sódico disueltos en
2 cc de agua, agitando a la temperatura ambiente. Se conti-
25 núa agitando durante 10 minutos, se enfría la mezcla de reac-
ción entre -5 y 0°C y se añaden gota a gota 1,5 g de cloru-
ro de fenacetilo.

30

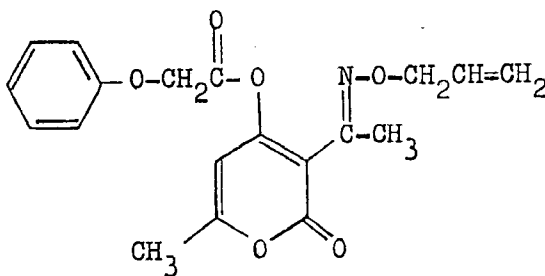
 La mezcla de reacción se trata de forma similar
a la del Ejemplo 11, obteniéndose un aceite de color amari-
llo pálido de 3-(N-aliloxiacetimidoil)-6-metil-4-fenacetil-

22 JUN 1975

1 oxi- α -pirona por cromatografía de columna en lugar de recristalización. Rendimiento: 3,3 g (97 %), índice de refracción $n_D^{25,5}$: 1,557.

EJEMPLO 14

5 3-(N-aliloxiacetimidoil)-6-metil-4-fenoxiacetoxi- α -pirona



10

Se disuelven 2,2 g de 3-[1-(N-aliloxiamino)étilden]-6-metil-3,4-dihidro-2H-piron-2,4-diona en 30 cc de acetona y se añaden 0,4 g de hidróxido sódico disueltos en 2 cc de agua, agitando a la temperatura ambiente. Se continúa agitando durante 10 minutos, se enfría la mezcla de reacción entre -5 y 0°C y se añaden gota a gota 1,7 g de cloruro de fenoxiacetilo.

15

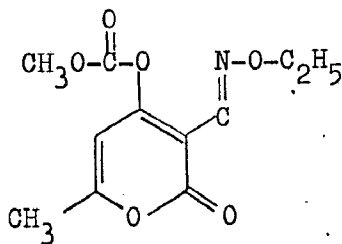
Por un procedimiento similar al del Ejemplo 13, se obtiene un aceite naranja de 3-(N-aliloxiacetimidoil)-6-metil-4-fenoxiacetoxi- α -pirona. Rendimiento: 3,5 g (99 %), índice de refracción: $n_D^{25,5}$: 1,562

20

EJEMPLO 15

3-(N-etoxiacetimidoil)-4-metoxicarboniloxi-6-metil- α -pirona

25



30

22 AGO 1973

1 Se suspenden 2,3 g de sal sódica de 3-[1-(N-etoxiamino)etiliden]-6-metil-3,4-dihidro-2H-piron-2,4-diona en 40 cc de éter y se añaden gota a gota 0,9 g de cloroformiato de metilo, agitando a una temperatura de -5 a 0°C.

5 Por un procedimiento similar al del Ejemplo 8, se obtienen cristales blancos de 3-(N-etoxiacetimidoil)-4-etoxycarboniloxi-6-metil- α -pirona. Rendimiento: 1,8 g (67 %), p. f. 48-50°C.

Análisis elemental para $C_{12}H_{15}NO_6$:

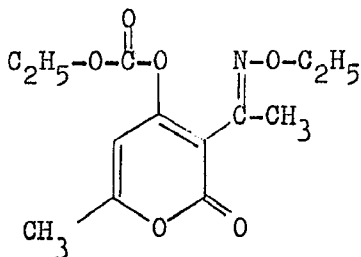
10 Calculado : C, 53,53; H, 5,58; N, 5,20 %

Encontrado: C, 53,63; H, 5,87; N, 5,07 %.

EJEMPLO 16

3-(N-etoxiacetimidoil)-4-etoxycarboniloxi-6-metil- α -pirona

15



20

Se suspenden 2,5 g de la sal sódica de 3-[1-(N-etoxiamino)etiliden]-6-metil-3,4-dihidro-2H-piron-2,4-diona en 40 cc de éter y se añaden gota a gota 1,6 g de cloroformiato de etilo, agitando a una temperatura de -5 a 0°C.

25

La mezcla de reacción se trata de forma similar a la del Ejemplo 13, obteniéndose un aceite amarillo pálido de 3-(N-etoxiacetimidoil)-4-etoxycarboniloxi-6-metil- α -pirona.

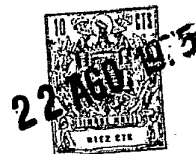
Rendimiento: 1,6 (56 %), índice de refracción n_D^{24} : 1,5050

Análisis elemental para $C_{13}H_{17}NO_6$:

30

Calculado : C, 55,12; H, 6,01; N, 4,95 %

Encontrado: C, 54,88; H, 6,29; N, 4,72 %

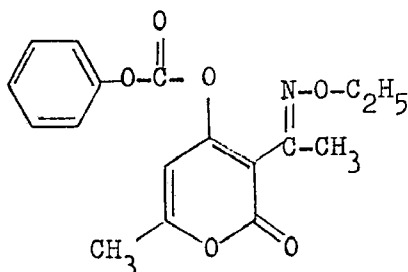


1

EJEMPLO 17

3-(N-etoxiacetimidoil)-6-metil-4-fenoxicarboniloxi- α -pirona

5



10

Se suspenden 2,3 g de sal sódica de 3-[1-(N-etoxi-amino)etiliden]-6-metil-3,4-dihidro-2H-piron-2,4-diona en 40 cc de éter y se añaden gota a gota 1,6 g de cloroformiato de fenilo, agitando a una temperatura de -5 a 0°C.

15

Por un procedimiento similar al del Ejemplo 8, se obtienen cristales blancos de 3-(N-etoxiacetimidoil)-6-metil-4-fenoxicarboniloxi- α -pirona. Rendimiento: 2,3 g (69 %), p.f. 66-68°C.

20

Análisis elemental para $C_{17}H_{17}NO_6$:

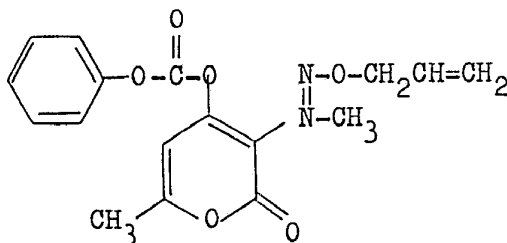
Calculado : C, 55,70; H, 4,60; N, 5,91 %

Encontrado: C, 55,75; H, 4,96; N, 5,67 %

EJEMPLO 18

3-(N-aliloxiacetimidoil)-6-metil-4-fenoxicarbonil- α -pirona

25



30

Se suspenden 2,5 g de sal sódica de 3-[1-(N-aliloxiamino)etiliden]-6-metil-3,4-dihidro-2H-piron-2,4-diona en 40 cc de éter y se añaden gota a gota 1,6 g de cloroformiato



1 de fenilo, agitando a una temperatura de -5 a 0°C .

Por un procedimiento similar al del Ejemplo 13, se obtiene un aceite amarillo pálido de 3-(N-aliloxiacetimidol)-6-metil-4-fenoxicarboniloxi- α -pirona. Rendimiento: 2,4 g (72 %), índice de refracción $n_D^{27,5}$: 1,552

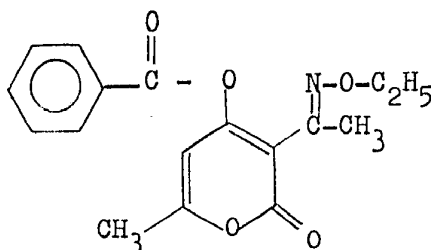
5 Análisis elemental para $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}_6$:

Calculado : C, 62,97; H, 4,96; N, 4,08 %

Encontrado: C, 63,20; H, 4,95; N, 3,77 %

EJEMPLO 19

10 3-(N-etoxiacetimidol)-4-benzoiloxi-6-metil- α -pirona



15

Se disuelven 21,1 g de 3-[1-(N-etoxiamino)etiliden]-6-metil-3,4-dihidro-2H-piron-2,4-diona en 100 cc de acetona y se añaden 16 cc de una solución de hidróxido sódico al 25 %, enfriando la mezcla de reacción a menos de 5°C . Se agregan gradualmente 14 g de cloruro de benzoílo a la mezcla agitando a una temperatura inferior a 5°C y se prosigue la agitación durante 30 minutos. Después se destila la acetona a presión reducida y el residuo se extrae dos veces con cloroformo. El extracto clorofórmico se lava con solución de hidróxido sódico al 1 % y agua y se seca sobre sulfato magnésico. Se destila el cloroformo a presión reducida y el residuo se recristaliza de ligroína para obtener 28,1 g de 3-(N-etoxiacetimidol)-4-benzoiloxi-6-metil- α -pirona con un punto de fusión de $48-50^{\circ}\text{C}$.

25

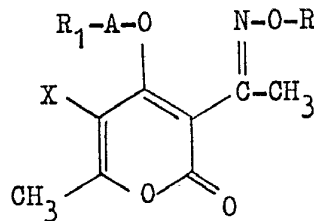
30

22 AGO 1975

1

Además de los compuestos antes mencionados descritos en los ejemplos anteriores, en la Tabla I se encuentran algunos compuestos típicos de esta invención.

5



10

TABLA I

Nº	X	R ₁ -A-	R	Punto de fusión o índice de refracción
	1	H CH ₃ -CO-	C ₂ H ₅	p.f. 47 - 48°C
	2	Br CH ₃ -CO-	C ₂ H ₅	p.f. 65 - 67°C
15	3	H CH ₃ -CO-	CH ₂ CH=CH ₂	p.f. 69 - 71°C
	4	Br CH ₃ -CO-	CH ₂ CH=CH ₂	p.f. 55 - 56°C
	5	H CH ₃ -CO-	C ₂ H ₅	p.f. 116,5 - 118°C
	6	H CH ₃ CH ₂ -CO-	C ₂ H ₅	p.f. 60 - 62°C
	7	H CH ₃ CH ₂ -CO-	CH ₂ CH=CH ₂	p.f. 40 - 42°C
20	8	Br CH ₃ CH ₂ -CO-	CH ₂ CH=CH ₂	p.f. 57 - 58°C
	9	H CH ₃ (CH ₂) ₂ -CO-	C ₂ H ₅	I.R. n _D ²² 1,5112
	10	H CH ₃ (CH ₂) ₂ -CO-	CH ₂ CH=CH ₂	I.R. n _D ^{21,5} 1,5127
	11	H $\begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{CH-CO-}$	C ₂ H ₅	p.f. 85 - 87°C
25	12	H CH ₃ CH=CH-CO-	C ₂ H ₅	p.f. 48 - 51°C
	13	H CH ₃ CH=CH-CO-	CH ₂ CH=CH ₂	p.f. 50 - 55°C
	14	H CH ₂ =CHCH ₂ -CO-	C ₂ H ₅	p.f. 50 - 51°C
	15	H CH ₃ (CH ₂) ₄ -CO-	C ₂ H ₅	p.f. 36 - 38°C
	16	H ClCH ₂ -CO-	C ₂ H ₅	p.f. 52 - 54°C
30	17	H ClCH ₂ -SO ₂ -	C ₂ H ₅	p.f. 82,5 - 84,5°C



TABLA I (continuación)

1

5

10

15

20

25

30

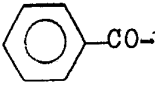
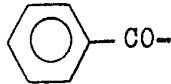
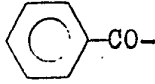
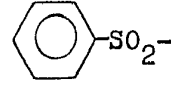
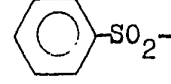
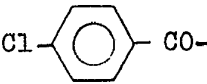
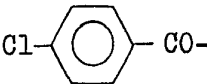
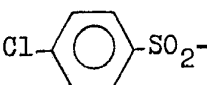
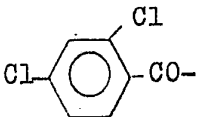
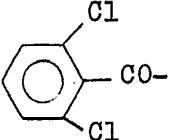
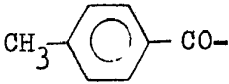
Nº	X	R ₁ -A-	R	Punto de fusión o índice de refracción
18	H	CH ₃ O-CO-	C ₂ H ₅	p.f. 48 - 50°C
19	H	CH ₃ O-CO-	CH ₂ CH=CH ₂	I.R. n _D ²⁶ 1,5184
20	H	CH ₃ CH ₂ O-CO-	C ₂ H ₅	I.R. n _D ²⁴ 1,5050
21	H		C ₂ H ₅	p.f. 48 - 50°C
22	Br		C ₂ H ₅	p.f. 87 - 89°C
23	Br		C ₂ CH=CH ₂	p.f. 89 - 91°C
24	H		C ₂ H ₅	p.f. 56,5 - 57,5°C
25	Br		CH ₂ CH=CH ₂	I.R. n _D ²⁵ 1,5803
26	H		C ₂ H ₅	p.f. 99 - 100°C
27	H		CH ₂ CH=CH ₂	p.f. 69,5 - 70,5°C
28	H		C ₂ H ₅	p.f. 92 - 94°C
29	H		C ₂ H ₅	p.f. 80 - 82,5°C
30	H		CH ₂ CH=CH ₂	p.f. 127-129,5°C
31	H		C ₂ H ₅	p.f. 53 - 54°C



TABLA I (continuación)

1

5

10

15

20

25

30

Nº	X	R ₁ -A-	R	Punto de fusión o índice de refracción
32	H		C ₂ H ₅	p.f. 40 - 42°C
33	H		C ₂ H ₅	p.f. 74 - 76°C
34	H		C ₂ H ₅	p.f. 136 - 138°C
35	H		C ₂ H ₅	p.f. 66 - 68°C
36	H		CH ₂ CH=CH ₂	I.R. n _D ^{27,5} 1,552
37	H		CH ₂ CH=CH ₂	I.R. n _D ^{25,5} 1,557
38	H		CH ₂ CH=CH ₂	I.R. n _D ^{25,5} 1,562
39	H		CH ₂ CH=CH ₂	p.f. 85 - 57°C
40	H		CH ₂ CH=CH ₂	p.f. 68 - 70°C
41	H	CH ₃ -SO ₂ -	C ₂ H ₅	p.f. 116 - 116,5°C

En lo que sigue, los compuestos de esta invención son representados por Compuesto nº de la Tabla I.

Los compuestos de esta invención pueden ser aplicados directamente al terreno como tratamiento de pre-emergencia o como tratamiento de post-emergencia al follaje de las plantas


22 AGO 1975

1 o pueden ser mezclados íntimamente con el terreno y aplicados
al mismo en proporciones superiores a 125 g/10 áreas.

5 El método de esta invención comprende el empleo de
una composición líquida o sólida que contiene uno o más de es-
tos compuestos como componente activo.

10 El ingrediente activo de esta invención puede ser
formulado mezclándolo con vehículos adecuados, en una forma
generalmente utilizada en las composiciones pesticidas, tal
como polvo mojable, concentrado emulsionable, preparado en
polvo fino, preparado granulado, polvo soluble en agua y aero-
sol. Como vehículos sólidos pueden utilizarse bentonita, tie-
rra de diatomeas, apatita, yeso, talco, pirofilita, vermiculi-
ta, arcilla y otros. Como vehículos líquidos se utilizan que-
roseno, aceite mineral, petróleo, nafta disolvente, benceno,
15 xileno, ciclohexano, ciclohexanona, dimetilformamida, alcohol,
acetona y otros. Algunas veces se añade un agente tensioactivo
para dar un preparado homogéneo y estable.

20 Los compuestos de esta invención también pueden
ser aplicados en mezcla con otros productos químicos que son
utilizados en horticultura y agronomía y son compatibles con
los compuestos de esta invención. Estos productos químicos
pueden ser, aunque no limitados a ellos, las clases de pro-
ductos comúnmente conocidas como nutrientes vegetales, fer-
tilizantes, insecticidas, fungicidas, herbicidas y nemato-
25 cidas.

30 Las concentraciones de los ingredientes activos en
las composiciones herbicidas y reguladoras del crecimiento de
las plantas de esta invención varían de acuerdo con el tipo
de preparado y se utiliza, por ejemplo, del orden de 5 a 80 %
en peso, preferiblemente de 20 a 80 % en peso en los polvos



1 mojables; del 5 al 70 % en peso, preferiblemente del 10 al 50 % en peso, en los concentrados emulsionables y de 0,5 a 20 % en peso, preferiblemente de 1 a 10 % en peso, en los preparados en polvo fino.

5 Los ejemplos no limitativos de las composiciones herbicidas y reguladoras del crecimiento de las plantas están ilustrados a continuación:

EJEMPLO 20

Polvo mojable

	<u>Partes en peso</u>
10 Compuesto 1	30 40
Tierra de diatomeas	63 52
Alquilsulfato sódico	7 3
Carbón blanco	2

15 Estos ingredientes se mezclan homogéneamente y se micronizan hasta formar partículas finas. Así se obtiene un polvo mojable que contiene 30 % de ingrediente activo. Durante su uso práctico, se diluye hasta una cierta concentración con agua y se pulveriza en forma de suspensión.

EJEMPLO 21

Polvo mojable

	<u>Partes en peso</u>
20 Compuesto 1	40
Tierra de diatomeas	52
25 Alquilsulfato sódico	5
Carbón blanco	3

30 Estos ingredientes se mezclan homogéneamente y se micronizan hasta formar partículas finas. Así se obtiene un polvo mojable que contiene 40 % de ingrediente activo. Durante su uso práctico, se diluye hasta una cierta concen-

22 AGO 1975

1

tración con agua y se pulveriza en forma de suspensión.

EJEMPLO 22

Concentrado emulsionable

5

	<u>Partes en peso</u>
Compuesto 3	20
Xileno	40
Dimetilformamida	32
Polioxietilen-fenil-éter	8

10

Estos ingredientes se mezclan y disuelven. Así se obtiene un concentrado emulsionable que contiene 20 % de ingrediente activo. En el uso práctico, se diluye hasta cierta concentración con agua y después se pulveriza en forma de emulsión.

EJEMPLO 23

15

Concentrado emulsionable

	<u>Partes en peso</u>
Compuesto 4	10
Xileno	50
Ciclohexano	20
Dimetilformamida	14
Polioxietilen-fenil-éter	6

20

Estos ingredientes se mezclan y disuelven. Así se obtiene un concentrado emulsionable que contiene 10 % del ingrediente activo. En el uso práctico, se diluye hasta cierta concentración con agua y después se pulveriza en forma de emulsión.

25

EJEMPLO 24

Preparado en polvo fino

30

	<u>Partes en peso</u>
Compuesto 5	7



1

Partes en peso

Talco	40
Bentonita	10
Arcilla	40
Alquilsulfato sódico	3

5

Estos ingredientes se mezclan homogéneamente y se micronizan hasta formar partículas finas. Las partículas finas se convierten en gránulos con un diámetro comprendido entre 0,5-1,0 mm mediante un granulador. Así se obtiene un preparado en polvo fino que contiene 7 % de ingrediente activo. En el uso práctico se aplica directamente.

10

EJEMPLO 25

Preparado en polvo fino

15

Partes en peso

Compuesto 6	3
Talco	85
Bentonita	9
Carboximetilcelulosa	1
Alquilsulfato sódico	2

20

Estos ingredientes se mezclan homogéneamente y se micronizan hasta formar partículas finas. Las partículas finas se transforman en gránulos con un diámetro de 0,5 a 1,0 mm, mediante un granulador. Así se obtiene un preparado en polvo fino que contiene 3 % de ingrediente activo. En su uso práctico se aplica directamente.

25

Los Ejemplos 20 a 25 no pretenden limitar los agentes emulsionantes, humectantes o dispersantes, vehículos y disolventes a los descritos a título de ilustración.

30

Los compuestos de la Tabla I poseen unas actividades herbicida y reguladora del crecimiento de la planta



1 muy superiores en comparación con las de los compuestos co-
nocidos.

5 Los superiores efectos herbicidas y reguladores
del crecimiento de las plantas de los nuevos compuestos de
esta invención quedan claramente ilustrados por los siguien-
tes ensayos.

Ensayo 1

10 Se determina el efecto sobre la pata de gallina
grande (Digitaria adscendens), trébol de huerta (Oxalis
corniculata), puncia (Cyperus microiria), ceñilgo común
(Stellaria media), y trébol común.

15 Los compuestos se formulan en forma de polvo moja-
ble de manera similar a la del Ejemplo 20 y se prepara una
suspensión acuosa diluyendo cada uno de los polvos mojables.

20 Cuando las plantas experimentales comienzan a ger-
minar, se pulveriza sobre la superficie del terreno cada una
de las suspensiones. Al cabo de 25 días se cuenta el número
de plantas vivas.

Los resultados están indicados en la Tabla II.

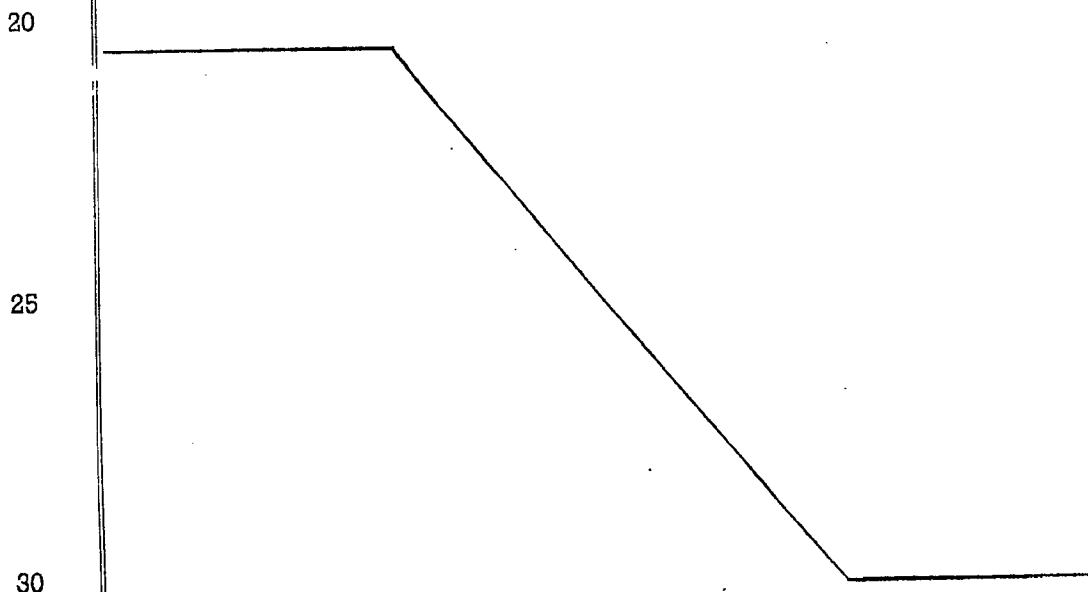


TABLA II

Número de matas de hierbas vivas

Compuesto de ensayo	Proporción aplicada, g/10a	Pata de gallina grande	Número de matas de hierbas vivas		
			Treból de huerta	Juncia	Ceñilgo común
	1000	0	0	0	2
21	500	0	0	0	3
	250	2	3	1	6
2,4-Dicloro-4'-nitrodifenil-éter	1000	0	0	0	0
	500	0	0	0	2
	250	0	0	1	5
Sin tratamiento	-	10	4	8	6

1

5

10

15

20

25

30



1

5

10

15

20

25

30

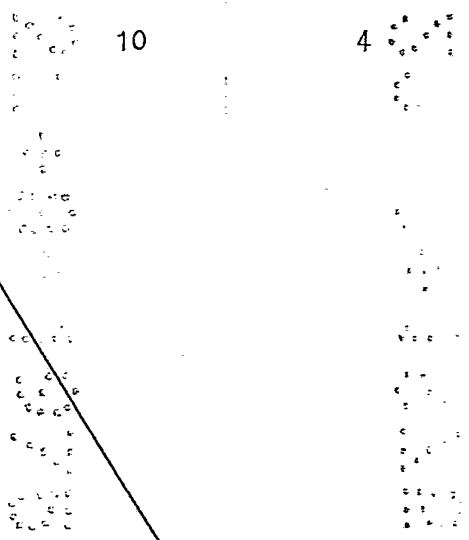
<u>Compuesto de ensayo</u>	<u>Proporción aplicada g/10a</u>
	1000
21	500
	250
2,4-Dicloro-4'-nitrodife- nil-éter	1000
	500
	250
Sin tratamiento	-



TABLA II

Número de matas hierbas vivas

<u>Proporción aplicada,</u> <u>g/10a</u>	<u>Pata de galli</u> <u>na grande</u>	<u>Trébol de</u> <u>huerta</u>	<u>Juncia</u>	<u>Ceñilgo</u> <u>común</u>	<u>Trébol</u>
1000	0	0	0	2	2
500	0	0	0	3	3
250	2	3	1	6	5
1000	0	0	0	0	0
500	0	0	0	2	1
250	0	0	1	5	1
-	10	4	8	6	5





1 Ensayo 2

Los compuestos experimentales se formularon como polvos mojables de manera similar a la del Ejemplo 20 y se prepararon suspensiones acuosas diluyendo cada uno de los polvos mojables.

5 Se pulverizaron sobre las hojas de unas plantitas de rábano japonés y cerreig en macetas. Al cabo de 2 semanas, se examinó el grado de daño a las plantas experimentales.

10 Los resultados se encuentran en la Tabla III, donde los números 0 a 5 tienen el siguiente significado:

- 0: efecto nulo
- 1: algunas manchas ligeramente quemadas
- 2: lesiones marcadas en las hojas
- 3: algunas hojas y parte de los tallos parcialmente muertos
- 4: planta parcialmente destruída
- 5: planta completamente destruída

TABLA III

20	<u>Compuesto de ensayo</u>	<u>Concentración de compuesto activo (ppm)</u>	<u>Rábano japonés</u>	<u>Cerreig</u>
	21	1000	0	5
		500	0	5
	29	1000	0	5
		500	0	5
25	34	1000	0	5
		500	0	5
	3',4'-Dicloropropionanilida	1000	0	5
		500	0	5
30	Sin tratamiento	-	0	0

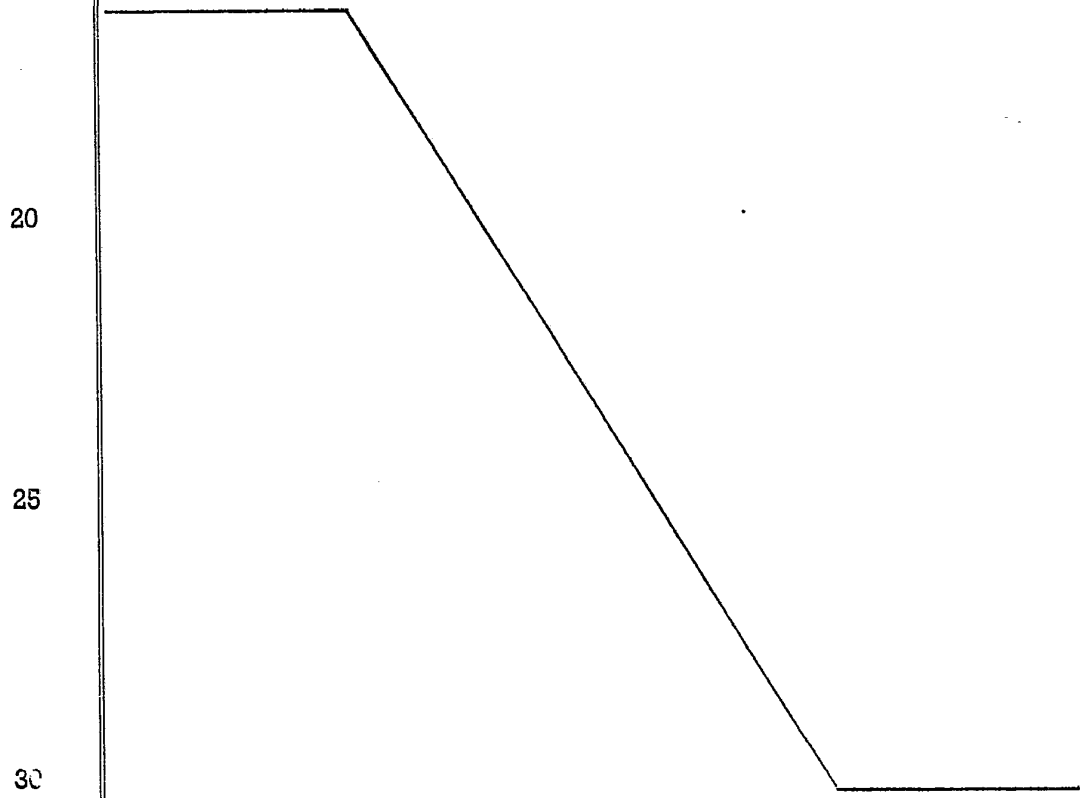


1 Ensayo 3

Los compuestos de ensayo se formularon en forma de polvos mojables de manera similar a la del Ejemplo 20 y se prepararon suspensiones acuosas diluyendo cada uno de los polvos mojables. Se vertieron en bandejas con un diámetro de 11 cm y se colocó un papel de filtro, a razón de 10 cc en cada bandeja.

Las simientes de las plantas experimentales se inocularon sobre el papel de filtro humedecido por la suspensión acuosa y se instalaron en un invernadero a una temperatura de 30°C. Al cabo de una semana se examinó el grado de daños causados a las plantas experimentales.

Los resultados se encuentran en la Tabla IV, donde los valores 0 a 5 tienen el mismo significado que en el Ensayo 2.



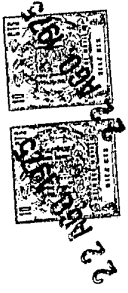


TABLA IV

Compuesto de ensayo	Concentración de compuesto activo (ppm)	Plantas herbáceas		Plantas de hoja ancha			
		Cereig	Pata de g. llina grande	Rábano japonés	Tomate	Pepino	Trigo sarraceno
	100	5	5	0	0	0	0
26	50	5	5	0	0	0	0
	25	5	5	0	0	0	0
	100	5	5	4	5	3	5
NIP*	50	5	5	4	5	2	5
	25	4	5	3	5	2	5
Sin tratamiento	-	0	0	0	0	0	0

* NIP: éter 2,4-diclorofenil-p-nitrofenílico

1

5

10

15

20

25

30

			<u>TABI</u>
			<u>Plan</u>
	<u>Compuesto de ensayo</u>	<u>Concentración de compuesto activo (ppm)</u>	<u>Cerrei</u>
1			
5		100	5
	26	50	5
		25	5
		100	5
	NIP [*]	50	5
		25	4
10	Sin tratamiento	-	0
	* NIP: éter 2,4-diclorofenil-p-nitrofenílico		
15			
20			
25			
30			

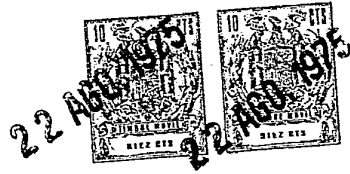
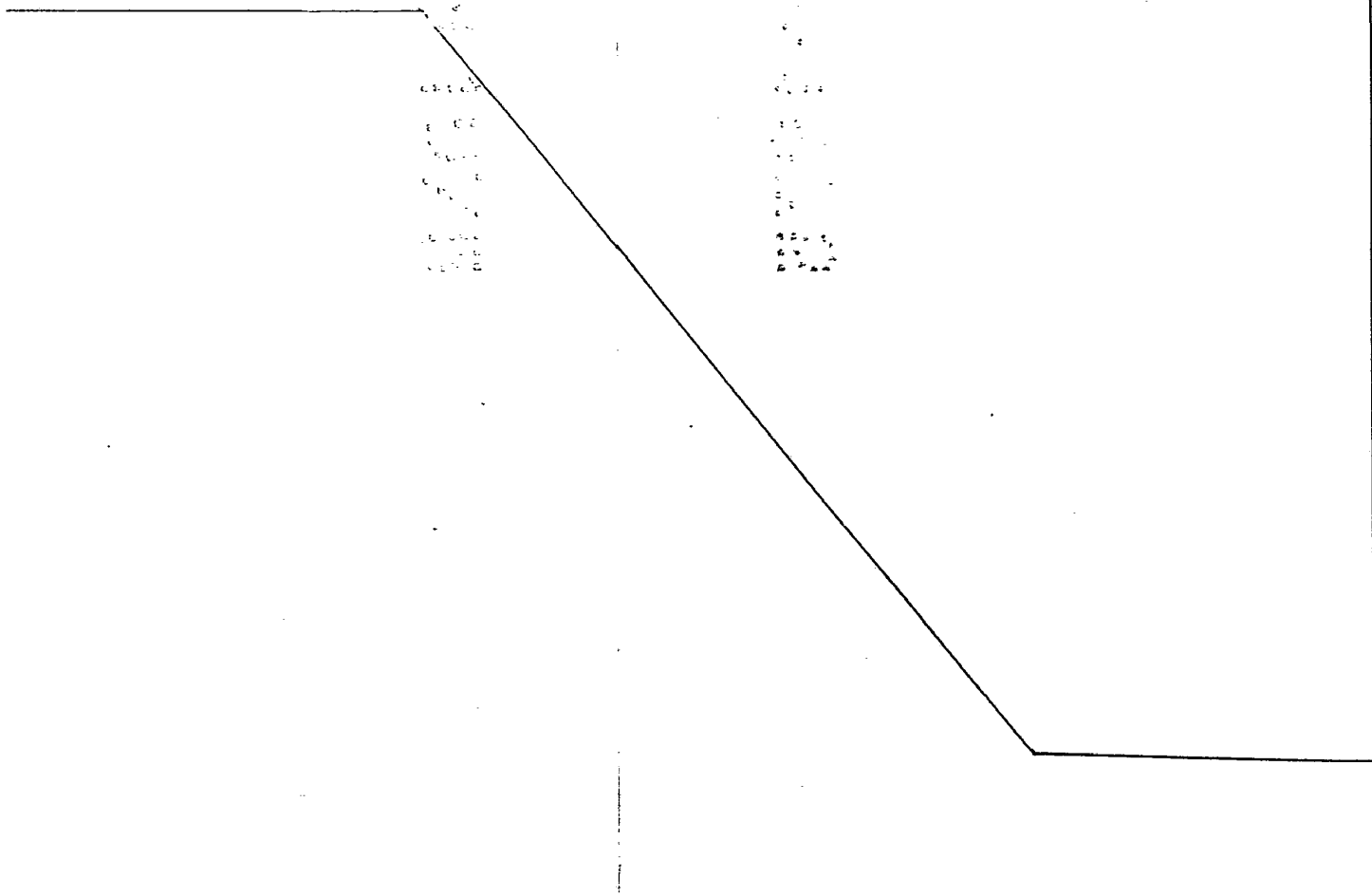


TABLA IV

Concentración de compuesto activo (ppm)	Plantas herbáceas		Plantas de hoja ancha			
	<u>Cerreig</u>	<u>Pata. de ga llina grande</u>	<u>Rábano japonés</u>	<u>Tomate</u>	<u>Pepino</u>	<u>Trigo sarraceno</u>
100	5	5	0	0	0	0
50	5	5	0	0	0	0
25	5	5	0	0	0	0
100	5	5	4	5	3	5
50	5	5	4	5	2	5
25	4	5	3	5	2	5
-	0	0	0	0	0	0

-p-nitrofenílico



22 AGO 1975

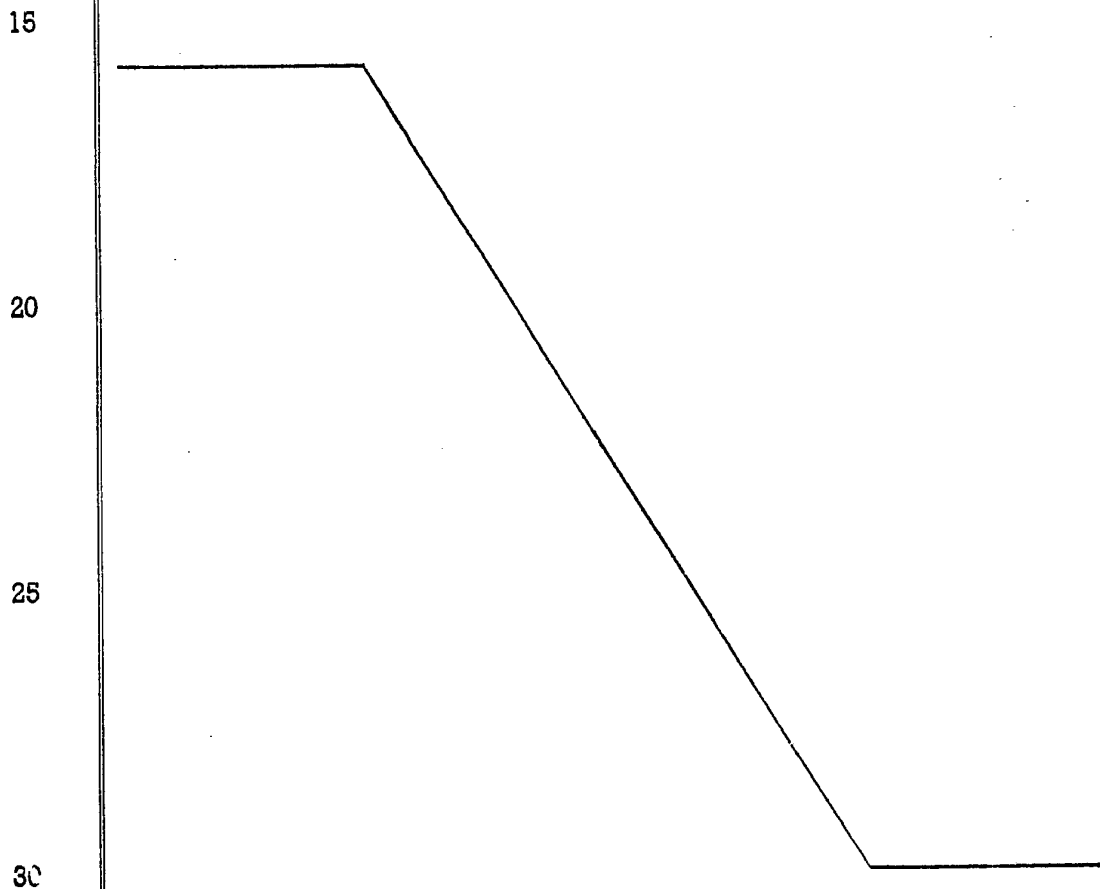
1 Ensayo 4

5 Los compuestos de ensayo fueron formulados en forma de concentrado emulsionable de manera similar a la del Ejemplo 21 y se prepararon emulsiones acuosas diluyendo cada uno de los concentrados emulsionables.

Se sembraron las semillas de las plantas experimentales y se llenaron con tierra.

6 Cuando las plantas experimentales habían crecido hasta una altura de 5-8 cm, se pulverizó cada una de las emulsiones sobre las hojas de la planta. Al cabo de 2 semanas se examinó el grado de daño causado a la planta experimental.

10 Los resultados se encuentran en la Tabla V, donde los valores 0 a 5 tienen el mismo significado que en el Ensayo 2.



22 AGO 1955
22 AGO 1955

TABLA V

Compuesto de ensayo	Concentración de compuesto activo (ppm)	Plantas herbáceas		Plantas de hoja ancha												
		Cereals	Agrostis	Guisante	Japónés	Rábano	Berzas	Pepino	Lla welsh	Zana-horias	Remo-lachas	Espi-nacas	Tomate			
27	500	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
31	2000	5	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
33	1000	5	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
DCPA*	1000	5	3	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Sin tratamiento	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

* DCPA: Tetraclorotereftalato de dimetilo

1

5

10

15

20

25

30

1

5

10

15

20

25

30

<u>Compuesto de ensayo</u>	<u>Concentración de compuesto activo (ppm)</u>	<u>Plantas herbáceas</u>		
		<u>Cerreig</u>	<u>Agrostis</u>	<u>Guisante</u>
27	500	5	0	0
31	2000	5	2	0
33	1000	5	1	0
DGPA [⌘]	1000	5	3	5
Sin tratamiento	-	0	0	0

⌘ DGPA: Tetraclorotereftalato de dimetilo



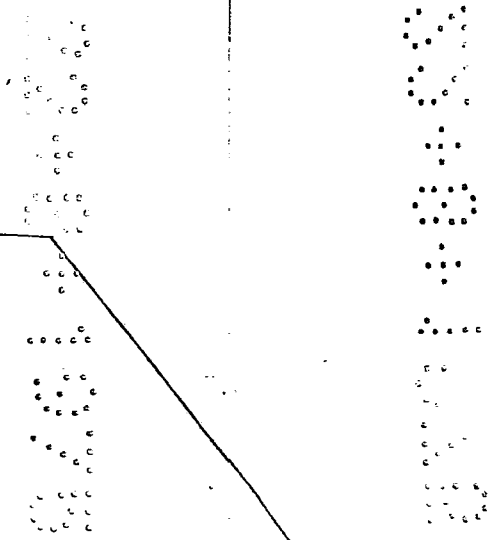
TABLA V

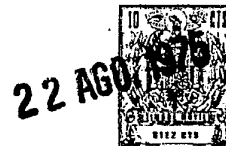
Plantas herbáceas

Plantas de hoja ancha

Reig	Agrostis	Guisante	Rábano japonés	Pepino	Berzas	Cebolla welsh	Zana-horias	Remolachas	Espinacas	Tomate
5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	3	5	5	5	5	5	5	5	4	5
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

de dimetilo



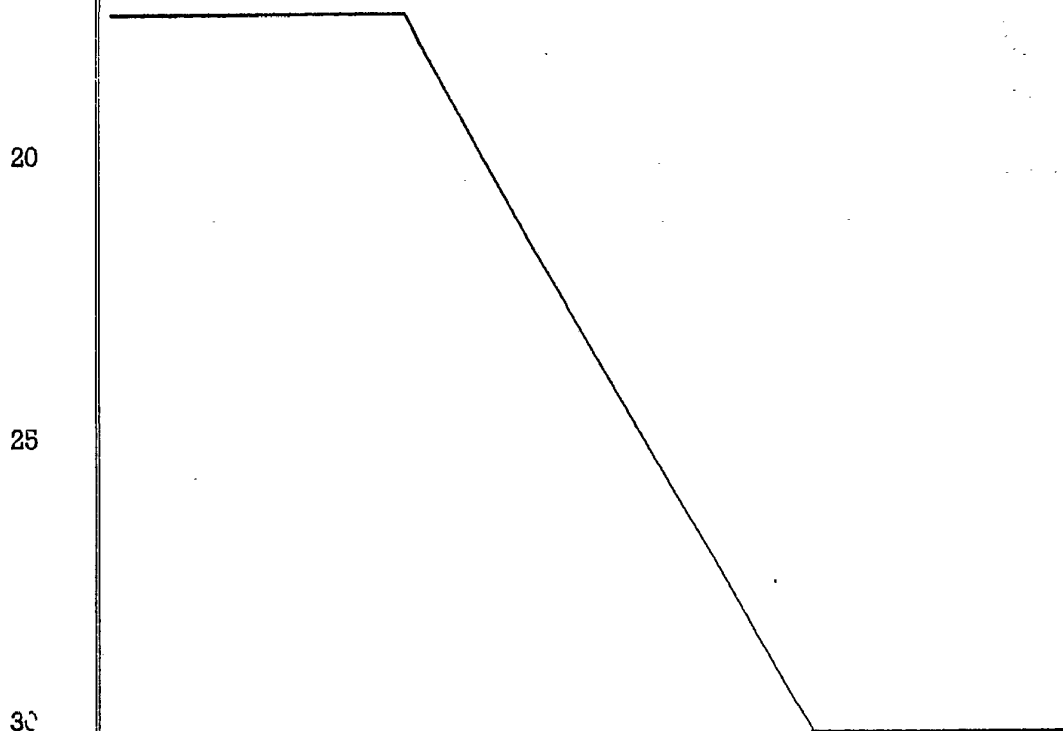


1 Ensayo 5

5 Los compuestos de ensayo fueron formulados en forma de polvo mojable de manera similar a la del Ejemplo 20 y se prepararon suspensiones acuosas diluyendo cada polvo mojable.

10 Unas 100 semillas de pata de gallina grande (Digitaria adscendens), pelosa (Poa annua), cenizo (Chenopodium album), ceñilgo común (Stellaria media), arroz de altura y soja se sembraron en un terreno normal y se cubrieron ligeramente con tierra, vertiendo agua suficiente para humedecer la tierra. Después se pulverizó sobre la superficie del terreno cada una de las suspensiones. Al cabo de 3 semanas se examinó el grado de daño a las plantas experimentales.

15 Los resultados se encuentran en la Tabla VI, donde los valores de 0 a 5 tienen el mismo significado que en el Ensayo 2.



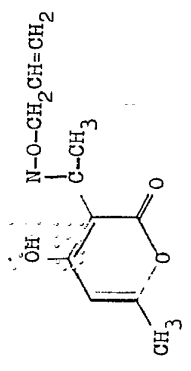


1

TABLA VI

Compuesto de ensayo	Proporción de aplicación (#/10a)	Fecha de aplicación grande	Cerreaig anual	Genizo	Cenill-go común	Arroz de altura	Soja
7	500	5	5	0	0	0	0
8	250	5	5	0	0	0	0
19	500	5	5	5	5	0	0
	250	5	5	5	5	0	0
25	500	5	5	0	0	0	0
	250	5	5	5	5	0	0
41	500	5	5	0	0	0	0
	250	5	5	5	5	0	0
Compuesto comparativo*	500	5	5	2	2	0	0
Sin tratamiento	250	4	4	0	1	0	0
	-	0	0	0	0	0	0

* Publicación de patente japonesa nº 16916/1971



5

10

15

20

25

30

1

5

10

15

20

25

30

<u>Compuesto de ensayo</u>	<u>Proporción de aplicación (g/10a)</u>
7	500
8	500
19	500
25	500
41	500
Compuesto comparativo*	500
Sin tratamiento	-

* Publicación de patente japonesa nº 16916/1971

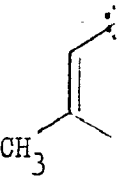
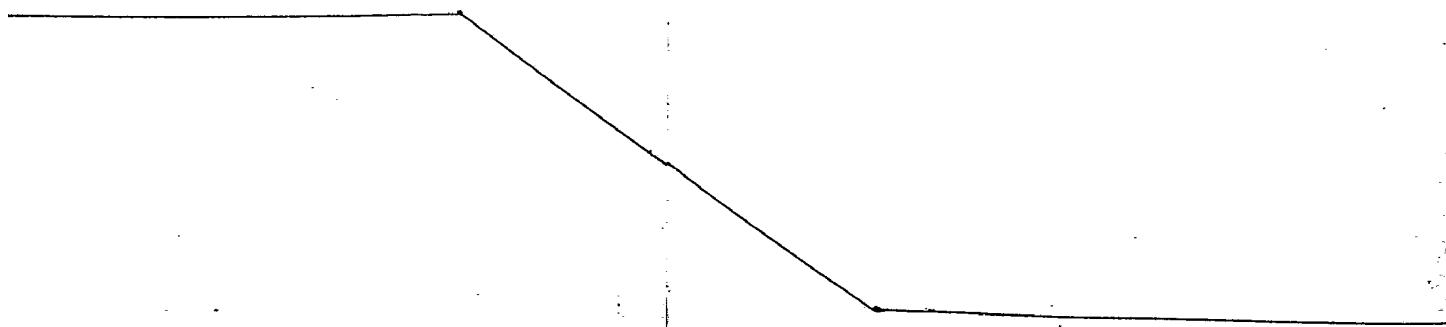
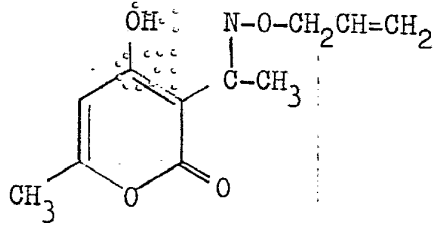




TABLA VI

<u>o</u>	<u>Proporción de apli-</u> <u>cación (g/10a)</u>	<u>Pata de ga-</u> <u>llina grñde</u>	<u>Cerreig</u> <u>anual</u>	<u>Genizo</u>	<u>Ceñil-</u> <u>go común</u>	<u>Arroz</u> <u>de altura</u>	<u>Soja</u>
	500	5	5	0	0	0	0
	250	5	5	0	0	0	0
	500	5	5	5	5	0	0
	250	5	5	5	5	0	0
	500	5	5	0	0	0	0
	250	5	5	0	0	0	0
	500	5	5	5	5	0	0
	250	5	5	5	5	0	0
	500	5	5	0	0	0	0
	250	5	5	0	0	0	0
	500	5	5	2	2	0	0
	250	4	4	0	1	0	0
	-	0	0	0	0	0	0

aponesa nº 16916/1971





1

Ensayo 6

5

Los compuestos de ensayo se formularon en forma de polvo mojable de manera similar a la del Ejemplo 20 y se prepararon suspensiones acuosas diluyendo cada uno de los polvos mojables.

10

Unas 100 semillas de pata de gallina grande (Digitaria adscendens), pelosa (Poa annua), cenizo (Chenopodium album), ceñilgo común (Stellaria media), trigo y soja se sembraron en un terreno normal y se cubrieron ligeramente con tierra, instalando las macetas en el invernadero.

15

Cuando las plantas experimentales se habían desarrollado hasta la fase de 2-4 hojas, se pulverizó cada una de las suspensiones sobre las hojas de las plantas a razón de 100 litros/10a en todas las bandejas. Al cabo de 3 semanas, se examinó el grado de daño causado a las plantas experimentales.

20

Los resultados se encuentran en la Tabla VII, donde los valores de 0 a 5 tienen el mismo significado que en el Ensayo 2.

25

30

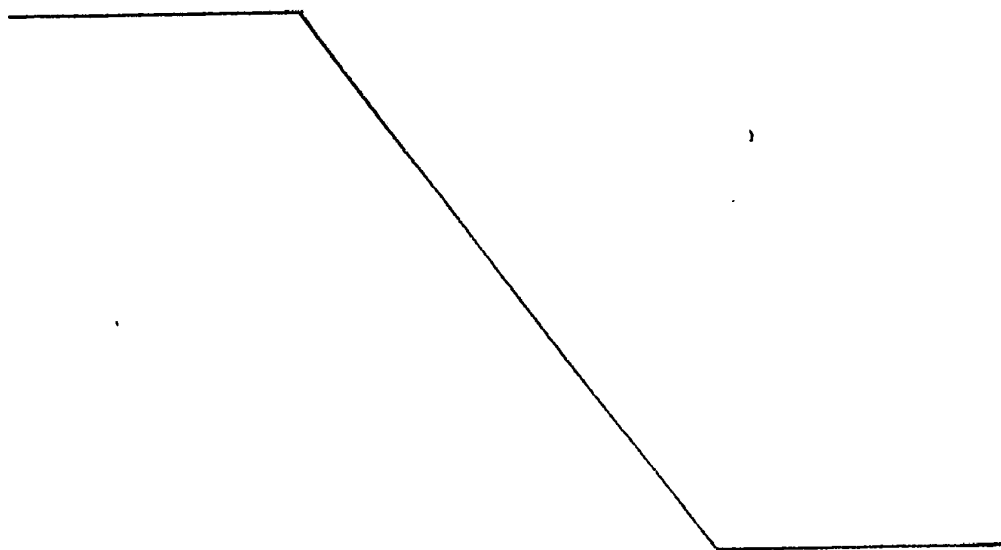
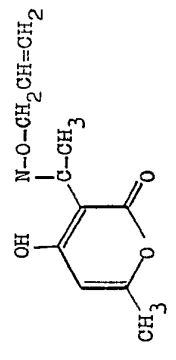




TABLA VII

Compuesto de ensayo	Concentración de compuesto activo (ppm)	Pata de gallina grande	Pelosa	Cenizo	Cenizo común	Trigo Soja
1	1000	5	5	0	0	0
3	1000	5	5	0	0	0
7	1000	5	5	0	0	0
11	1000	5	5	0	0	0
19	1000	5	5	0	0	0
24	1000	5	5	0	0	0
36	1000	5	5	0	0	0
41	1000	5	5	0	0	0
2	1000	5	5	5	5	4
4	1000	5	5	5	5	5
8	1000	5	5	5	5	4
25	1000	5	5	5	5	1
38	1000	5	5	5	5	0
* Compuesto comparativo	1000	5	5	1	2	3
Sin tratamiento	1000	0	0	0	0	0

* Publicación de patente japonesa nº 16916/1971



1

5

10

15

20

25

30

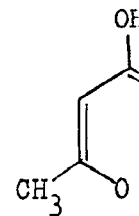
1

TABL

	Compuesto de ensayo	Concentración puesto activo
5	1	1000
	3	1000
	7	1000
	11	1000
	19	1000
10	24	1000
	36	1000
	41	1000
	2	1000
	4	1000
15	8	1000
	25	1000
	38	1000
	* Compuesto comparativo	1000
20	Sin tratamiento	

* Publicación de patente japonesa nº 16916/1971

25



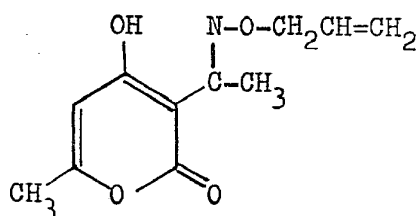
30

22 AGO. 1975
22 AGO. 1975

TABLA VII

Concentración de compuesto activo (ppm)	Pata de gallina grande	Pelosa	Cenizo	Ceñilgo común	Trigo	Soja
1000	5	5	0	0	0	0
1000	5	5	0	0	0	0
1000	5	5	0	0	0	0
1000	5	5	0	0	0	0
1000	5	5	0	0	0	0
1000	5	5	0	0	0	0
1000	5	5	0	0	0	0
1000	5	5	0	0	0	0
1000	5	5	5	5	4	1
1000	5	5	5	5	5	0
1000	5	5	5	5	4	2
1000	5	5	5	5	1	0
1000	5	5	5	5	0	0
1000	5	5	1	2	3	0
0	0	0	0	0	0	0

ionesa nº 16916/1971



22 AGO 1975

1 Ensayo 7. Efecto de enanismo

Los compuestos de ensayo fueron formulados en forma de concentrados emulsionables de manera similar al Ejemplo 21 y se prepararon emulsiones acuosas diluyendo cada uno de los concentrados emulsionables.

Dos años después de ser transplantado al terreno, un césped coreano fué dividido en placas de 50 cm x 50 cm. Cuando la hierba experimental crecía activamente, se segó a una altura de 5 cm y se pulverizó sobre la misma cada una de las emulsiones a razón de 1000 litros/10a. Al cabo de 15 y 30 días se midió la altura de la hierba.

Los resultados se encuentran en la Tabla VIII, donde los valores 0 a 5 tienen el siguiente significado:

- 0: efecto nulo - la altura de la hierba es igual a la de la pradera no tratada
- 5: indica un efecto deseable de enanismo.

TABLA VIII

Compuesto de ensayo	Concentración de compuesto activo (ppm)	Efecto de enanismo	
		15 días	30 días
1	5000	5	5
	2500	4	3
3	5000	5	4
	2500	4	3-4
4	5000	5	5
	2500	4	3
9	5000	4-5	4
	2500	4	2
16	5000	5	5
	2500	4	4
17	5000	5	5

22 AGO 1973

1

TABLA VIII (continuación)

	Compuesto de ensayo	Concentración de compuesto activo (ppm)	Efecto de enanismo	
			15 días	30 días
		2500	4	4
5	19	5000	5	5
		2500	4-5	4
	24	5000	5	4
		2500	4	2
	25	5000	5	5
10		2500	4	3-4
	28	5000	4-5	4
		2500	4	3
	36	5000	4-5	4
15		2500	4	2
	37	5000	5	5
		2500	4	4
	41	5000	5	4
		2500	4	3-4
20	Sin tratamiento	-	0	0

Ensayo 8

25

Los compuestos de ensayo fueron formulados en forma de polvo mojable de manera similar a la del Ejemplo 20 y se prepararon suspensiones acuosas diluyendo cada uno de los polvos mojables.

30

Dos años después de haber sido transplantedo al terreno, un césped coreano se dividió en placas de 50 cm x 50 cm. Antes de la germinación se pulverizó sobre la hierba cada una de las suspensiones. Al cabo de 30 y 50 días se midió la altura de los tallos germinados.

Los resultados se encuentran en la Tabla IX.



22 AGO 1975

1

TABLA IX

Altura media de los tallos germinados (cm)

Compuesto de ensayo	Proporción de aplicación (g/10a)	Altura media de los tallos germinados (cm)	
		30 días	50 días
21	500	5,3	10,6
	250	6,5	11,8
22	500	4,9	9,5
	250	6,5	10,8
26	500	5,2	10,8
	250	6,4	12,0
33	500	5,1	10,4
	250	6,4	11,9
Sin tratamiento	-	8,9	16,5

5

10

Ensayo 9. Efecto de enanismo

15

Los compuestos de ensayo se formularon en forma de concentrados emulsionables de manera similar a la del Ejemplo 21 y se prepararon emulsiones acuosas diluyendo cada uno de los concentrados emulsionables.

20

Dos años después de haber sido transplantado al terreno, un césped coreano se dividió en placas de 50 cm x 50 cm. Cuando la hierba crecía activamente, se segó hasta una altura de 5 cm y sobre la misma se pulverizó cada una de las emulsiones a razón de 100 litros/10a. Al cabo de 10, 20 y 30 días se midió la altura de la hierba.

25

Los resultados se encuentran en la Tabla X.

30



1

TABLA X

Compuesto de ensayo	Concentración de compuesto activo (ppm)	Altura media de la hierba (cm)			
		10 días	20 días	30 días	
23	5000	8,8	12,8	16,9	
5	2500	9,3	13,8	18,9	
	27	5000	7,1	11,0	13,2
	2500	8,5	12,7	17,8	
	29	5000	7,5	10,6	13,9
	2500	8,8	12,9	18,3	
	10	34	5000	6,8	8,9
		2500	8,0	11,8	14,7
Sin tratamiento	-	9,6	14,8	20,0	

Ensayo 10. Efecto de inhibición de la formación de capullos

15

Los compuestos de ensayo se formularon en forma de concentrado emulsionable de manera similar a la del Ejemplo 21 y se prepararon emulsiones acuosas diluyendo cada uno de los concentrados emulsionables.

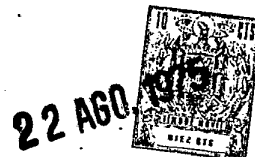
20

Tres años después de haber sido transplantado al terreno, un césped coreano se dividió en placas de 50 cm x 50 cm. Al terminar su desarrollo, se pulverizó cada una de las emulsiones sobre la hierba a razón de 100 litros/10a. Al cabo de 30 días se midió el número de capullos.

25

Los resultados se encuentran en la Tabla XI.

30



1

TABLA XI

<u>Compuesto de ensayo</u>	<u>Concentración de compuesto activo (ppm)</u>	<u>Número de capullos (por cada 50 cm x 50 cm)</u>
	10.000	0
5		
31	5.000	188
	2.500	239
	1.250	340
Sin tratamiento	-	1021

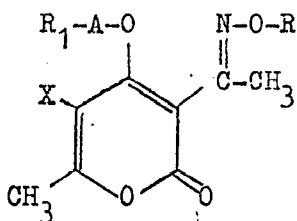
10

En resumen, la Patente de Invención que se solicita: deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la producción de nuevos compuestos derivados de α -pirona de fórmula

15



donde

20

X es hidrógeno o bromo;

R es alquilo inferior o alqueno inferior de 6 o menos átomos de carbono;

A es carbonilo o sulfonilo;

25

R₁ es alquilo de 6 o menos átomos de carbono,

haloalquilo inferior,

cicloalquilo inferior,

alqueno inferior,

alcoxi inferior,

fenilo o fenilo sustituido con uno o dos sustituyentes

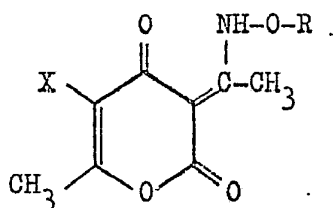
30

seleccionados entre el grupo formado por meti-

22 AGO 1975

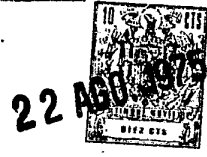
1
5
10
15
20
25
30

lo, metoxi o nitro,
bencilo, o
fenoximetilo o fenoximetilo sustituido con uno o dos
sustituyentes seleccionados entre el grupo formado
por un átomo de halógeno o metilo, caracterizado
porque se hace reaccionar una sal metálica alcalina de un
compuesto de fórmula:



donde R y X tienen el significado dado anteriormente, con
un hidróxido alcalino en un disolvente inerte y en hacer
reaccionar dicho compuesto de sal metálica alcalina con un
compuesto de fórmula Y - A - R₁
donde A y R₁ tienen el significado dado anteriormente e Y
es un átomo de halógeno, en un disolvente inerte a una tem-
peratura de -10°C hasta el punto de ebullición del disolven-
te empleado.

2. Se reivindica por último como objeto sobre el que
ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN
PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE NUEVOS COMPUESTOS DERI-
VADOS DE δ -PIRONA.



1 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente memoria descriptiva que consta de cuarenta y seis
páginas mecanografiadas.

5 Madrid, 11 de abril 1.973

BERNARDO UNGRIA

P.P.

A handwritten signature in dark ink is written over the typed name "BERNARDO UNGRIA". The signature is cursive and appears to read "Bernardo Ungria".

10

15

20

25

30