



EX-1012: 207.D // A.O.I.N

Nº 420.766

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

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 DERIVADOS DE α -PIRONA.

Prioridad: Patente japonesa n.º 117141/1972 del 24-11-72



1

Esta invención se refiere a nuevos compuestos de derivados de α -pirona, a un procedimiento para su preparación y a su aplicación como herbicidas con actividad selectiva y reguladora 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 la planta o al terreno los citados compuestos.

10

Además de los efectos antes mencionados, los compuestos de esta invención presentan actividad fungicida.

Un objeto de esta invención es preparar nuevos derivados de α -pirona y sales metálicas de los mismos.

15

Otro objeto es preparar composiciones y procedimientos mejorados para destruir las plantas indeseables.

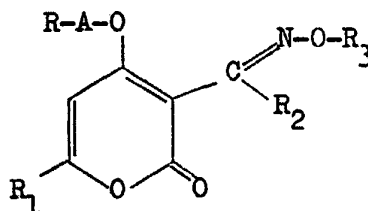
Los inventores sintetizaron algunos compuestos derivados de α -pirona y determinaron sus actividades biológicas.

20

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

Los nuevos compuestos de esta invención se caracterizan por la siguiente fórmula:

25



30



1 donde

R₁ es alquilo de 2 a 6 átomos de carbono o fenilo;

R₂ es alquilo de 2 a 6 átomos de carbono o fenilo;

5 R₃ es alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, alquenilo de 6 átomos de carbono o menos o alquinilo de 6 átomos de carbono o menos;

R es alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, fenilo o fenilo sustituido con un grupo halógeno, metilo, metoxi o nitro; y

10 A es carbonilo o sulfonilo.

Los compuestos son especialmente eficaces como herbicidas selectivos para las malas hierbas tales como pelosa anual (Poa annua), carricera de agua (Alopecurus aequalis), pata de gallina gigante (Digitaria adscendens) y otras; especialmente se ha encontrado ahora que los compuestos apenas producen daños a las plantas leguminosas como las habichuela adzuki (Phaseolus angularis) y la soja (Glycine max) ni a las plantas de hoja ancha como la remolacha azucarera que fácilmente sufren de fitotoxicidad. Los compuestos de esta invención pueden ser aplicados directamente al terreno como tratamientos de pre-emergencia o como tratamiento de post-emergencia al follaje de las plantas o pueden ser mezclados íntimamente con la tierra.

25 Ya se sabe que los derivados de 4-hidroxi-6-metil- α -pirona presentan propiedades herbicidas, como descubre la patente japonesa publicada nº 16.916/1971.

30 Pero con objeto de destruir por completo las citadas malas hierbas, es necesaria una gran cantidad del producto químico herbicida antes citado y esto constituye un inconveniente del herbicida mencionado.



1 En otras palabras, de acuerdo con las descripciones
de la patente publicada antes mencionada y con los resultados
de experimentos adicionales posteriores realizados por estos
inventores, una cantidad de producto químico que asciende a
5 500 g de ingrediente efectivo por cada 10 áreas de superficie
puede producir el efecto esperado en el caso de emplearlo en
la práctica pero empleando 250 g de ingrediente efectivo so-
bre 10 áreas de superficie no pueden destruirse por completo
las malas hierbas; en otras palabras, el efecto herbicida no
10 es completo.

 Sin embargo, cuando se emplean los compuestos de es-
ta invención como herbicidas, una cantidad de producto quími-
co conteniendo 250 g de componente efectivo, incluso conte-
niendo 125 g o menos de ingrediente efectivo, aplicada a una
15 superficie de 10 áreas, utilizando un método de tratamiento
igual al del herbicida convencional, presenta un intenso efec-
to herbicida y, por lo tanto, previene perfectamente y exter-
mina las malas hierbas.

 En el caso del tratamiento foliar utilizando los com-
puestos de esta invención, incluso la misma cantidad de pro-
ducto químico que destruye totalmente el cerreig, no produce
ningún daño a las plantas de hoja ancha como rábano, soja
20 (Glycine max), guisante de huerto (Pisum sativum), espinaca
(Spinacia oleracea), remolacha azucarera y zanahoria y, en el
caso del tratamiento del terreno antes de la germinación, in-
cluso la misma cantidad de producto químico que evita la ger-
minación de la pata de gallina gigante (Digitaria adscendens)
25 no produce en absoluto ningún daño a las semillas de las
plantas de hoja ancha.
30



1 Como ya se ha mencionado, la seguridad para las plan-
tas de hoja ancha en cuanto a la fitotoxicidad del herbicida
es extraordinariamente alta y en cuanto a su aplicación, es
decir, en cuanto al tiempo de aplicación, situación y concen-
5 tración, puede utilizarse una gama muy amplia de condiciones.

Ahora se ha encontrado que los nuevos compuestos de
esta invención poseen un efecto de enanismo que controla el
crecimiento excesivo de las plantas perennes, especialmente
del césped y un efecto inhibitor de la formación de capullos.

10 Aunque el césped, que es uno de los cultivos industria-
les, es ampliamente cultivado en jardines y campos de golf,
es muy molesto recortarlo bien y especialmente en el verano,
cuando la pradera se desarrolla bien, se emplea una importan-
te mano de obra para segarla y además, los capullos estropean
15 notablemente su bello aspecto.

Los compuestos de la fórmula general antes descrita
pueden ser aplicados al terreno o a las hojas y presentan los
efectos de enanismo y de inhibición de la formación de capu-
llos y brotes sin dañar al césped.

20 Los compuestos de esta invención presentan un efecto
regulador del crecimiento de las plantas, controlador del de-
sarrollo de nuevos capullos y no producen ningún daño a las
hojas y tallos en desarrollo de los cultivos de hoja ancha
cuando estos compuestos se utilizan en cantidades superiores
25 a las necesarias para destruir las malas hierbas y ejercer la
actividad de herbicidas selectivos en los cultivos de hoja
ancha.

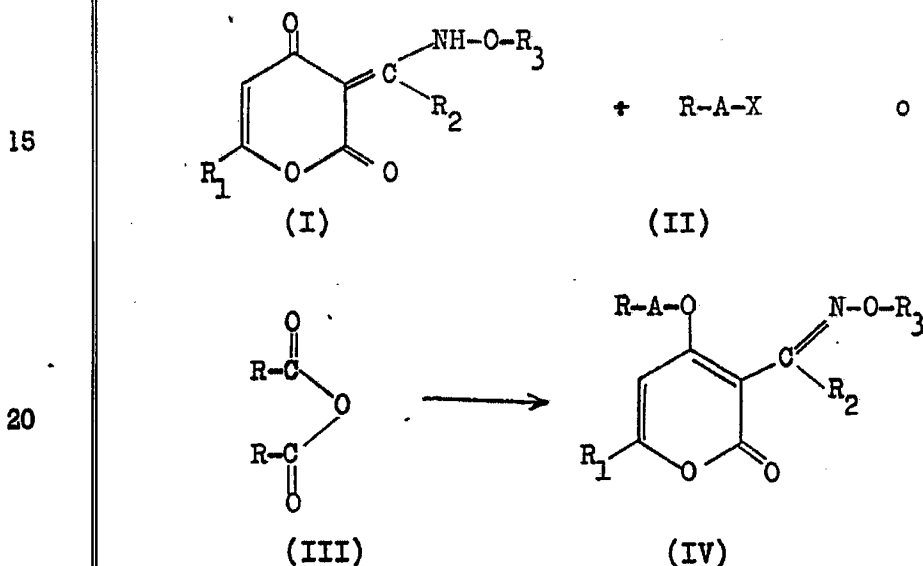
30 El efecto de inhibición del crecimiento de nuevos ca-
pullos en los cultivos de hoja ancha impide el desarrollo de
brotes axilares en el tabaco o crisantemo, detiene el desa-



1 rrollo nutritivo imítel de los árboles frutales o habichuelas
 y además convierte el citado desarrollo en desarrollo repro-
 ductivo. Estos efectos controladores son muy útiles en los
 cultivos industriales.

5 Otra ventaja de esta invención es que no hay peligro
 de toxicidad residual en el terreno ni en las plantas ni de
 toxicidad aguda para los animales de sangre caliente y peces
 porque estos compuestos pueden ser empleados a una baja con-
 centración.

10 Los compuestos de esta invención pueden prepararse
 de acuerdo con la siguiente ecuación:



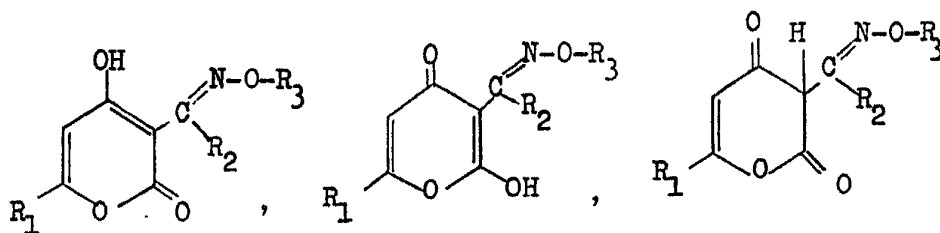
25 donde R_1 , R_2 , R_3 , R y A tienen el significado dado anterior-
 mente y X representa un átomo de halógeno. Con respecto a la
 fórmula (I) anterior, se espera que este compuesto presente
 las tres fórmulas químicas siguientes, debido a su tautome-
 rismo:

30



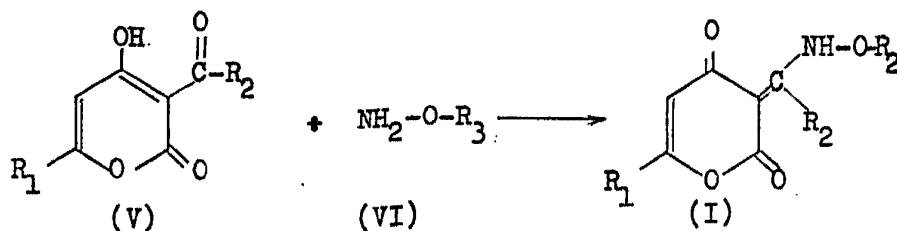
1

5



El material de partida (I) puede prepararse de acuerdo con la siguiente ecuación:

10

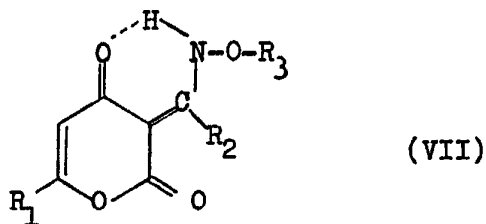


donde R₁, R₂ y R₃ tienen el significado dado anteriormente.

15

El hidrógeno y el oxígeno en el compuesto (I) están situados favorablemente de manera que el protón forma un puente de hidrógeno como muestra la fórmula (VII).

20



Debido al puente de hidrógeno intramolecular anterior, los compuestos de esta invención no pueden obtenerse bajo las condiciones normales de reacción, tales como acilación empleando un anhídrido o un cloruro de acilo junto con una amina terciaria, porque se obtiene el subproducto o el anillo de pirano se abre.

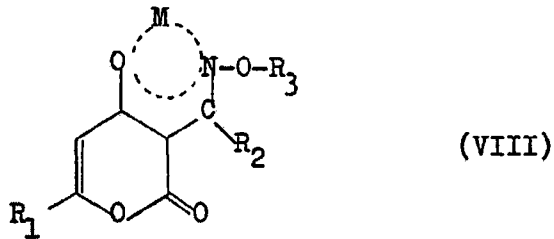
25

30

Después de muchas clases de experimentos e investigaciones, se ha descubierto que los compuestos de esta in-



1 vención se obtienen con rendimientos elevados y satisfacto-
rios cuando el compuesto (VII) se trata con un hidróxido al-
calino como hidróxido sódico o potásico, y el protón del puen-
te de hidrógeno de (VII) se sustituye por un átomo metálico
5 como se indica (VIII):



10 y después de ésto el compuesto (VIII) se hace reaccionar con
los compuestos (II) o (III).

15 Como metales de sustitución en la fórmula (VIII), se
utilizan el sodio, potasio, calcio, bario, manganeso y plata
y preferiblemente los metales alcalinos como sodio o potasio
debido a su bajo precio para las producciones industriales.

20 En el método práctico, los compuestos de esta inven-
ción se preparan por reacción de los compuestos de fórmula
general (II) o (III) con el compuesto (I) que se disuelve en
un disolvente inerte, se añade después un hidróxido alcalino,
como hidróxido sódico o hidróxido potásico, a la mezcla y
así se prepara la sal de metal alcalino de fórmula general
(I).

25 Después de separar esta sal de metal alcalino de la
mezcla de reacción, se hace reaccionar con el compuesto de
fórmula general (II) o (III) o bien la sal de metal alcalino
en la mezcla de reacción se hace reaccionar directamente con
estos compuestos.

30 Como disolvente inerte se utilizan la acetona, éter,
benceno, cloroformo, acetonitrilo, dicloroetano, diclorometa-



1 no, acetato de etilo, dioxano, tolueno, xileno, ácido acético,
co, etc., pero preferiblemente benceno, éter y acetona seca.

La temperatura de reacción está comprendida entre
-10°C y el punto de ebullición del disolvente empleado, pre-
5 feriblemente entre -10 y +30°C y la reacción dura de 20 minu-
tos a varias horas.

Una vez terminada la reacción, el producto crudo se
separa de la mezcla de reacción por extracción con un disol-
vente o por lavado después de destilar el disolvente.

10 En el caso de una sustancia cristalina, el producto
crudo puede ser purificado por recristalización y en el caso
de una sustancia oleosa, el producto crudo puede ser purifica-
do por destilación o aislamiento por cromatografía en co-
lumna.

15 La estructura química del compuesto purificado resul-
tante puede ser identificada y confirmada mediante el análi-
sis elemental, el espectro de resonancia magnética nuclear y
el espectro infrarrojo.

20 Para facilitar la comprensión de este invento, des-
cribimos las siguientes realizaciones específicas preferidas
que son ilustrativas y no limitativas de la invención.

EJEMPLO 1

3-(N-Etoxipropionimidoil)-6-etil-4-metanosulfoniloxi- α -pirona

25 Se disuelven 2,39 g (0,01 moles) de 3-[1-(N-etoxi-
amino)propiliden]-6-etil-3,4-dihidro-2H-piran-2,4-diona en
20 cc de acetona y se añaden a la solución resultante, a la
temperatura ambiente y agitando, 2 cc de una solución acuosa
que contiene 0,4 g (0,01 moles) de sosa cáustica disuelta.
Después se enfría la solución resultante y se añaden gota a
30 gota 1,5 g (0,01 moles) de cloruro de metanosulfonilo, a una



1 temperatura comprendida entre -5 y 0°C . La solución resultante se agita durante unos 15 minutos inmediatamente después de haber acabado la adición y a continuación se agita a la temperatura ambiente durante un periodo de 20 a 30 minutos. Una
5 vez terminada la reacción, la acetona se separa por destilación de la mezcla de reacción a presión reducida. Después se añaden 20 cc de cloroformo y se disuelve la materia residual. La capa clorofórmica resultante se lava con 10 cc de una solución acuosa que contiene 2 % en peso de sosa cáustica y después se lava con 10 cc de agua. La capa clorofórmica se seca con sulfato magnésico. Se filtra la solución clorofórmica y se separa el cloroformo por destilación a presión reducida, obteniéndose así un líquido viscoso e incoloro constituido por
10 3-(N-etoxipropionimidoil)-6-etil-4-metanosulfoniloxi- α -pirona.

15 El rendimiento es de 2,5 g (79 %) y el índice de refracción es: n_D^{24} 1,5187.

EJEMPLO 2

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

20 En 30 cc de éter se suspenden 2,5 g (0,01 moles) de la sal sódica seca de 3-[1-(N-aliloxiamino)butiliden]-6-metil-3,4-dihidro-2H-piran-2,4-diona y después a la suspensión líquida resultante se añaden gota a gota 0,92 g (0,01 moles) de cloruro de propionilo, a una temperatura comprendida entre
25 -5 y 0°C y agitando. Una vez terminada la adición, la suspensión líquida se continúa agitando durante unos 10 minutos y después se agita durante 3 horas a la temperatura ambiente. A continuación se prosigue la reacción durante 1 hora a reflujo. Después de enfriar, los cristales resultantes se separan por filtración y la capa etérea resultante se lava con
30



1 10 cc de una solución acuosa que contiene 2 % de sosa cáustica disuelta y a continuación se lava con 10 cc de agua. Después la capa etérea se seca con sulfato magnésico. Se filtra la solución etérea y el éter se separa por destilación a presión reducida y así se obtiene un líquido viscoso e incoloro
5 constituido por 3-(N-aliloxibutilimidoil)-6-metil-4-propionil-oxi- α -pirona.

El rendimiento es de 2,45 g. (80 %) y el índice de refracción es: n_D^{24} 1,5154.

10

EJEMPLO 3

4-Benzoiloxi-3-(N-etoxipropionimidoil)-6-metil- α -pirona

15

Se lleva a cabo el mismo procedimiento de reacción del Ejemplo 1 pero utilizando 2,25 g (0,01 moles) de 3-[1-(N-etoxiamino)propiliden]-6-metil-3,4-dihidro-2H-piran-2,3-diona, 0,4 g (0,01 moles) de sosa cáustica y 1,45 g (0,01 moles) de cloruro de benzoilo, obteniéndose así 4-benzoiloxi-3-(N-etoxipropionimidoil)-6-metil- α -pirona en forma de líquido viscoso e incoloro.

20

El rendimiento es de 3,1 g (94 %) y el índice de refracción es: n_D^{28} 1,5539.

EJEMPLO 4

4-(4-Clorobenzoiloxi)-3-(N-etoxipropionimidoil)-6-etil- α -pirona

25

Se sigue el mismo procedimiento de reacción del Ejemplo 1 pero empleando 2,39 g (0,01 moles) de 3-[1-(N-etoxiamino)propiliden]-6-etil-3,4-dihidro-2H-piran-2,4-diona, 0,4 g (0,01 moles) de sosa cáustica y 1,75 g (0,01 moles) de cloruro de 4-clorobenzoiloxi y después el disolvente utilizado para la extracción se separa por destilación y el compuesto se
30 recristaliza de n-hexano, obteniéndose así la 4-(4-cloroben-

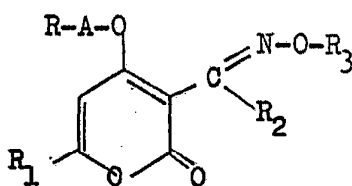


1 zoiloxi)-3-(N-etoxipropionimidoil)-6-etil- α -pirona en forma de plaquetas cristalinas incoloras.

El rendimiento es de 3,3 g (88 %) y el punto de fusión es de 57-59°C.

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

TABLA I





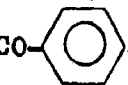
















Compuesto n°	A-R	R ₁	R ₂	R ₃	Constante Física	
15	1	COCH ₃	CH ₃	C ₃ H ₇	CH ₂ CH=CH ₂	n _D ^{23,5} 1,5192
	2	COCH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	n _D ^{24,5} 1,5117
	3	SO ₂ CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	n _D ^{24,5} 1,5137
	4	COC ₂ H ₅	CH ₃	C ₃ H ₇	CH ₂ CH=CH ₂	n _D ²⁴ 1,5154
20	5	COC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	n _D ²⁴ 1,5105
	6	COC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH(CH ₃) ₂	n _D ¹⁹ 1,5055
	7	COC ₂ H ₅			CH ₂ CH=CH ₂	102-104°C
25	8	SO ₂ C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	n _D ²⁴ 1,5101
	9	COCH(CH ₃) ₂	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	n _D ^{24,5} 1,5009
	10	CO(CH ₂) ₁₄ CH ₃	CH ₃	C ₃ H ₇	CH ₂ CH=CH ₂	n _D ^{25,5} 1,4970
30	11	CO- 	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	n _D ²⁸ 1,5539



TABLA I (continuación)

Compues to nº	A-R	R ₁	R ₂	R ₃	Constante fi- sica	
1						
5	12	CO- 	CH ₃	C ₃ H ₇	CH ₂ CH=CH ₂	n _D ²⁶ 1,5590
	13	CO- 	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	n _D ²⁶ 1,5515
	14	CO- 	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₂ CH=CH ₂	n _D ²⁶ 1,5514
10	15	CO- 	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	n _D ^{27,5} 1,5462
	16	CO- 	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₆ H ₁₃	n _D ^{22,5} 1,5310
	17	CO- 	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	n _D ²⁴ 1,5406
15	18	CO- 	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	CH ₂ CH=CH ₂	n _D ²³ 1,5405
	19	SO ₂ - 	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	n _D ²⁸ 1,5506
	20	SO ₂ - 	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₂ CH=CH ₂	n _D ²⁶ 1,5504
20	21	CO- 	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	85-87°C
	22	CO- 	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	65-67°C
	23	CO- 	CH ₃	C ₃ H ₇	CH ₂ CH=CH ₂	78-79°C
25	24	CO- 	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	57-59°C
	25	CO- 	C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	n _D ^{24,5} 1,5573
	26	SO ₂ - 	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	n _D ^{23,5} 1,5525
30	27	CO- 	CH ₃	C ₃ H ₇	CH ₂ CH=CH ₂	n _D ²⁴ 1,5559



1

TABLA I (continuación)

Compues to n ^o	A-R	R ₁	R ₂	R ₃	Constante fí- sica	
28		C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₂ C≡CH	n _D ²⁴	1,5591
29		C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	n _D ^{27,5}	1,5444
30		C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	38-39°C	
31		C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	n _D ^{23,5}	1,5653
32		CH ₃	C ₃ H ₇	CH ₂ CH=CH ₂	n _D ^{24,5}	1,5619
33		C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	63-65°C	
34		C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	85-88°C	
35		C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	103-105°C	

10

15

20

25

30

En adelante, los compuestos de esta invención serán representados como Compuesto n^o de la Tabla I.

Los compuestos de esta invención pueden ser aplicados directamente al suelo como tratamiento de pre-emergencia o como tratamiento de post-emergencia y al follaje de las plantas o pueden ser mezclados íntimamente con el terreno y aplicados al terreno o al follaje en proporciones de 50-1000 g por área, preferiblemente de 100-500 g por área y todavía mejor de 200-300 g por área.

El método de esta invención comprende el empleo de una composición líquida o sólida que contenga uno o más de estos compuestos como ingrediente activo.



1 El ingrediente activo de esta invención puede ser for-
mulado mezclándolo con vehículos adecuados en formas general-
mente utilizadas para los productos químicos agrícolas, tales
5 como polvos mojables, concentrados emulsionables, preparados
en polvo fino, preparados granulados, polvos solubles en agua
y aerosoles. Como vehículos sólidos se utilizan la bentonita,
tierra de diatomeas, apatita, yeso, talco, pirofilita, vermi-
culita, arcilla y otros. Como vehículos líquidos se utilizan
10 el queroseno, aceite mineral, petróleo, nafta disolvente,
benceno, xileno, ciclohexano, ciclohexanona, dimetilformamida,
alcohol, acetona y otros. Algunas veces se añade un agente
tensoactivo para formar un preparado homogéneo y estable.

15 Los compuestos de esta invención también pueden ser
aplicados en mezcla con otros productos químicos que se utili-
zan en agricultura y horticultura y que sean compatibles con
los compuestos de la invención. Estos productos químicos pue-
den ser, aunque no exhaustivamente, las clases de productos
comúnmente conocidos como nutrientes de las plantas, fertili-
zantes, insecticidas, acaricidas, fungicidas, herbicidas y
20 nematocidas.

25 Como se sabe en el caso de los herbicidas, se reco-
mienda que los compuestos de esta invención se apliquen en
mezcla con derivados de urea tales como Linuron o DCMU, deri-
vados de triazina como Atrazine o Simazine y amidas como la
NPA.

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 utilizan, por ejemplo, en un intervalo de
5 a 80 % en peso, preferiblemente de 20 a 80 % en el caso



1 de los polvos mojables; del 5 al 70 % en peso y preferible-
 mente del 10 al 50 % en peso en el caso de los concentrados
 emulsionables y del 0,5 al 20 % en peso y preferiblemente del
 1 al 10 % en peso en los preparados en polvo fino.

5 Así, un polvo mojable o un concentrado emulsionable
 producido se diluye con agua hasta la concentración estableci-
 da y a continuación se utiliza como suspensión o emulsión lí-
 quida para el tratamiento de los terrenos o de las hojas. Ade-
 más, los preparados en polvo fino se utilizan directamente pa-
 10 ra el tratamiento de los terrenos o para el tratamiento fo-
 liar.

A continuación ilustramos varios ejemplos no limitati-
 vos de composiciones fungicidas, herbicidas y reguladoras del
 crecimiento de las plantas.

15

EJEMPLO 5

<u>Polvo mojable</u>	<u>Partes en peso</u>
Compuesto 1	40
Tierra de diatomeas	30
Alquilsulfato sódico	8
20 Talco	22

20

Estos ingredientes se mezclan homogéneamente y se re-
 ducen a partículas finas. En consecuencia se obtiene un polvo
 mojable que contiene 40 % de ingrediente activo. En la prácti-
 ca, se diluye hasta una cierta concentración con agua y se
 25 pulveriza en forma de suspensión.

25

30



1

EJEMPLO 6

<u>Concentrado emulsionable</u>	<u>Partes en peso</u>
Compuesto 2	50
Xileno	30
5 Dimetilformamida	15
Eter polioxietilenfenílico	5

10

Estos ingredientes se mezclan y disuelven. En consecuencia, se obtiene un concentrado emulsionable que contiene 50 % de ingrediente activo. En la práctica, se diluye hasta una cierta concentración con agua y después se pulveriza en forma de emulsión.

EJEMPLO 7

<u>Preparado en polvo fino</u>	<u>Partes en peso</u>
Compuesto 3	10
15 Talco	38
Bentonita	10
Arcilla	37
Alquilsulfato sódico	5

20

Estos ingredientes se mezclan homogéneamente y se reducen a partículas finas. Estas partículas se transforman en gránulos con un diámetro de 0,5 a 1,0 mm mediante una granuladora.

25

En consecuencia se obtiene un preparado en polvo fino que contiene 10 % de ingrediente activo. En la práctica se aplica directamente.

30

Los compuestos de la Tabla I poseen una superior actividad herbicida y reguladora del crecimiento de las plantas en comparación con los compuestos conocidos y además presentan actividad fungicida.



1 Además, debe subrayarse que los compuestos de esta
invencción con una actividad herbicida muy grande responden a
la fórmula general (IV) en la que R₁ y R₂ son alquilo de 2 a
3 átomos de carbono, R₃ es etilo o alilo; cuando A es carboni-
5 lo, R es fenilo o fenilo sustituido con halógeno, metilo, me-
toxi o nitro y cuando A es sulfonilo, R es metilo, fenilo o
fenilo sustituido con halógeno, metilo o metoxi.

10 Los superiores efectos herbicida, regulador del cre-
cimiento de las plantas y fungicida de los nuevos compuestos
de esta invencción son ilustrados claramente mediante los si-
guientes ensayos.

15 Como compuesto comparativo se empleó la 3-(N-etoxi-
acetoimidoil)-4-hidroxi-6-metil- α -pirona que está descrita en
la publicación de la memoria de la patente japonesa número
16.916/1971.

Ensayo 1. Prevención de la germinación de las semillas de
malas hierbas en un suelo agrícola

20 Se preparan unas macetas con una superficie de 780 cm²
conteniendo tierra apretada y una mezcla de semillas de malas
hierbas, a saber, pata de gallina gigante y verdolaga común.
En el momento de iniciarse la germinación de estas semillas,
el concentrado emulsionable, preparado de forma similar a la
descrita en el Ejemplo 6 y diluido con agua hasta la concen-
25 tración establecida, se pulveriza sobre la superficie de la
tierra contenida en la maceta. Al cabo de 25 días después del
tratamiento se examina el estado de crecimiento de las malas
hierbas. Se establece una escala de clasificación con seis
grados comprendidos entre 0 y 5, con los siguientes signifi-
30 cados:



- 1 0 : efecto nulo
- 1 : algunas manchas ligeramente quemadas
- 2 : daño marcado a las hojas
- 3 : algunas hojas y partes de los tallos parcialmen-
- 5 te muertas
- 4 : planta parcialmente destruída
- 5 : planta completamente destruída o germinación
- impedida.

Los resultados se encuentran en la Tabla II.

10

TABLA II

Compues to expe rimental nº	Cantidad de componente efectivo (g/10 a)	Estado de crecimiento de las plantas	
		Pata de galli na gigante	verdolaga común
15	250	5	1
	125	4	0
	62,5	3	0
20	250	5	0
	125	4	0
	62,5	3	0
25	250	5	0
	125	4	0
	62,5	3	0
30	250	5	1
	125	5	0
	62,5	4	0
25	250	5	0
	125	4	0
	62,5	3	0
30	250	5	0
	125	4	0
	62,5	3	0



1

TABLA II (continuación)

	Compues- to expe- rimental nº	Cantidad de componente efectivo (g/10 a)	Estado de crecimiento de las plantas	
			<u>Pata de galli na gigante</u>	<u>verdolaga común</u>
5	13	250	5	1
		125	5	0
		62,5	5	0
	14	250	5	1
		125	5	0
		62,5	4	0
10	17	250	5	0
		125	5	0
		62,5	4	0
	18	250	5	0
		125	5	0
		62,5	4	0
	19	250	5	1
		125	4	0
		62,5	4	0
15	20	250	5	0
		125	4	0
		62,5	3	0
	22	250	5	1
		125	5	0
		62,5	4	0
20	23	250	5	0
		125	4	0
		62,5	3	0
	24	250	5	1
		125	5	0
		62,5	5	0
	25	250	5	0
		125	5	0
		62,5	5	0
25	26	250	5	0
		125	4	0
		62,5	3	0
	27	250	5	0
		125	4	0
		62,5	3	0
30	30	250	5	0
		125	4	0
		62,5	3	0



1

TABLA II (continuación)

	Compues- to expe- rimental nº	Cantidad de componente efectivo (g/10 a)	Estado de crecimiento de las plantas	
			<u>Pata de galli na gigante</u>	<u>verdolaga común</u>
5	31	250	5	1
		125	4	0
		62,5	4	0
	32	250	5	0
		125	4	0
		62,5	3	0
10	33	250	5	1
		125	5	0
		62,5	4	0
	34	250	5	1
		125	5	0
		62,5	4	0
	35	250	5	1
		125	5	0
		62,5	4	0
15	Compuesto comparativo	250	5	1
		125	3	0
		62,5	1	0

Ensayo 2. Tratamiento foliar

20

Unas macetas de 780 cm² de superficie se llenan de tierra, se siembran semillas de pata de gallina gigante y anserina lisa en la tierra, se deposita una blanda capa de tierra sobre las semillas y se cultivan en un invernadero. Cuando estas plantas se han desarrollado hasta la fase de brote de la hoja secundaria o de la cuarta hoja, se prepara un concentrado emulsionable del compuesto experimental por un método similar al del Ejemplo 6, se diluye con agua hasta la concentración especificada y los tallos y hojas de las plantas se tratan por pulverización de 100 litros/10 áreas de la emulsión diluída resultante. Durante las tres semanas subsiguientes al tratamiento con esta pulverización se examina el desarrollo

25

30

de las plantas. Los resultados se encuentran en la Tabla III,



1 donde los valores 0-5 tienen el mismo significado que los del Ensayo 2.

TABLA III

5	Compues- to expe- rimental nº	Cantidad de componente efectivo (g/10 a)	Estado de crecimiento de las plantas	
			<u>Pata de galli na gigante</u>	<u>anserina lisa</u>
10	1	500	5	0
		250	4	0
		125	2	0
10	3	500	5	0
		250	4	0
		125	3	0
15	4	500	5	0
		250	4	0
		125	3	0
15	5	500	5	0
		250	4	0
		125	4	0
15	7	500	4	0
		250	3	0
		125	2	0
20	8	500	5	1
		250	4	0
		125	4	0
20	11	500	4	0
		250	4	0
		125	2	0
25	12	500	4	0
		250	4	0
		125	3	0
25	13	500	5	1
		250	5	0
		125	4	0
25	14	500	5	0
		250	4	0
		125	3	0
30	17	500	4	0
		250	4	0
		125	3	0
30	18	500	4	0
		250	4	0
		125	2	0



1

TABLA III (continuación)

	Compues- to expe- rimental nº	Cantidad de componente efectivo (g/10 a)	Estado de crecimiento de las plantas	
			<u>Pata de galli na gigante</u>	<u>Anserina lisa</u>
5	19	500	5	1
		250	4	0
		125	2	0
	20	500	4	0
		250	4	0
		125	2	0
10	22	500	4	0
		250	4	0
		125	2	0
	23	500	5	0
		250	4	0
		125	3	0
	24	500	5	1
		250	5	0
		125	4	0
15	25	500	5	0
		250	4	0
		125	4	0
	26	500	5	0
		250	4	0
		125	3	0
20	27	500	5	0
		250	4	0
		125	3	0
	30	500	5	0
		250	4	0
		125	3	0
	31	500	5	0
		250	4	0
		125	4	0
25	32	500	5	0
		250	4	0
		125	3	0
	33	500	5	0
		250	4	0
		125	3	0
30	34	500	5	1
		250	4	0
		125	4	0



1

TABLA III (continuación)

Compues- to expe- rimental nº	Cantidad de componente efectivo (g/10 a)	Estado de crecimiento de las plantas	
		<u>Pata de galli na gigante</u>	<u>Anserina lisa</u>
5 35	500	5	0
	250	4	0
	125	4	0
Compuesto comparativo	500	3	0
	250	2	0
	125	1	0

5

10

Ensayo 3. Tratamiento de terrenos con agua estancada

Se llenan de tierra unas macetas, se siembran unas 15 se-
millas de cerreig, se deposita suavemente una capa de tierra
sobre las semillas y se cultivan en un invernadero. Cuando las
semillas han germinado y las plantas se han desarrollado has-
ta brotar la primera hoja, las macetas se sumergen en un reci-
piente que contiene agua estancada con una profundidad de
3 cm. Unos concentrados emulsionables que contienen cada uno
de los compuestos antes mencionados se preparan de forma si-
milar a la descrita en el Ejemplo 6, se diluyen respectiva-
mente con agua hasta la concentración indicada y se vierte
sobre las macetas una cantidad definida de cada emulsión di-
luída. Al cabo de 14 días después del tratamiento con agua
estancada se determina el estado de desarrollo del cerreig.
Los resultados se encuentran en la Tabla IV, en la que los
valores 0-5 tienen el mismo significado que en el Ensayo 4.

15

20

25

30



1

TABLA IV

	Compuesto experimen tal n ^o	Cantidad de componente efectivo (g/10 a)		
		<u>125</u>	<u>62,5</u>	<u>31,3</u>
	1	5	4	4
5	3	5	5	4
	4	5	5	4
	5	5	5	5
	7	5	4	3
	8	5	5	5
	11	5	5	4
	12	5	4	3
10	13	5	5	5
	14	5	5	5
	17	5	5	5
	18	5	5	4
	19	5	4	3
	20	5	5	4
15	22	5	4	3
	23	5	5	4
	24	5	5	5
	25	5	5	5
	26	5	5	5
	27	5	4	4
	30	5	5	4
20	31	5	5	4
	32	5	5	3
	33	5	5	5
	34	5	5	4
	35	5	5	4
	Compuesto comparativo	4	3	1
25	Sin trata- miento	0	0	0

Ensayo 4. Determinación de la actividad herbicida selectiva

Unas macetas de 780 cm² de superficie se llenan de tierra, se siembran unas semillas de cerreig, remolacha (Beta vulgaris), rábano (Rephanus stativus), pepino (Cumumis)

30



1 sativus), judía roja y tomate (Lycopersicon esculentum) y des-
 pués se deposita sobre las semillas una delgada capa de tie-
 rra y se hacen germinar en un invernadero. Cuando estas semi-
 llas han germinado y las plantas se han desarrollado hasta una
 5 altura de 5 a 8 cm, los concentrados emulsionables de los com-
 puestos experimentales, preparados de forma similar a la des-
 crita en el Ejemplo 6, se diluyen con agua hasta la concentra-
 ción establecida y las emulsiones diluídas resultantes se pul-
 verizan respectivamente sobre los tallos y hojas de estas
 10 plantitas a razón de 100 l/10 áreas. Al cabo de 14 días des-
 pués del tratamiento con dicha pulverización, se examina el
 estado de desarrollo de estos cultivos a simple vista.

Los resultados se encuentran en la Tabla V, donde los
 valores 0-5 tienen el mismo significado que en el Ensayo 1.

TABLA V

Compu- esto expé- rimental nº	Cantidad de compo- nente efec- tivo (g/10 a)	Planta herbácea cerreig	Plantas de hoja ancha				
			Remo- lacha	Pepi- no	Rábano	Judía roja	Toma- te
1	150	4	0	0	0	0	0
3	150	4	0	0	0	0	0
4	150	5	0	0	0	0	1
5	150	5	0	0	0	0	0
7	150	4	0	0	0	0	0
8	150	5	0	0	1	0	0
11	150	4	0	0	0	0	0
12	150	5	0	0	0	0	1
13	150	5	0	0	0	0	0
14	150	5	0	0	0	0	0
17	150	4	0	0	0	0	0
18	150	4	0	0	0	0	0
19	150	5	0	0	0	0	0
20	150	4	0	0	0	0	0
22	150	4	0	0	0	0	0



1

TABLA V (continuación)

Compues- to expe- rimental nº	Cantidad de compo- nente efec- tivo (g/10 a)	Planta herbácea cerreig	Plantas de hoja ancha					
			Remo- lacha	Pepi- no	Rábano	Judía roja	Toma- te	
5	23	150	5	0	0	0	1	0
	24	150	5	1	0	0	0	0
	25	150	4	0	0	0	0	0
	26	150	5	0	0	0	0	0
	27	150	5	0	0	0	1	0
	30	150	5	0	0	0	0	1
	31	150	5	0	0	0	0	0
10	32	150	5	0	0	0	0	0
	33	150	5	1	0	0	0	0
	34	150	5	0	0	0	0	0
	35	150	5	0	0	0	0	0
	Compues- to compa- rativo	150	3	0	0	0	0	0
15	Sin tra- tamiento	-	0	0	0	0	0	0

Ensayo 5. Control del crecimiento del césped

20 Unas plantitas de césped (especie: Highland Bent) en estado de desarrollo, plantadas en unas macetas de 9 cm de diámetro, se siegan con una pequeña segadora de manera que su altura es de 1,5 cm aproximadamente. Al segundo día después de la siega, los concentrados emulsionables de cada uno de los compuestos experimentales, preparados de forma similar a la descrita en el Ejemplo 6, se diluyen respectivamente con

25 agua hasta la concentración establecida y cada emulsión diluída se pulveriza respectivamente sobre las plantitas de césped segadas a razón de 100 l/10 áreas. Al cabo de 5 y 12 días después del tratamiento con la pulverización, se mide la altura de la hierba. Los resultados de esta investigación

30 se encuentran en la Tabla VI. (Nota: El experimento anterior



1 se realizó en zonas de ensayo constituida cada una de ellas por tres secciones).

TABLA VI

5	Compues- to expe- rimental nº	Cantidad de componente efectivo pa- ra el trata- miento (g/10 a)	Altura de la hierba al ca- bo de 5 días (cm)	Altura de la hierba al ca- bo de 12 días (cm)
			1,4	1,7
		50	1,6	1,7
10	8		1,6	1,9
			1,8	3,0
		25	1,5	2,7
			1,7	3,0
			1,3	1,6
		50	1,5	1,5
15	13		1,5	1,5
			1,7	2,8
		25	2,0	3,0
			2,0	3,0
			1,5	1,7
20		50	1,8	1,9
			1,6	1,6
	25		2,0	2,7
		25	1,6	2,9
			2,0	3,1
			3,8	7,0
25	Maceta sin tratar	-	3,5	7,5
			3,8	7,0

Ensayo 6. Actividad fungicida

30 Unas semillas de pepino (especie: Cucumis sativus,
variedad Sagami Hampaku) se siembran en unas macetas y se cul-
tivan las plantitas. Cuando están abriendo los cotiledonés,



1 los concentrados emulsionables preparados de forma similar
a la descrita en el Ejemplo 6 se diluyen con agua hasta la
concentración establecida y a la tierra de cada maceta se
5 aplican 10 ml de la emulsión diluída resultante. Al día si-
guiente, las plantitas de pepino se inoculan con el hongo
Rhizoctonia solani, cultivado en un medio de cultivo cons-
tituído por salvado de trigo y paja. Al cabo de 5 días des-
pués de la inoculación, se examinan las plantitas que han si-
do infectadas con este hongo y se calcula un valor preventivo.
10 (Nota: El experimento anterior se realiza por zonas consti-
tuídas por dos macetas). Los valores medios de los resultados
de este estudio se encuentran en la Tabla VII.

TABLA VII

15	<u>Compuesto n° pa- ra el experimento</u>	<u>Concentración de componente efec- tivo (ppm)</u>	<u>Valor preventivo medio (%)</u>
	12	500	90
	13	500	90
	14	500	89
20	20	500	88
	32	500	100
	33	500	100

Explicación de los dibujos:

25 La Figura 1 es el espectro infrarrojo del compues-
to n° 3.
La Figura 2 es el espectro infrarrojo del compuesto
n° 7.
La Figura 3 es el espectro infrarrojo del compuesto
n° 13.
30 La Figura 4 es el espectro infrarrojo del compuesto
n° 16.



1

La Figura 5 es el espectro infrarrojo del compuesto nº 17.

La Figura 6 es el espectro infrarrojo del compuesto nº 20.

5

La Figura 7 es el espectro infrarrojo del compuesto nº 23.

La Figura 8 es el espectro infrarrojo del compuesto nº 35.

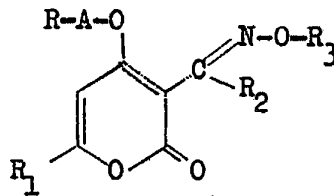
10

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

REIVINDICACIONES

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

15



20

donde

R_1 es alquilo de 2 a 6 átomos de carbono o fenilo;

25

R_2 es alquilo de 2 a 6 átomos de carbono o fenilo;

R_3 es alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, alquenilo de

6 átomos de carbono o menos o alquinilo de

6 átomos de carbono o menos;

R es alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, fenilo o fe-

30

nilo sustituido con halógeno, metilo, metoxi



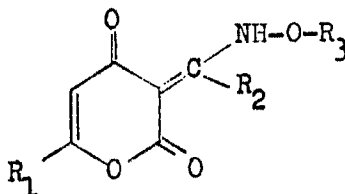
o nitro;

1

A es carbonilo o sulfonilo;

cuyo procedimiento consiste en hacer reaccionar un compuesto de fórmula:

5



10

donde R_1 , R_2 y R_3 tienen el significado dado anteriormente, con un compuesto de fórmula:



donde R y A tienen el significado dado anteriormente y X es un átomo de halógeno, en un disolvente inerte tal como acetona, eter, benceno, cloroformo, acetonitrilo, dicloroetano, 15 diclorometano, acetato de etilo, dioxano, tolueno, xileno, y ácido acético a una temperatura de -10°C a la temperatura de ebullición del disolvente empleado.

15

2.- Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde 20 R_1 y R_2 son alquilo de 2 ó 3 átomos de carbono, R_3 es etilo o alilo, R es fenilo o fenilo sustituido con cloro, metilo, metoxi o nitro cuando, A es carbonilo y R es metilo, fenilo o fenilo sustituido con cloro, metilo o metoxi cuando A es sulfonilo.

25

3.- Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que R_1 , R_2 y R_3 son etilo, R es fenilo y A es carbonilo.

4.- Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que R_1 , R_2 y R_3 son etilo, R es 4-clorofenilo y A es carbonilo.

30

5.- Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el



1

que R_1 , R_2 y R_3 son etilo, R es metilo y A es sulfonilo.

5

6.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita por:
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE NUEVOS DERIVADOS DE
 α -PIRONA.

10

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de treinta y dos páginas mecanografiadas .

Madrid, 22 de Noviembre de 1973.
BERNARDO UNGRIA

P.P.

15

20

25

30



FIG. 1

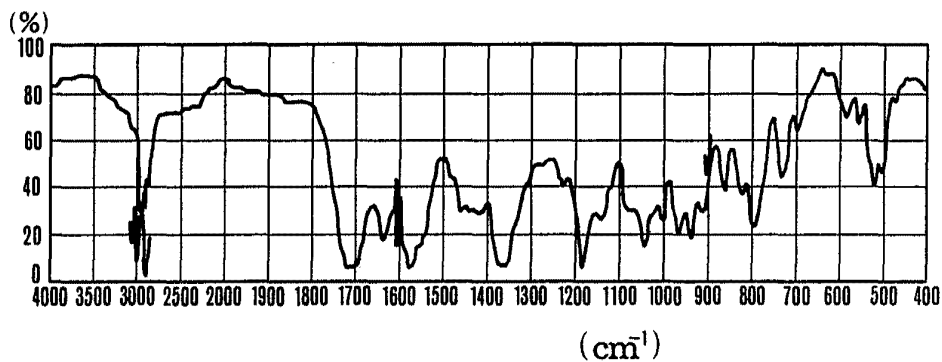


FIG. 2

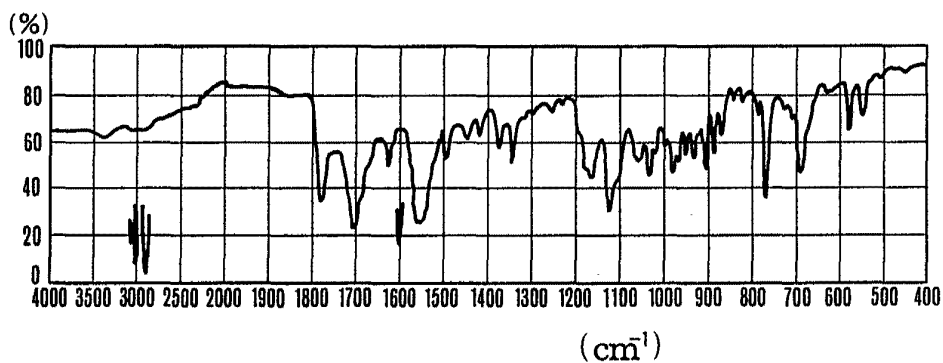
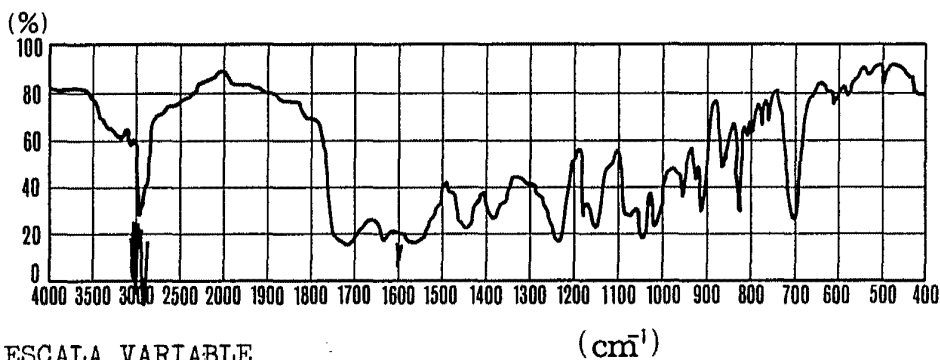


FIG. 3



ESCALA VARIABLE
Madrid, 22 Noviembre 1.973
BERNARDO UNGRIA
p.p.



FIG. 4

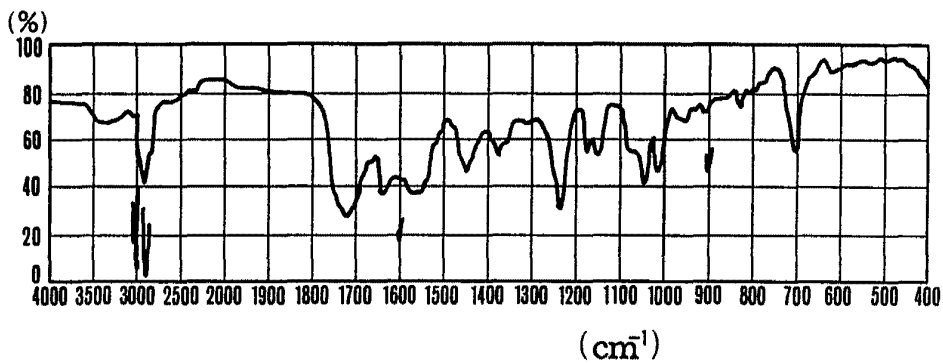


FIG. 5

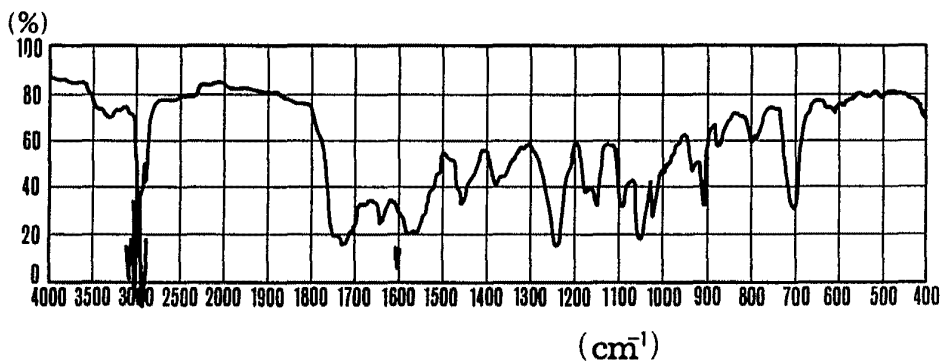
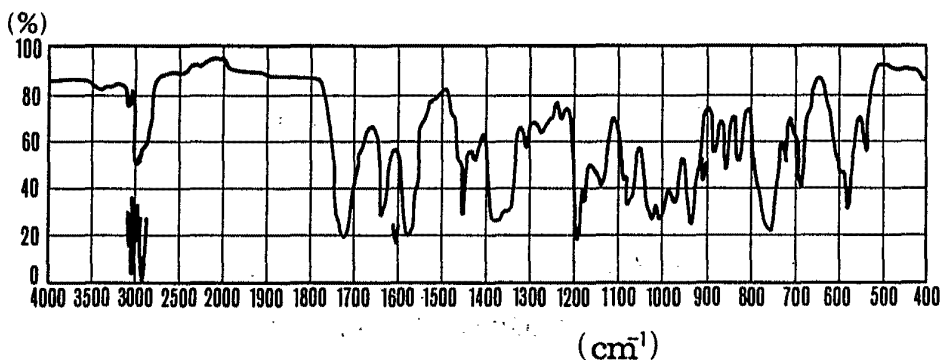


FIG. 6



ESCALA VARIABLE
Madrid, 22 Noviembre de 1.973
BERNARDO UNGRIA
p.p.



FIG. 7

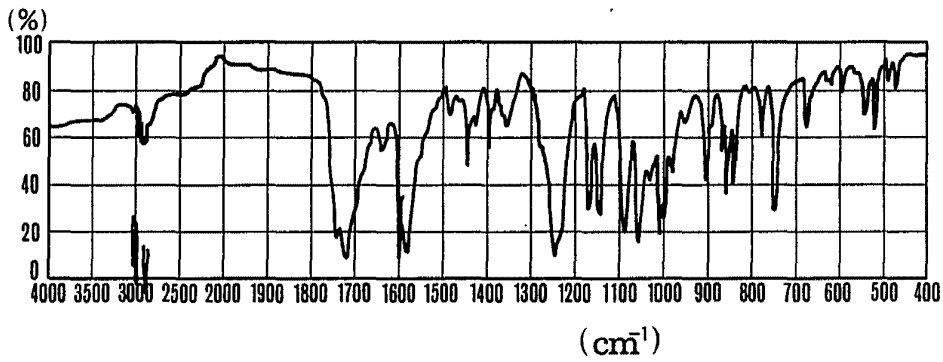
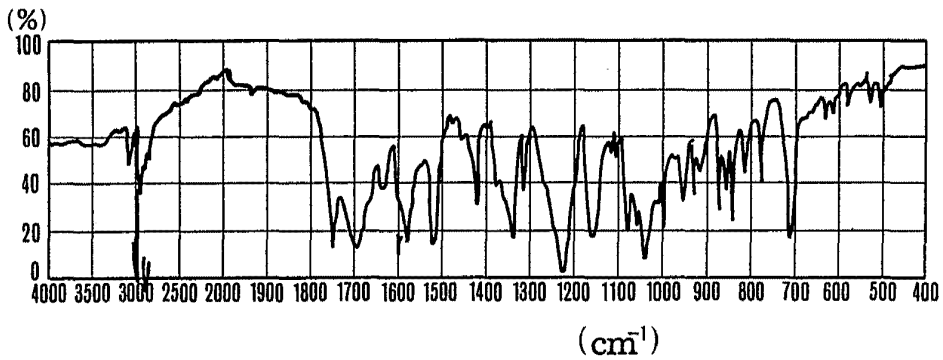


FIG. 8



ESCALA VARIABLE
Madrid, 22 de Noviembre de 1.973
BERNARDO UNGRIA
p.p.