

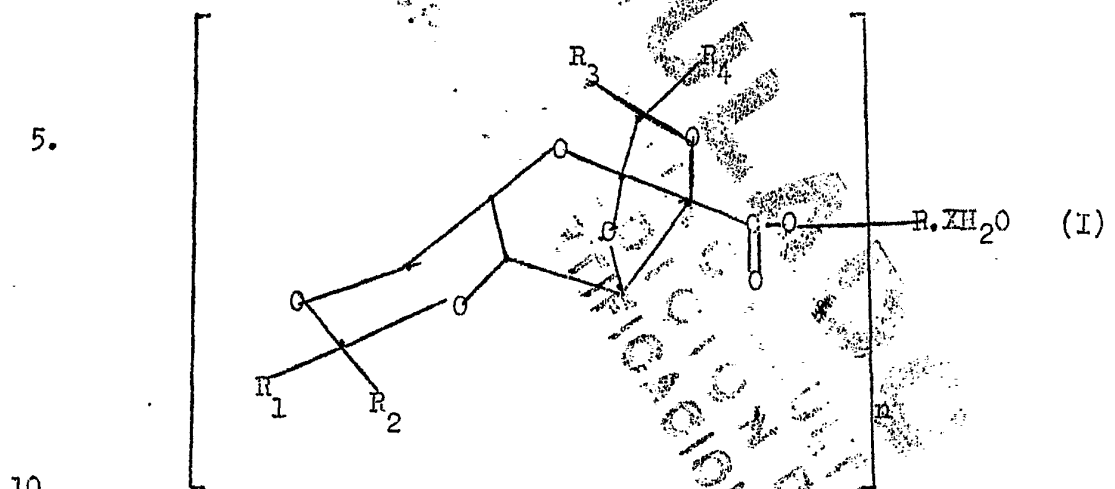
P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR DERIVADOS DEL ACIDO 2-CETO-D-GLUCONICO, DE ACTIVIDAD REGULADORA DEL CRECIMIENTO DE LAS PLANTAS", a favor de la firma suiza F. HOFFMANN-LA ROCHE & CIE. S.A., residente en BASILEA (Suiza)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

El invento se refiere a composiciones que comprenden uno o más compuestos de la fórmula general



**POOR
QUALITY**



en la que

cuando n es 1,

R es hidrógeno; sodio; potasio; hidracinio; morfolinio; tiomorfolinio; piperacinio; amonio,

5. amonio substituido por uno o más alquilo inferior, alquenilo inferior, alquinilo inferior, cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, halo-alquilo inferior, hidroxialquilo inferior; arilo o bencilo, opcionalmente substituido por halógeno, nitro, alquilo inferior o alcóxilo inferior; hidrocarbilo alifático de cadena lineal o ramificada; hidroxialquilo inferior; alcóxilo inferior-alquilo inferior; alquenilóxilo inferior-alquilo inferior;
10. alquinilóxilo inferior-alquilo inferior;
15. alquilo inferior-sulfonilóxilo-alquilo inferior; arilsulfonilóxilo-alquilo inferior; arilo o bencilo, opcionalmente substituido por uno, dos o tres alquilo inferior, alquenilo inferior, alquinilo inferior, alcóxilo inferior, halo-alquilo inferior, formilo, alquilcarbonilo inferior, alcóxicarbonilo inferior, ciano, halógeno, nitro, hidroxilo, alcóxi-formamido inferior, ureido, metilendioxilo, amino o amino substituido por mono- o di-alquilo inferior;
20. halo-alquilo inferior; halo-alquenilo inferior; halo-alquinilo inferior; alcóxicarbonilo inferior-alquilo inferior; fosfono-alquilo inferior; tiofosfono-alquilo inferior; alquilaminocarbo-
- 25.



- nilo inferior-alquilo inferior; alquiltio-infe-
rior-alquilo inferior; ariltio-alquilo infe-
rior; cicloalquilo, opcionalmente sustituido
por halógeno, nitro, alquilo inferior o alco-
xilo inferior; fenoxi-alquilcarboniloxilo in-
ferior-alquilo inferior, estando sustituido
opcionalmente el grupo fenoxílico por uno,
dos o tres nitro, alquilo inferior, halógeno,
ciano, alcoxicarbonilo inferior, alquilcarbo-
nilo inferior, metilendioxilo, amino o amino
sustituido por mono- o di-alquilo inferior;
morfolino-alquilo inferior; tio-morfolino-al-
quilo inferior; piperacino-alquilo inferior;
fenilamino-alquilo inferior o bencilamino-al-
quilo inferior, estando sustituido opcional -
mente el grupo fenílico por halógeno; amino-
alquilo inferior; amino-alquilo inferior, es-
tando el grupo amínico mono- o di-sustituido
por alquilo inferior, hidroxialquilo infe-
rior, halo-alquilo inferior, halofenilo, ci-
clopentilo o ciclohexilo; hidracino-alquilo
inferior; furilo o furil-alquilo inferior y,
cuando n es 2, R es calcio, magnesio o alqui-
leno inferior,
5. R₁, R₂, R₃ y R₄ son hidrógeno, hidrocarbilo inferior
alifático de cadena lineal o ramificada,
halo-alquilo inferior, arilo, opcionalmente
sustituido por halógeno, nitro, alquilo infe-
rior o alcoxilo inferior o
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

25 MAY 1952

R_1 y R_2 juntos y R_3 y R_4 juntos son, cada uno un anillo saturado conteniendo de 3 a 8 átomos de carbono, n es un número entero de 1 a 2 y

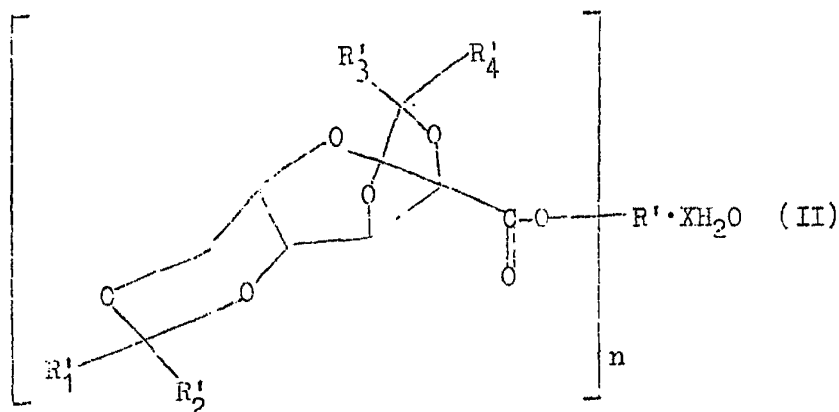
5. X es un número de 0 a 1,

los enantiómeros y las mezclas racémicas, que son útiles como reguladores del crecimiento de las plantas de post-emergencia y pre-emergencia y como herbicidas y a los métodos para la aplicación de dichas composiciones.

10.

El invento se refiere, asimismo, a los nuevos compuestos de la fórmula general

15.



20.

en la que

25.

cuando n es 1,

R' es hidrógeno; sodio; potasio; hidracinio; morfolinio; tiomorfolinio; piperacinio; amonio, amonio sustituido por uno o más alquilo inferior, alquenilo inferior, alquinilo infe -

25 MAR. 1976



5. rior, cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, halo-alquilo inferior, hidroxialquilo inferior; arilo o bencilo, opcionalmente sustituido por halógeno, nitro, alquilo inferior o alcoxilo inferior; hidrocarbilo alifático de cadena lineal o ramificada; hidroxialquilo inferior; alcoxilo inferior-alquilo inferior; alqueniloxilo inferior-alquilo inferior; alquiniloxilo inferior-alquilo inferior;
10. alquilo inferior-sulfoniloxilo-alquilo inferior; arilsulfoniloxilo-alquilo inferior; arilo o bencilo, opcionalmente sustituido por uno, dos o tres alquilo inferior, alquenilo inferior, alquinilo inferior, alcoxilo inferior,
15. halo-alquilo inferior, formilo, alquilcarbonilo inferior, alcoxicarbonilo inferior, ciano, halógeno, nitro, hidroxilo, alcoxiformamido inferior, ureido, metilendioxilo, amino o amino sustituido por mono- o di-alquilo inferior;
20. halo-alquilo inferior; halo-alquenilo inferior; halo-alquinilo inferior; alcoxicarbonilo inferior-alquilo inferior; fosfono-alquilo inferior; tiofosfono-alquilo inferior; alquilaminocarbonilo inferior-alquilo inferior; alquiltio inferior-alquilo inferior; ariltio-alquilo inferior; cicloalquilo, opcionalmente sustituido por halógeno, nitro, alquilo inferior o alcoxilo inferior; fenoxi-alquilcarboniloxilo inferior-alquilo inferior, estando sustituido
- 25.



- opcionalmente el grupo fenoxílico por uno, dos o tres nitro, alquilo inferior, halógeno, ciano, alcoxicarbonilo inferior, alquilcarbonilo inferior, metilendioxiilo, amino o amino substituido por mono- o di-alquilo inferior; morfolino-alquilo inferior; tiomorfolino-alquilo inferior; piperacino-alquilo inferior; fenilamino-alquilo inferior o bencilamino-alquilo inferior, estando substituido opcionalmente el grupo fenílico por halógeno; amino-alquilo inferior; amino-alquilo inferior; estando el grupo amínico mono- o di-substituido por alquilo inferior, hidroxialquilo inferior, halo-alquilo inferior, halofenilo, ciclopentilo o ciclohexilo; hidracino-alquilo inferior; furilo o furil-alquilo inferior y, cuando n es 2, R' es calcio, magnesio o alquileo inferior,
5. R_1', R_2', R_3' y R_4' son alquilo inferior, alqueno inferior o alquino inferior, halo-alquilo inferior, arilo, opcionalmente substituido por halógeno, nitro, alquilo inferior o alcoxi inferior o
10. R_1' y R_2' juntos y R_3' y R_4' juntos son, cada uno, un anillo saturado conteniendo de 3 a 8 átomos de carbono,
15. n y X tienen el significado indicado en la fórmula I anterior,

los enantiómeros y las mezclas racémicas;



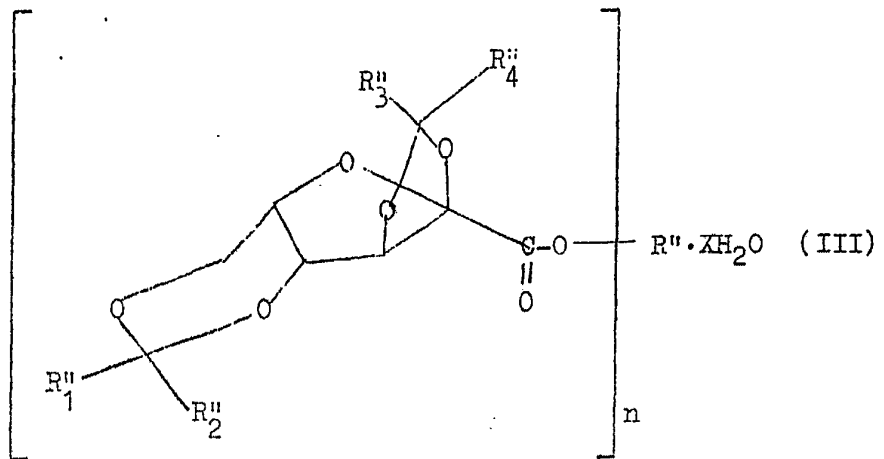
con la salvedad de que cuando R' es hidrógeno, amonio, metilo, sodio o potasio, R₁['], R₂['], R₃['] y R₄['] son alquilo inferior con más de un átomo de carbono,

5. que son útiles en dichas composiciones y métodos.

Los compuestos reguladores del crecimiento de las plantas que se prefieren para ser utilizados en este invento debido a su actividad reguladora del crecimiento de las plantas de post-emergencia vienen representados por la

10. fórmula

15.



20.

en la que

cuando n es 1,

R'' es hidrógeno, sodio, potasio, amonio, amonio substituido, hidrocarbilo alifático de cadena lineal o ramificada o halo-alquilo inferior, y

25.

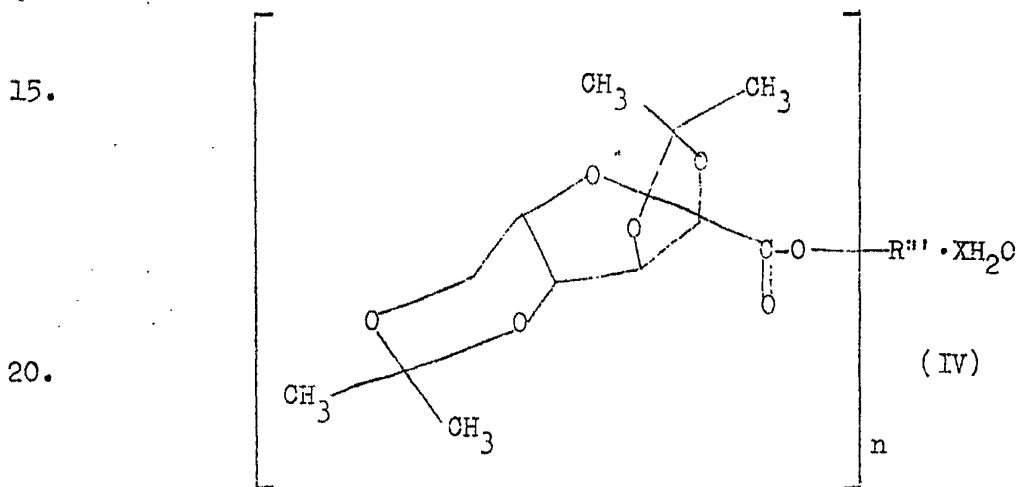
cuando n es 2, R'' es calcio, magnesio o alquileo inferior,



5. R_1'' , R_2'' , R_3'' y R_4'' son hidrógeno, hidrocarbilo inferior alifático de cadena lineal o ramificada, halo-alquilo inferior, arilo o juntos y R_3'' y R_4'' juntos son, cada uno, un anillo saturado conteniendo de 3 a 8 átomos de carbono, n y X tienen el significado indicado en la fórmula I anterior,

los enantiómeros y las mezclas racémicas.

10. Un grupo preferido adicional de los compuestos para ser utilizados en este invento vienen representados por la fórmula



en la que

25. cuando n es 1,

R''' es hidrógeno, sodio, potasio, amonio, amonio sustituido, hidrocarbilo alifático de cadena lineal o ramificada o halo-alquilo inferior, y



cuando n es 2, R'' es calcio, magnesio o alquileo inferior,

n y X tienen el significado indicado en la fórmula I anterior,

5. los enantiómeros y las mezclas racémicas.

Los compuestos representados por las fórmulas I, II, III y IV son todos de la configuración D puesto que se derivan de la 2-cetohexosa que se encuentra en forma natural, D-fructosa. Si bien la D-fructosa es la única forma de fructosa conocida que se encuentra naturalmente, su

10. enantiómero, L-fructosa, puede sintetizarse. Debe hacerse constar que los compuestos con la configuración "L" y las mezclas racémicas de los compuestos pueden obtenerse utilizando L-fructosa o una mezcla de D- y L-fructosa con procedimientos preparatorios idénticos que para la configuración "D", tal como se expone más adelante.

20. Todas las fórmulas estructurales que aquí se exponen son únicamente por conveniencia y no están destinadas a representar ninguna configuración absoluta. Las fórmulas cubren los enantiómeros y las mezclas racémicas. Los ejemplos y otra descripción, a menos que se indique concretamente de otro modo, están dirigidos a los compuestos racémicos.

25. Los compuestos representados por las fórmulas I, II, III y IV tienen actividad reguladora del crecimiento de las plantas de post-emergencia y/o pre-emergencia y actividad herbicida. Sin embargo, la actividad reguladora del crecimiento de las plantas de post-emergencia es mucho más significativa puesto que la mayoría de los com-

25 MAR



puestos tienen esta actividad y debido a que ésta proporciona un medio para controlar el crecimiento de las malas hierbas que aparecen en el césped.

- El término "regulador del crecimiento de las plantas", tal como aquí se utiliza, significa un compuesto o composición que afecta a la maduración y al metabolismo de las plantas. De aquí que un "regulador del crecimiento de las plantas" tiene muchos efectos sobre el crecimiento de las plantas. Sin embargo, no todos los compuestos activos reguladores del crecimiento de las plantas afectan las plantas del mismo modo. Por ejemplo, éstos pueden afectar el crecimiento vegetativo retardando o estimulando el crecimiento terminal, y/o estimulando el crecimiento de las ramas laterales y pueden inhibir el nuevo crecimiento tal como el desarrollo de nuevos brotes de plantas leñosas, la germinación de tubérculos y rizomas y el desarrollo del crecimiento de pimpollos. Estos reguladores pueden afectar la floración de las plantas con la eliminación de la floración temprana, atenuando las floraciones o aumentando el número de flores. Los árboles y arbustos frutales pueden verse afectados con el aumento del número, tamaño y calidad del fruto, con la producción de frutos sin semilla, con la aceleración de la senectud y maduración del fruto y con la estimulación de la abscisión del fruto y/o de las hojas. Las plantas florales y frutales pueden verse afectadas con la aceleración del letargo de las plantas y el mantenimiento del letargo de la germinación. Un "regulador del crecimiento de las plantas" puede producir el control selectivo de post-emergencia de las malas hierbas reduciendo
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.



do su vigor y ege^{mon}ía, impidiéndose de este modo su expan^sión e interrumpiéndose su siembra normal.

Algunas aplicaciones concretas de los reguladores del crecimiento de las plantas incluyen

5. impedir el amontonamiento de cereales;
aumentar la producción de las hojas de té cosechables promoviendo el desarrollo de las ramas laterales;
inhibir la germinación de patatas y cebollas almacenadas;
10. suprimir el crecimiento de hierba, árboles, arbustos y otro tipo de vegetación en áreas de césped decorativo, parques, campos de golf, y a lo largo de caminos y otras servidumbres de paso;
acelerar la maduración del fruto y favorecer, por tanto, la recolección mecánica/una sola recogida o con un número reducido de éstas;
la defoliación del algodón para permitir la recolección mecánica;
20. inhibir el nuevo crecimiento del algodón defoliado y reducir, por tanto, el manchado de la fibra durante la recolección mecánica;
aumentar la calidad de la cosecha recolectada, por ejemplo el contenido de azúcar de la caña de azúcar, remolacha, pampelmusa, uvas y otros frutos;
25. favorecer la recolección mecánica de las cosechas de nueces acelerando la maduración, estimulando la rotura de la cáscara y promoviendo la abscisión;
proteger las cosechas de la sequía;
proteger las cosechas de frutos de las heladas



estimulando el letargo prematuro y/o impidiendo la prematura interrupción del letargo;

aumentar el flujo de latex del caucho;

aumentar la resistencia frente a las heladas de

5. los cereales de invierno;

reducir la floración o la grillación de la lechuga, remolacha de azúcar y planta del tabaco;

controlar la germinación de retoños de la planta del tabaco;

10. estimular la generación del fruto aumentada de las habas de soja, cacahuetes, algodón, tomates, melones y otros frutos y

realzar el color y la calidad del fruto,

estimular el desarrollo de las ramas de plantas

15. de tiesto, por ejemplo, brezo, azalea, crisantemo y geranio;

retardar el recimiento de plantas de tiesto, por ejemplo, nochebuena, petunia y crisantemo;

20. estimular el desarrollo de las ramas de árboles frutales jóvenes, por ejemplo manzanos y perales.

25. El término "hidrocarbilo alifático de cadena lineal o ramificada", tal como aquí se utiliza, denota un sustituyente monovalente con 1 a 20 átomos de carbono constituido únicamente por carbono e hidrógeno y que no contiene insaturación aromática pero que puede por otra parte estar saturado o insaturado, por ejemplo, el grupo de alquilo, alquenilo o alquinilo. El término "alquileno inferior" denota un sustituyente divalente constituido por hidrocarburos alifáticos de cadena lineal y ramificada



- con 1 a 7 átomos de carbono y que tienen su valencia enlazada a diferentes carbonos. El término "inferior", tal como se aplica a estos grupos, denota un grupo que tiene un esqueleto de carbono que contiene de uno a siete átomos de carbono. El término "alquilo inferior" incluye grupos alifáticos saturados tanto de cadena lineal como ramificada que contienen de 1 a 7 átomos de carbono, como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo y similares. El término "alqueno inferior" o "alquino inferior" incluye grupos alifáticos insaturados tanto de cadena lineal como ramificada que contienen de 2 a 7 átomos de carbono, como alilo, propenilo, butenilo, pentenilo, 1,1-dimetilpropenilo, propargilo, butinilo, pentinilo, hexadienilo, heptadienilo y sus isómeros posibles. Un grupo especialmente preferido es el grupo propargílico.
- 5.
- 10.
- 15.

La expresión "alquilo inferior", tal como aquí se utiliza, en combinaciones tales como, por ejemplo, "alcoxilo inferior", "alquilcarbonilo inferior", "alcoxicarbonilo inferior", "halo-alquilo inferior", "fenoxi-alquilcarboniloxilo inferior" o "alcoxicarbonilo inferior-alquilo inferior" se refiere a grupos hidrocarburos de cadena lineal y cadena ramificada con 7 átomos de carbono a lo sumo, tal como metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, butilo terciario, pentilo y similares.

20.

El término "arilo" se refiere a un hidrocarburo aromático con 6 a 14 átomos de carbono, tal como fenilo, naftilo o antrilo, en cuyo hidrocarburo aromático uno, dos o tres átomos de hidrógeno pueden estar substituidos por un substituyente, tal como alquilo, alqueno, alquino, al-

25.



- coxilo o halo-alcoxilo inferior. El término "halo-alquilo inferior", "halo-alquenilo inferior" o "halo-alquinilo inferior" comprende grupos alquílicos, alquenílicos o alquínílicos de cadena lineal o ramificada con siete átomos de carbono a lo sumo, en donde uno o más hidrógenos están sustituidos por halógenos, como, por ejemplo, 2,2,2-tricloro-etilo, 2,2-diclorooctilo, 2-cloroetilo, 4-clorobutilo, 2,2,2-trifluorooctilo, 2-fluorooctilo, 2-bromo-1,1,2,2-tetrafluoroetilo, 2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutilo, 3,4,4-trifluoro-3-butenilo, etc. Los términos como amonio, hidrazinio, morfolinio, etc., definen la sal correspondiente del derivado de ácido 2-ceto-gulónico de las fórmulas I o II anteriores. El término "cicloalquilo" significa un hidrocarburo alicíclico con 3 a 6 átomos de carbono, como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo o ciclohexilo.

"Amonio substituído" se refiere a radicales de amonio en donde uno o más hidrógenos han sido substituidos por un substituyente de alquilo inferior, alquenilo inferior o hidroxialquilo. "Halo-alquilo inferior" significa un grupo de alquilo inferior en donde uno o más hidrógenos se substituyen por un halógeno, de preferencia flúor, cloro o bromo.

Ejemplos representativos de los compuestos comprendidos dentro del alcance de la fórmula I que son activos como reguladores del crecimiento de las plantas y como herbicidas son :

A. Nuevos compuestos :

ácido 2,3-O-isopropiliden-4,5-O-benciliden-2-ceto-D-glu -



- cónico,
- ácido 2,3-0-isopropiliden-4,5-0-(p-metoxibenciliden)-2--
-ceto-D-glucónico,
5. ácido 2,3-0-isopropiliden-4,5-0-(3-pentiliden)-2-ceto-D-
-glucónico,
- ácido 2,3-0-isopropiliden-4,5-0-metilen-2-ceto-D-glucó -
nico,
- ácido 2,3-0-isopropiliden-4,5-0-ctiliden-2-ceto-D-glucó-
nico,
10. ácido 2,3-0-isopropiliden-4,5-0-(2-butiliden)-2-ceto-D-
-glucónico,
- ácido 2,3-0-isopropiliden-4,5-0-ciclohexiliden-2-ceto-D-
-glucónico,
- ácido 2,3:4,5-di-0-(3-pentiliden)-2-ceto-D-glucónico,
15. ácido 2,3:4,5-di-0-ctiliden-2-ceto-D-glucónico,
- ácido 2,3:4,5-di-0-benciliden-2-ceto-D-glucónico,
- ácido 2,3:4,5-di-0-(p-metoxi-benciliden)-2-ceto-D-glucó-
nico,
- ácido 2,3-0-isopropiliden-4,5-0-(2-cloroctiliden)-2-ceto-
-D-glucónico,
20. ácido 2,3-0-isopropiliden-4,5-0-(1,3-dicloroisopropiliden)-
-2-ceto-D-glucónico,
- 2,3-0-isopropiliden-4,5-0-(1,1,3-tricloroisopropiliden)-
-2-ceto-D-glucónico,
25. ácido 2,3-0-isopropiliden-4,5-0-(1,1,1,3-tetracloroiso -
propiliden)-2-ceto-D-glucónico,
- ácido 2,3-0-isopropiliden-4,5-0-(2,2-dicloroctiliden)-2-
-ceto-D-glucónico,
- ácido 2,3-0-isopropiliden-4,5-0-(1,1,3,3-tetracloroiso -



- propiliden)-2-ceto-D-glucónico,
ácido 2,3-O-isopropiliden-4,5-O-(1,1,1,3,3-pentacloroiso-
propiliden)-2-ceto-D-glucónico,
ácido 2,3-O-isopropiliden-4,5-O-(2,2,2-tricloroetiliden)-
5. -2-ceto-D-glucónico,
ácido 2,3-O-isopropiliden-4,5-O-(1,1,1,3,3,3-hexacloroiso-
propiliden)-2-ceto-D-glucónico,
ácido 2,3-O-isopropiliden-4,5-O-(2-fluoroetiliden)-2-ceto-
-D-glucónico,
10. ácido 2,3-O-isopropiliden-4,5-O-(1,3-difluoroisopropili-
den)-2-ceto-D-glucónico,
ácido 2,3-O-isopropiliden-4,5-O-(1,1,3-trifluoroisopropi-
liden)-2-ceto-D-glucónico,
ácido 2,3-O-isopropiliden-4,5-O-(1,1,1,3-tetrafluoroiso-
15. propiliden)-2-ceto-D-glucónico,
ácido 2,3-O-isopropiliden-4,5-O-(2,2-difluoroetiliden)-2-
-ceto-D-glucónico,
ácido 2,3-O-isopropiliden-4,5-O-(1,1,3,3-tetrafluoroiso-
propiliden)-2-ceto-D-glucónico,
20. ácido 2,3-O-isopropiliden-4,5-O-(1,1,1,3,3-pentafluoroiso-
propiliden)-2-ceto-D-glucónico,
ácido 2,3-O-isopropiliden-4,5-O-(2,2,2-trifluoroetiliden)-
-2-ceto-D-glucónico,
ácido 2,3-O-isopropiliden-4,5-O-(1,1,1,3,3,3-hexafluoroiso-
25. propiliden)-2-ceto-D-glucónico,
ácido 2,3-O-isopropiliden-4,5-O-(2-bromoetiliden)-2-ceto-
-D-glucónico,
ácido 2,3-O-isopropiliden-4,5-O-(1,3-dibromoisopropiliden)-
-2-ceto-D-glucónico,



- ácido 2,3-0-isopropiliden-4,5-0-(1,1,3-tribromoisopropiliden)-2-ceto-D-glucónico,
- ácido 2,3-0-isopropiliden-4,5-0-(2,2-dibromoetiliden)-2-ceto-D-glucónico,
5. ácido 2,3-0-isopropiliden-4,5-0-(1,1,3,3-tetrabromoisopropiliden)-2-ceto-D-glucónico,
- ácido 2,3-0-isopropiliden-4,5-0-(2,2,2-tribromoetiliden)-2-ceto-D-glucónico,
- ácido 2,3-0-isopropiliden-4,5-0-(1,1,1-tribromoisopropiliden)-2-ceto-D-glucónico,
10. ácido 2,3:4,5-di-0-(2-cloroetiliden)-2-ceto-D-glucónico,
- ácido 2,3:4,5-di-0-(1,3-dicloroisopropiliden)-2-ceto-D-glucónico,
- ácido 2,3:4,5-di-0-(1,1,3-tricloroisopropiliden)-2-ceto-D-glucónico,
15. ácido 2,3:4,5-di-0-(1,1,1,3-tetracloroisopropiliden)-2-ceto-D-glucónico,
- ácido 2,3:4,5-di-0-(2,2-dicloroetiliden)-2-ceto-D-glucónico,
- ácido 2,3:4,5-di-0-(1,1,3,3-tetracloroisopropiliden)-2-ceto-D-glucónico,
20. ácido 2,3:4,5-di-0-(2,2,2-tricloroetiliden)-2-ceto-D-glucónico.
- 2,3:4,5-di-0-(2-fluoroetiliden)-2-ceto-D-glucónico,
- ácido 2,3:4,5-di-0-(1,3-difluoroisopropiliden)-2-ceto-D-glucónico,
- ácido 2,3:4,5-di-0-(1,1,3-trifluoroisopropiliden)-2-ceto-D-glucónico,
25. ácido 2,3:4,5-di-0-(1,1,1,3-tetrafluoroisopropiliden)-2-ceto-D-glucónico,
- ácido 2,3:4,5-di-0-(2,2-difluoroetiliden)-2-ceto-D-glucónico,



- ácido 2,3:4,5-di-O-(1,1,3,3-tetrafluoroisopropiliden)-2-ceto-D-glucónico,
ácido 2,3:4,5-di-O-(1,1,1,3,3-pentafluoroisopropiliden)-2-ceto-D-glucónico,
5. ácido 2,3:4,5-di-O-(2,2,2-trifluoroetiliden)-2-ceto-D-glucónico,
ácido 2,3:4,5-di-O-(1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropiliden)-2-ceto-D-glucónico,
ácido 2,3:4,5-di-O-(2-bromoetiliden)-2-ceto-D-glucónico,
10. ácido 2,3:4,5-di-O-(1,3-dibromoisopropiliden)-2-ceto-D-glucónico,
ácido 2,3:4,5-di-O-(1,1,3-tribromoisopropiliden)-2-ceto-D-glucónico,
ácido 2,3:4,5-di-O-(2,2-dibromoetiliden)-2-ceto-D-glucónico,
15. ácido 2,3:4,5-di-O-(1,1,3,3-tetrabromoisopropiliden)-2-ceto-D-glucónico,
ácido 2,3:4,5-di-O-(2,2,2-tribromoetiliden)-2-ceto-D-glucónico,
20. ácido 2,3:4,5-di-O-(1,1,1-tribromoisopropiliden)-2-ceto-D-glucónico,
monohidrato de ácido 2-ceto-D-glucónico,
ácido 2,3:4,5-di-O-ciclohexiliden-2-ceto-D-glucónico,
ácido 2,3:4,5-di-O-(2-butiliden)-2-ceto-D-glucónico,
25. ácido 2,3:4,5-di-O-metiliden-2-ceto-D-glucónico.

Otro compuesto

monohidrato de ácido 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-glucónico.

Adicionalmente son también activos como regula -

25 MAR



dores del crecimiento de las plantas y como herbicidas las sales, como la alcalina, alcalinotérrea, amónica y amónica substituida y los ésteres, como alquilo inferior, alqueni-
lo inferior y alquinilo inferior, de los compuestos ante-
5. riores.

Ejemplos representativos de los compuestos prefe-
ridos comprendidos en el ámbito del invento son :

- 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de metilo,
- 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de etilo,
- 10. 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de n-butilo,
- 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de n-propilo,
- 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de isopropilo,
- 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de n-dodeci-
lo,
- 15. 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de n-pentilo,
- 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de calcio,
- 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de n-decilo,
- 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de bencilo,
- 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de isoamilo,
- 20. 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de 2-butilo,
- 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de 2-bromo-
etilo,
- 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de N-etanol-
amonio,
- 25. éster de etilenglicol bis-2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ce-
to-D-gluconato,
- monohidrato de ácido 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-
D-glucónico,
- 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de alilo,



- 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de sodio,
- 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de potasio,
- 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de amonio,
- 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de dimetil-
- 5. amonio,
- 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de 2-propil-
- nilo,

Los compuestos más preferidos son :

- 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de sodio,
- 10. 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de n-butilo,
- 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de amonio.

- Los compuestos activos son útiles en composiciones reguladoras del crecimiento de las plantas para controlar el crecimiento de hierbas y malas hierbas, así como otras plantas indeseadas que se mezclan inadvertidamente con las cosechas deseadas. Si bien los compuestos tienen actividad reguladora del crecimiento de pre-emergencia, éstos son más útiles cuando se utilizan para el control pre-emergente o como un agente de abscisión. La eficacia post-emergente de los compuestos activos de este invento se pone de manifiesto cuando se utiliza para el control de plantas indeseadas. Por ejemplo, en el control de post-emergencia de la "crabgrass", una mala hierba que hasta ahora no se ha controlado de forma efectiva por los herbicidas de post-emergencia, los compuestos de este invento retardan el crecimiento y la maduración de la "crabgrass", impidiendo de este modo la formación de semilla y evitando de forma efectiva su esparcimiento.
- 15.
 - 20.
 - 25.

En el control de hierbas, particularmente los



- céspedes caseros y los céspedes industriales, como los campos de golf, se ha establecido que es deseable una retardación máxima del crecimiento del 40% al 60% aproximadamente, evidenciado por la disminución de la altura de la
5. hierba en comparación con un control sin tratar, prefiriéndose una retardación del crecimiento del 50%, aproximadamente. Cualquier retardo inferior al 40% es ineficaz debido a que el control de la hierba no es lo suficientemente sustancial como para obtener un efecto estético significativo y para reducir o eliminar el cuidado manual. Por otra
10. parte, el retardo superior al 60% resulta en un aspecto raquítico indeseado del césped con la subsiguiente invasión en éste de malas hierbas u otras plantas indeseables.

- Los compuestos activos muestran actividad herbicida especialmente contra las malas hierbas compuestas,
15. por ejemplo, las especies *Matricaria* y otras malas hierbas como *Papaver rhoeas*, *Stellaria media* y *Caprella bursa pastoris*.

- Los compuestos activos útiles de este invento son particularmente activos contra las plantas siguientes :
- 20.

- a) hierbas tales como *Agropyron repens*, *Bromus inermis*, *Bromus erectus*, *Deschampsia flexuosa*, *Alopecurus pratensis*, *Arrhenatherum elatius*, *Dactylis glomerata*, *Festuca pratensis*, *Trisetum flavescens*, *Holcus lanatus*, *Lolium perenne*, *Poa annua*, *Poa neumoralis*, *Festuca ovina*,
25. *Festuca rubra*, *Festuca nigrescens*, *Cynosurus cristatus*, *Agrostis schraderiana*, *Agrostis stolonifera*, *Phleum pratense*, *Phleum nodosum*, *Cynodon dactylon*, *Stenotaphrum secundatum*, *Paspalum notatum*, *Ermochloa olphiuroides* y otras



hierbas para césped o malas hierbas, caña de azúcar y cereales tales como maíz, arroz, trigo, centeno, cebada, avena y sorgo.

5. b) árboles y arbustos tales como frutales, por ejemplo, el manzano, el peral, el melocotonero, el cerezo y los cítricos, así como el cocotero, el té, el café, el platanero y el árbol del caucho, el olivo y el nogal.

10. c) plantas ornamentales tales como alheña, carpe, cedro blanco, enebro, rosal, azalea, crisantemo, nochebuena, pamporcino, piracanta, forsitia, magnolia, petunia y bromeliáceas.

d) mieses tales como el algodón, glicinas, cacahuets, tabaco, lino, remolacha y piñales.

15. e) hortalizas tales como las solanáceas, por ejemplo, tomates, legumbres, calabazas y brasicas,

f) bayas, tales como fresas, moras negras, moras azules, arándanos, frambuesas y groselleros.

20. Además son también útiles para reducir las exigencias de poda en la viticultura.

25. Para llevar a cabo la distribución uniforme del compuesto activo de las composiciones reguladoras del crecimiento según este invento, el compuesto puede mezclarse con coadyuvantes herbicidas, modificadores, diluyentes o agentes acondicionadores convencionales, de modo que pueda prepararse en forma de soluciones, emulsiones, concentrados emulgentes, dispersiones, polvos humectables o gránulos.

Las formulaciones líquidas de los compuestos ac-



- tivos para la aspersión directa pueden obtenerse, por ejemplo, cuando sea posible, en forma de soluciones acuosas o en forma de soluciones en mezclas disolventes que contengan, por ejemplo, acetona, metanol y dimetilformamida (DMF) en la proporción de 90:8,2 volumen/volumen. En el caso del ácido 2,3:4,6-di-O-isopropiliden-2-ceto-L-gulónico, pueden prepararse formulaciones amortiguadas en (pH 6-10), por ejemplo, por la adición de fosfato de hidrógeno potásico o aminas orgánicas, como dietanolamina, trietanolamina, etc., a soluciones acuosas que contengan Tween 20 al 1% u otro agente humectante no fitotóxico. Esta amortiguación es necesaria en vista de la conocida inestabilidad del ácido 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gulónico en solución acuosa por debajo de pH 6.
- 5.
- 10.
15. Los concentrados emulgentes pueden prepararse conteniendo del 25 al 50% o más según la solubilidad del ingrediente activo en disolventes apropiados como N-metilpirrolidona, dimetilformamida, etc. Los agentes tensoactivos, por ejemplo, agentes humectantes, agentes dispersantes, agentes emulgentes y similares se adicionan cantidades suficientes para impartir las características deseadas a la formulación.
- 20.
25. Los compuestos pueden formularse también en forma de soluciones para aspersión a partir de polvos humectables, utilizando un diluyente inerte, por ejemplo, caolín. Una solución típica para aspersión, formulada con un polvo humectable contendrá así el ingrediente activo, del 1% aproximadamente, al 5%, aproximadamente, de un diluyente inerte, cantidades menores de agentes dispersantes, hu -



mectantes y antiespumantes y, el equilibrador, agua.

Las diferentes formas de aplicación pueden adaptarse mejor a las diversas finalidades a que deben destinarse los compuestos activos mediante la adición de sustan-

5. cias que mejoren la dispersión, adhesión, resistencia a la lluvia y poder de penetración, tales como ácidos grasos, ceras, resinas, agentes humectantes, agentes emulgentes, aceites minerales y/o vegetales, cola y similares. De modo análogo, puede ensancharse el espectro biológico mediante
10. la adición de sustancias que posean propiedades bactericidas, herbicidas y fungicidas y también mediante la combinación con fertilizantes, agentes quelantes y otros reguladores del crecimiento de las plantas.

Ejemplos representativos de herbicidas y de reguladores del crecimiento de las plantas que pueden combinarse con los compuestos de este invento son :

15. ácido 2,2-dicloropropiónico,
N-(4-aminobencensulfonil)-metilcarbamato,
2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamin-1,3,5-triacina,
20. ácido 4-cloro-2-oxobenzotiazolin-3-ilacético,
5-bromo-6-metil-3-(1-metil-n-propil)-uracilo,
3,5-dibromo-4-hidroxibenzonitrilo,
D-N-etil-2-(fenilcarbamoiloxi)-propionamida,
N-(4-bromo-3-clorofenil)-N'-metoxi-N'-metilurea,
25. 2-cloro-9-hidroxi-fluoren-9-carboxilato de metilo,
N'-4-(4-clorofenoxi)-fenil-NN-dimetilurea,
isopropil-N-(3-clorofenil)-carbamato,
éster dimetilico del ácido 2,3,5,6-tetraclorotereftálico (DCPA),



- ácido 2,4-diclorofenoxiacético,
4-isopropilamin-6-metilamin-2-metiltio-1,3,5-triacina,
n-butil-9-hidroxi fluoren-9-carboxilato,
ácido naftoxi-acético,
5. ácido 3,6-dicloro-2-metoxibenzoico,
ácido (†) 2-(2,4-dicloro fenoxi)propiónico,
9,10-dihidro-8a, 10a-diazoniafenantreno-2A,
N'-(3,4-diclorofenil)-NN-dimetilurea,
ácido gibberélico,
10. ácido indoliacético,
ácido indolibutírico,
4-hidroxi-3,5-di-yodobenzonitrilo,
N'-(3,4-diclorofenil)-N-metoxi-N-metilurea,
ácido 4-cloro-2-metilfenoxiacético,
15. ácido 4-(4-cloro-2-metilfenoxi)butírico,
ácido (†) 2-(4-cloro-2-metilfenoxi)propiónico,
N-(benzotiazol-2-il)-NN'-dimetilurea,
N'-(3-cloro-4-metoxifenil)-NN-dimetilurea,
1,2,3,6-tetrahidro-3,6-dioxopiridacina,
20. N'-(4-clorofenil)-N-metoxi-N-metilurea,
N'-(4-clorofenil)-NN-dimetilurea,
ácido naftilacético,
ácido N-1-naftilftalámico,
2,4-diclorofenil-4-nitrofenil-éter
25. 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilio-2A,
3-(m-tolilcarbamoiloxi)fenil-carbamato,
ácido 4-amino-3,5,6-tricloropicolínico,
4,6-bisisopropilamin-2-metiltio-1,3,5-triacina,
N-(3,4-diclorofenil)propionamida,



- isopropil-N-fenilcarbamato,
5-amino-4-cloro-2-fenilpiridacin-3(2H)-ona,
ácido N-dimetilamin-succinámico,
ácido 2-cloroetil-fosfónico,
5. cloruro de tributil-2,4-diclorobencil-fosfonio,
ácido 2,4,5-triclorofenoxipropiónico,
ácido 2,3,6-triclorobenzoico,
2-cloro-4,6-bisetilamin-1,3,5-triacina,
monocloroacetato sódico,
10. ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético,
5-cloro-6-metil-3-t-butiluracilo,
4-etilamino-2-metiltio-6-t-butilamino-1,3,5-triacin(ter-
cibutrin),
ácido 2,3,5-triyodobenzoico,
15. 1,1,4-trimetil-6-isopropil-5-propionil-indano.
- Ejemplos de fungicidas que pueden combinarse con
los compuestos de este invento son :
- 2,4-dicloro-6-(o-cloroanilin)-S-triacina,
2,4,5,6-tetracloroisofalonitrilo,
20. sulfonato sódico de p-dimetilaminobencendiazo,
1,4-dicloro-2,5-dimetoxibenceno,
etilen-bisditiocarbamato manganoso,
zinc-etilen-bisditiocarbamato,
producto de coordinación de zinc y manganeso-etilen-bis-
25. ditiocarbamato,
metil-1-(butilcarbamoil)-2-bencimidazol-carbamato,
2-(4-tiazol)-bencimidazol,
cis-N-[(triclorometil)-tio]-4-ciclohexen-1,2-dicarboximida.

Las proporciones de aplicación se basan en los



- resultados aquí expuestos y no deben considerarse absolutas puesto que muchos factores externos pueden alterar las proporciones de aplicación. Por ejemplo, las proporciones pueden variar no solo entre diferentes especies de plantas, sino también dentro de una especie particular están sujetas a factores tales como el tamaño y edad de la planta, el compuesto que se utiliza, la estación del año, el tipo de terreno y las condiciones climatológicas en el momento de aplicación como es la temperatura del ambiente, la intensidad de la luz, la lluvia y el viento. Además, en caso de que los compuestos o composiciones se apliquen a través de un terreno empapado, serán necesarias mayores concentraciones puesto que este tipo de aplicación es indirecto en comparación con una aplicación directa, sobre las hojas y tallos, por ejemplo, por aspersión.
- 5.
- 10.
- 15.

Así pues, la cantidad de ingrediente activo en las composiciones reguladoras del crecimiento de este invento varía según las plantas que deben controlarse, la proporción de aplicación requerida, el tipo de aplicación del compuesto activo utilizado y el control deseado. Por lo general, las composiciones en la forma preparada para aspersión contienen menos del 50 % de compuesto activo.

20.

Básicamente, la proporción de aplicación del compuesto activo es aquella que resulta efectiva para proporcionar el requerido control regulador del crecimiento de la planta. Por ejemplo, tal como se ha indicado anteriormente, una cantidad efectiva reguladora del crecimiento para hierbas es aquella cantidad que retarde el crecimiento de la altura de la hierba en el 40%-60% de la proporción de cre-

25.



- cimiento normal. Por consiguiente, la elección de la proporción mínima de aplicación vendrá determinada por la cantidad mínima de compuesto activo que sea efectiva para regular el crecimiento al límite mínimo de la gama de retardación de crecimiento deseado. La elección de la proporción de aplicación máxima estará determinada por aquella cantidad que sea efectiva para regular el crecimiento al límite máximo de la gama de retardación del crecimiento deseado, por ejemplo, en el caso de hierbas para céspedes,
5. aquella cantidad sobre la cual resulte un aspecto raquítico del césped, o que impida todo desarrollo subsiguiente o produzca excesiva clorosis indeseable (o sea, el amarillamiento de la hierba). Con las tomateras son diferentes los criterios para la cantidad efectiva retardadora del crecimiento, puesto que se considera descable una planta frondosa y enana donde no exista pérdida de la calidad o cantidad del fruto. Los parámetros para la actividad efectiva reguladora del crecimiento para dichas plantas son, para los efectos mínimos, el retardo del crecimiento terminal y el favorecimiento o no retardo del crecimiento lateral y,
 10. como los efectos máximos, el retardo terminal y el crecimiento lateral. Las proporciones de aplicación de los compuestos activos que tienen estos efectos deseados sobre el crecimiento de las tomateras se determinan teniendo presentes estas consideraciones. Para obtener la mayor actividad reguladora del crecimiento de post-emergencia, es por lo general necesario la aplicación de proporciones que van de
 15. 0,5 kg a 20 kg o más por hectárea basado en el peso del compuesto activo. La mayor actividad reguladora del creci-
 - 20.
 - 25.



5. miento de post-emergencia se obtiene, normalmente, con la aplicación de proporciones de 1 a 15 kg, aproximadamente, o más de ingrediente activo por hectárea. Una gama de dosificación preferida en soluciones para aplicación por aspersión está comprendida entre 10 y 100.000 ppm, según sean las especies que deben tratarse y el compuesto activo utilizado, estando comprendida por lo general la gama más preferida entre 100 y 20.000 ppm.

10. Una ventaja adicional del empleo de los compuestos activos de este invento consiste en la ausencia de cualquier efecto permanente en las plantas o de cualquier residuo regulador en el terreno. Cuando los compuestos experimentan una lenta descomposición, existe una consiguiente disminución de la actividad. Un efecto de esta índole es ventajoso porque

15. a) se obtiene un efecto a corto plazo, que puede prolongarse mediante aplicación subsiguiente adicional,
- b) se recupera la actividad del crecimiento normal a medida que disminuye la actividad reguladora, y
20. c) no quedan residuos perjudiciales en las plantas o en el terreno.

La duración del efecto de retardo varía según el compuesto que se utilice y otros factores tales como la especie de planta, las condiciones climatológicas, etc.

25. Si bien los compuestos activos exhiben actividad reguladora del crecimiento de las plantas y herbicida, son virtualmente atóxicos para los animales. Por ejemplo, la toxicidad aguda en el ratón es superior a 5.000 mg/kg p.o. para el 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato só -



dico.

Los productos de descomposición, inicialmente el ácido 2-ceto-D-glucónico y finalmente los carbohidratos son, asimismo, atóxicos.

5. Debe hacerse constar que, por supuesto, no son activos contra todas las plantas todos los compuestos presentados por las fórmulas I y II. Sin embargo, cada uno de los compuestos activos comprendidos dentro del alcance de este invento tiene actividad contra una planta o plantas específicas que es una función del compuesto. Según se apreciará más adelante, una ventaja de este invento estriba en que proporciona una serie de composiciones que, cuando se aplican a diversas plantas tal como se ha indicado precedentemente, proporcionan actividad reguladora del crecimiento de pre-emergencia y de post-emergencia y actividad herbicida sobre un amplio espectro de plantas.
- 10.
- 15.

La actividad reguladora del crecimiento de los compuestos activos del presente invento se ejemplifica en la siguiente prueba de microtamiz para los efectos de post-emergencia.

20.

La actividad retardadora del crecimiento del ácido 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-glucónico, sus sales y ésteres se ejemplifica en las siguientes pruebas de tamizado de invernáculo para los efectos de post-emergencia sobre varias plantas.

25.

Los compuestos que han de evaluarse se formulan en forma de polvos humectables al 25 %, utilizando caolín como diluyente inerte y suspendidos en agua o bien se formulan en forma de una solución al 2% mediante disolución en

POOR
QUALITY



acetona conteniendo el 1% de un agente humectante/emulgen-
te. Esta solución se diluye inmediatamente antes de utili-
zarse con una cantidad igual de agua.

- En el método utilizado se siembran simientes de
5. las plantas de prueba en cubiletes de plástico de 450 cc conteniendo tierra de arcilla en actividad física conocida. Los datos de la siembra se coordinan de modo que todas las especies alcancen simultáneamente una etapa de crecimiento apropiada para los fines de la prueba. Se cortan las plan-
10. tas justo antes del tratamiento (siega simulada). Las plan-
tas se mantienen en el invernáculo antes y después de la aspersión de las suspensiones acuosas de las formulaciones de polvos humectables o de la dispersión de los compuestos de prueba en acetona y agua. La luz diurna se complementa
15. con lámparas de vapor de mercurio para obtener un día de 16 horas. Los compuestos se aplican mediante aspersión con proporciones de aplicación de 1000 litros por hectárea. Las evaluaciones se efectúan al cabo de 2 a 4 semanas después de la aspersión.
 20. La respuesta de las plantas, o sea el retardo del crecimiento de post-emergencia se determina midiendo la longitud desde la superficie del suelo hasta la punta de la hoja más joven totalmente expandida. La altura de la planta puede expresarse según un porcentaje del valor correspon-
25. diente obtenido con plantas sin tratar.

Los resultados de las pruebas se exponen en las Tablas I a IX que siguen.



TABLA I

Actividad retardadora del crecimiento de post-emergencia
sobre *Poa pratensis* (Cañuela)

	Compuesto (formulado según un polvo humectable al 25%)	Longitud de la hierba en cm. 26 días después de la aplicación	
		Dosis 6 kg/ha	Dosis 3 kg/ha
5.	2,3:4,5-di-0-isopropiliden -2-ceto-D-gluconato de 2- -propinilo	9,7	17,5
10.	2,3:4,5-di-0-isopropiliden -2-ceto-D-gluconato de etilo	11,2	13,7
15.	2,3:4,5-di-0-isopropiliden -2-ceto-D-gluconato de cianometilo	10,3	16,5
	2,3:4,5-di-0-isopropiliden -2-ceto-D-gluconato de n- -pentilo	12,0	13,2
20.	2,3:4,5-di-0-isopropiliden -2-ceto-D-gluconato de 4- -clorobutilo	11,5	13,8
	2,3:4,5-di-0-isopropiliden -2-ceto-D-gluconato de 2- -cloroctilo	12,8	14,0
25.	2,3:4,5-di-0-isopropiliden -2-ceto-D-gluconato de n- octilo	13,2	13,3
	2,3:4,5-di-0-isopropiliden -2-ceto-D-gluconato de n- propilo	12,3	18,7



	2,3:4,5-di-O-isopropiliden -2-ceto-D-gluconato de so- dio	8,2	11,5
5.	2,3:4,5-di-O-isopropiliden -2-ceto-D-gluconato de n- dodecilo	13,0	14,5
	2,3:4,5-di-O-isopropiliden -2-ceto-D-gluconato de n- butilo	13,5	15,7
10.	2,3:4,5-di-O-isopropiliden -2-ceto-D-gluconato de 3- clorofenilo	12,2	13,2
	2,3:4,5-di-O-isopropiliden -2-ceto-D-gluconato de n- decilo	13,7	14,3
15.	2,3:4,5-di-O-isopropiliden -2-ceto-D-gluconato de me- tilo	15,0	12,7
	2,3:4,5-di-O-isopropiliden -2-ceto-D-gluconato de n- nonilo	16,2	15,2
20.	2,3:4,5-di-O-isopropiliden -2-ceto-D-gluconato de n- hexilo	17,3	13,0
25.	2,3:4,5-di-O-isopropiliden -2-ceto-D-gluconato de alilo	15,7	17,5
	2,3:4,5-di-O-isopropiliden -2-ceto-D-gluconato de 2-cia- noetilo	14,8	14,8



2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-		
ceto-D-gluconato de potasio	9,2	14,3
Sin tratar	17,3	17,3

TABLA II

5. Actividad retardadora del crecimiento de post-emergencia sobre *Poa Pratensis* (cañuela)

10.	Compuesto (formulado según una solución en acetona al 2 %)	Longitud porcentual de la hierba con respecto al testigo sin tratar, 14 días después del tratamiento	
		Dosis 8 kg/ha	Dosis 4 kg/ha
	2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de potasio	29	43
15.	2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de amonio	27	37
	2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de metilo	75	88
20.	2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de etilo	37	57
	2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de n-propilo	77	96
25.	2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de n-pentilo	63	88
	2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de 2-propilo	73	78



	2,3:4,5-di-O-isopropiliden-		
	2-ceto-D-gluconato de bencilo	89	86
	2,3:4,5-di-O-isopropiliden-		
	2-ceto-D-gluconato de 3-clo-		
5.	ropropilo	86	92
	2,3:4,5-di-O-isopropiliden-		
	2-ceto-D-gluconato de alilo	94	95

TABLA III

Actividad retardadora del crecimiento de post-emergencia
sobre Lolium Perenne (ballico)

10.

	Compuesto (formulado según un polvo humec table al 25 %)	Longitud de la hierba en cm. 26 días después de la aplicación	
		Dosis 12 kg/ha	Dosis 6 kg/ha
15.	2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de sodio	17,0	22,0
	2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de n-octilo	19,3	20,7
20.	2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de 4-clorobutilo	19,7	21,3
	2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de amonio	20,3	20,7
25.	2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de n-pentilo	20,0	23,0



	2,3:4,5-di-O-isopropiliden -2-ceto-D-gluconato de n- butilo	20,3	21,0
5.	2,3:4,5-di-O-isopropiliden -2-ceto-D-gluconato de n- hexilo	20,0	20,7
	2,3:4,5-di-O-isopropiliden -2-ceto-D-gluconato de n- decilo	20,8	22,0
10.	2,3:4,5-di-O-isopropiliden -2-ceto-D-gluconato de 2- cloroetilo	20,0	22,3
	2,3:4,5-di-O-isopropiliden -2-ceto-D-gluconato de 2- cianoetilo	21,0	22,3
15.	2,3:4,5-di-O-isopropiliden -2-ceto-D-gluconato de alilo	21,3	21,7
	2,3:4,5-di-O-isopropiliden- 2-ceto-D-gluconato de metilo	20,7	22,0
20.	2,3:4,5-di-O-isopropiliden- -2-ceto-D-gluconato de etilo	20,7	20,7
	2,3:4,5-di-O-isopropiliden- 2-ceto-D-gluconato de n-do- decilo	22,0	22,0
25.	Sin tratar	22,3	22,3



TABLA IV

Actividad retardadora del crecimiento de post-emergencia sobre *Digitaria sanguinalis* (Cabgrass)

	Compuesto (formulado según un polvo humeable al 25 %)	Longitud de la hierba en cms. 27 días después de la aplicación.	Dosis 12 kg/ha	Dosis 6 kg/ha
5.	2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de amonio	11,3		30,3
10.	2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de potasio	9,7		33,0
15.	2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de sodio	9,0		29,7
	2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de cianometilo	17,3		35,0
20.	2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de n-pentilo	22,0		25,7
	2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de 4-clorobutilo	26,0		26,7
25.	2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de 3-cloropropilo	20,0		26,7
	2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de 2-propinilo	26,3		30,7



	2,3:4,5-di-O-isopropiliden- 2-ceto-D-gluconato de n-de- cilo	26,7	29,7
5.	2,3:4,5-di-O-isopropiliden- -2-ceto-D-gluconato de alilo	27,3	32,0
	2,3:4,5-di-O-isopropiliden- -2-ceto-D-gluconato de n-bu- tilo	27,7	29,7
10.	2,3:4,5-di-O-isopropiliden- 2-ceto-D-gluconato de 2-cia- noetilo	30,0	32,0
	2,3:4,5-di-O-isopropiliden- 2-ceto-D-gluconato de n-he- xilo	28,0	30,3
15.	2,3:4,5-di-O-isopropiliden- -2-ceto-D-gluconato de n-oc- tilo	29,0	31,0
	2,3:4,5-di-O-isopropiliden- -2-ceto-D-gluconato de n- propilo	30,3	30,0
20.	2,3:4,5-di-O-isopropiliden- -2-ceto-D-gluconato de 2- -cloroetilo	28,7	30,7
	2,3:4,5-di-O-isopropiliden- -2-ceto-D-gluconato de n- propilo	33,3	33,0
25.	2,3:4,5-di-O-isopropiliden- -2-ceto-D-gluconato de meti- lo	33,3	33,0
	2,3:4,5-di-O-isopropiliden- -2-ceto-D-gluconato de etilo	34,7	31,3
	Sin tratar	35,3	35,3



TABLA V

Actividad retardadora del crecimiento de post-emergencia sobre *Triticum aestivum* "Probus" (trigo de invierno)

5.	Compuesto (formulado según un polvo humectable al 25 %)	Altura de la planta en mm. 29 días después de la aplicación	
		Dosis 6 kg/ha	Dosis 2 kg/ha
10.	2,3:4,5-di-O-isopropilideno-2-ceto-D-gluconato de n-butilo	78	87
	2,3:4,5-di-O-isopropilideno-2-ceto-D-gluconato de potasio	73	82
15.	2,3:4,5-di-O-isopropilideno-2-ceto-D-gluconato de amonio	75	75
	2,3:4,5-di-O-isopropilideno-2-ceto-D-gluconato de sodio	75	80
20.	2,3:4,5-di-O-isopropilideno-2-ceto-D-gluconato de 4-clorobutilo	85	87
	2,3:4,5-di-O-isopropilideno-2-ceto-D-gluconato de etilo	92	90
25.	2,3:4,5-di-O-isopropilideno-2-ceto-D-gluconato de n-decilo	93	100
	2,3:4,5-di-O-isopropilideno-2-ceto-D-gluconato de 2-cianocetilo	95	88



	2,3:4,5-di-O-isopropiliden		
	-2-ceto-D-gluconato de n-		
	nonilo	99	93
	2,3:4,5-di-O-isopropiliden		
5.	-2-ceto-D-gluconato de alilo	93	93
	2,3:4,5-di-O-isopropiliden		
	-2-ceto-D-gluconato de n-he-		
	xilo	97	85
	2,3:4,5-di-O-isopropiliden		
10.	-2-ceto-D-gluconato de n-		
	pentilo	98	90
	2,3:4,5-di-O-isopropiliden		
	-2-ceto-D-gluconato de 3-		
	-cloropropilo	98	90
15.	2,3:4,5-di-O-isopropiliden		
	-2-ceto-D-gluconato de 2-		
	propinilo	98	92
	2,3:4,5-di-O-isopropiliden		
	-2-ceto-D-gluconato de n-		
20.	-dodocilo	97	100
	Sin tratar	100	100

TABLA VI

Actividad retardadora del crecimiento de post-emergencia
sobre Hordeum distichon "Nympha" (cebada de invierno)

25.	Compuesto (formulado	Altura de la planta en cms., 24
	según un polvo humec	días después de la aplicación
	table al 25%)	Dosis 6 kg/ha Dosis 2 kg/ha
	2,3:4,5-di-O-isopropili-	
	den-2-ceto-D-gluconato	
	de n-butilo	24,9 34,2

**POOR
QUALITY**



	2,3:4,5-di-O-isopropiliden -2-ceto-D-gluconato de n- hexilo	27,6	38,0
5.	2,3:4,5-di-O-isopropiliden -2-ceto-D-gluconato de n- pentilo	33,4	41,4
	2,3:4,5-di-O-isopropiliden -2-ceto-D-gluconato de 2- cloroetilo	25,8	37,8
10.	2,3:4,5-di-O-isopropiliden -2-ceto-D-gluconato de alilo	34,3	40,0
	2,3:4,5-di-O-isopropiliden -2-ceto-D-gluconato de 2-pro pinilo	32,4	45,3
15.	2,3:4,5-di-O-isopropiliden -2-ceto-D-gluconato de n-no- nilo	27,7	38,0
	2,3:4,5-di-O-isopropiliden -2-ceto-D-gluconato de n- propilo	33,3	43,2
20.	2,3:4,5-di-O-isopropiliden- -2-ceto-D-gluconato de n-oc- tilo	35,4	44,2
	2,3:4,5-di-O-isopropiliden- -2-ceto-D-gluconato de n-do decilo	38,2	44,1
25.	Sin tratar	44,2	44,2



TABLA VII

Actividad retardadora del crecimiento de post-emergencia sobre *Malus silvestris* (manzano)

	Compuesto (formulado según polvo humectable al 25 %)	Altura de la planta en mm., 25 días después de la aplicación	
		Dosis 6 kg/ha	Dosis 1,5 kg/ha
5.	2,3:4,5-di-O-isopropiliden -2-ceto-D-gluconato de n-pentilo	132	160
10.	2,3:4,5-di-O-isopropiliden -2-ceto-D-gluconato de metilo	132	167
15.	2,3:4,5-di-O-isopropiliden -2-ceto-D-gluconato de cianometilo	135	132
	2,3:4,5-di-O-isopropiliden -2-ceto-D-gluconato de etilo	135	147
20.	2,3:4,5-di-O-isopropiliden -2-ceto-D-gluconato de 2-cloroetilo	138	157
	2,3:4,5-di-O-isopropiliden -2-ceto-D-gluconato de nonilo	138	168
25.	2,3:4,5-di-O-isopropiliden -2-ceto-D-gluconato de n-propilo	135	163



	2,3:4,5-di-O-isopropil-2-- ceto-D-gluconato de 3-clo ropropilo	140	138
5.	2,3:4,5-di-O-isopropiliden -2-ceto-D-gluconato de 2- cianoetilo	143	158
	2,3:4,5-di-O-isopropiliden -2-ceto-D-gluconato de 4- clorobutilo	145	157
10.	2,3:4,5-di-O-isopropiliden -2-ceto-D-gluconato de amo nio	150	158
	2,3:4,5-di-O-isopropiliden -2-ceto-D-gluconato de n- dodecilo	148	153
15.	2,3:4,5-di-O-isopropiliden -2-ceto-D-gluconato de sodio	150	150
	2,3:4,5-di-O-isopropiliden- 2-ceto-D-gluconato de n-decilo	152	150
20.	2,3:4,5-di-O-isopropiliden -2-ceto-D-gluconato de n- octilo	160	150
	2,3:4,5-di-O-isopropiliden -2-ceto-D-gluconato de n-he xilo	158	162
25.	2,3:4,5-di-O-isopropiliden- 2-ceto-D-gluconato de alilo	162	130
	2,3:4,5-di-O-isopropiliden- -2-ceto-D-gluconato de n-bu tilo	168	120



	2,3:4,5-di-O-isopropiliden-		
	2-ceto-D-gluconato de potasio	165	153
	Sin tratar	181	181
5.	Alar		
	(semihidrazida de ácido N-		
	-dimetilaminosuccínico)	148	151

TABLA VIII

Actividad retardadora del crecimiento de post-emergencia sobre Vitis vinifera (uva)

10.	Compuesto (formulado según una solución en acetona al 2 %)	Concentración ppm	Altura de la planta porcentual con respecto al testigo sin tratar
	<u>2,3:4,5-di-O-isopropiliden</u>		
15.	-2-ceto-D-gluconato de potasio	4000	40
		1000	51
	2,3:4,5-di-O-isopropiliden-	4000	69
	2-ceto-D-gluconato de metilo	1000	80
	2,3:4,5-di-O-isopropiliden-	4000	68
20.	2-ceto-D-gluconato de etilo	1000	83
	2,3:4,5-di-O-isopropiliden-	4000	57
	2-ceto-D-gluconato de n-propilo	1000	75
	2,3:4:5-di-O-isopropiliden-	4000	36
	2-ceto-D-gluconato de n-pentilo	1000	41
25.	2,3:4,5-di-O-isopropiliden-	4000	39
	-2-ceto-D-gluconato de n-octilo	1000	65
	2,3:4,5-di-O-isopropiliden-	4000	39
	2-ceto-D-gluconato de amonio	1000	65



TABLA IX

Actividad retardadora de post-emergencia de 10 compuestos preparados de la fórmula I sobre diversas plantas (expresado en % del testigo sin tratar)

Compuesto	Echi- noch- loa	Seta- ria	Alope- curus	Avena fatua	Rumex	Fago- pyrum	Sina- pis	Dau- cus	Datu- ra	Chry- santhe- mum
ácido 2,3: 4,5-di-O-iso- propiliden- -2-ceto-D- -glucónico	20	40	80	-	60	40	-	-	30	50
2,3:4,5-di-O- -isopropili- den-2-ceto-D- -gluconato de de potasio	10	40	-	-	30	60	-	50	30	10
2,3:4,5-di-O- -isopropili- den-2-ceto-D- -gluconato de amonio	-	20	-	-	50	50	40	30	30	10
2,3:4,5-di-O- -isopropili- den-2-ceto-D- -gluconato de 2-propini- lo	20	50	10	-	-	40	60	10	-	-
2,3:4,5-di-O- -isopropili- den-2-ceto-D- -gluconato de n-pentilo	-	60	20	30	-	80	-	-	-	20
2,3:4,5-di-O- -isopropili- den-2-ceto-D- -gluconato de 3-cloropro- pilo	20	60	30	20	-	30	-	-	-	-
2,3:4,5-di-O- -isopropili- den-2-ceto-D- -gluconato de n-octilo	10	60	30	-	-	50	-	-	10	-

25 MAR



TABLA IX (cont.)

Compuesto	Echi- noch- loa	Seta- ria	Alope- curus	Avena fatua	Rumex	Fago- pyrum	Sina- pis	Dau- cus	Datu- ra	Chry- santhe- rum
2,3:4,5-di-O -isopropili- den-2-ceto-D -gluconato de alilo	-	30	10	-	-	20	30	-	-	10
2,3:4,5-di-O -isopropili- den-2-ceto-D -gluconato de n-propilo	-	50	30	-	-	40	-	-	-	-
2,3:4,5-di-O -isopropili- den-2-ceto-D -gluconato de bencilo	-	10	-	-	-	20	40	-	-	-

15. Con el empleo del ácido 2,3:4,5-di-O-isopropili-
den-2-ceto-D-glucónico se llevaron a cabo estudios de re-
tardo del crecimiento sobre una serie de plantas.

20. Las plantas que han de probarse se desarrollan en
tierra abonada para tiestos siendo los tiestos de plástico.
Las semillas se plantan de modo que todas las especies al-
cancen la fase de crecimiento requerida para que puedan ser
probadas al mismo tiempo. Las plantas se desarrollan en in-
vernadero donde permanecen durante todo el período de prue-
ba y, de ser necesario, con luz diurna adicional mediante
lámparas de vapor de mercurio para proporcionar un día de
25. 16 horas.

El compuesto activo se prepara en forma de una
aspersión a partir de un polvo humectable tomando el caolín
como el diluyente inerte, en las proporciones siguientes :



1% de ácido 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-glucónico

2,5 % de caolín

96 % de agua

más pequeñas cantidades de agentes humectantes y antiespumantes.

5.

Esta solución para aspersion se aplica a las plantas según una relación de 10 kilos de ingrediente activo por hectárea. El retardo al crecimiento se mide observando la altura de la planta al cabo de 21 días de efectuada la aspersion y comparándola con un testigo sin tratar.

10.

Los resultados para las diversas plantas se exponen en la Tabla X que sigue

TABLA X

15.	Especies de plantas	Altura de la planta, mm 21 días despues de la as - persion	
		Testigo sin tra tar	ácido 2,3:4,5- di-O-isopropi- liden-2-ceto-D glucónico
	Avena fatua	400	420
20.	Echinochloa crus-galli	360	260
	Fagopyrum vulgare	430	150
	Sorghum vulgare	200	160
	Sinapsis alba	300	130
	Setaria faberii	280	90
	Datura stramonium	160	120
25.	Alopecurus pratensis	380	80
	Crysanthemum sogetum.	130	60
	Rumex obtusifolius	200	70
	Stellaria media	150	100
	Daucus carota	170	160



- Estos datos demuestran la actividad del ácido 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-glucónico, en calidad de regulador del crecimiento de las plantas, para una serie de plantas. Por ejemplo, con la *Alopecurus pratensis*, una hierba estrechamente relacionada con la hierba del césped, se obtiene un retardo excelente sin clorosis (o sea, amarillamiento de la hierba). Con *Chrysanthemum sagetum*, se obtiene un excelente control del crecimiento sin dete -
5. rioro de la planta.
10. Las tablas XI y XII que siguen exponen los datos sobre un espectro de planta de 12 especies cosechables y de malas hierbas evaluados para los efectos de retardo del crecimiento de pre-emergencia y post-emergencia después de aplicación por aspersion de una solución acuosa de la sal amónica de ácido 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-glucónico.
15. La sal amónica se diluyo en agua desionizada conteniendo, como agente tensoactivo, Tween 20 al 1% (monoeste -
20. tearato de polioxisorbitan), ajustándose el pH final a 7,0. En calidad del tipo de referencia, para los estudios de pre-emergencia y post-emergencia, se utiliza atracina (2-cloro-4-(etilamino)-6-(isopropilamino)-5-triacina), aplicada, en la proporción de 2 libras por hectárea, como una mezcla disolvente en acetona, metanol y DMF (90:80:2 v/v).
25. Las especies cosechables y de malas hierbas se siembran en tiestos de plasticos individuales de 7,5 cms.
- Para la evaluación de pre-emergencia se cubren las simientes con arena en vez de tierra para aumentar la sensibilidad de la prueba. La profundidad de la tierra es

25 MAR. 1974



de 4,5 cms, aproximadamente, y la profundidad de la arena es de 5 a 6 m/m aproximadamente.

Para la evaluación de post-emergencia se utiliza un tipo de arcilla arenosa y se regula el tiempo de la siembra de modo que las plantas alcancen un desarrollo de crecimiento apropiado, normalmente la primera fase del brote de hojas, al mismo tiempo aproximadamente.

5.

Las evaluaciones de pre-emergencia y de post-emergencia se llevan a cabo en una proporción de 8 kg/ha.

10.

Las observaciones se efectúan al cabo de 21 a 27 días para el estudio de pre-emergencia y al cabo de 18 y 27 días para el estudio de post-emergencia.

Los resultados de estas evaluaciones se exponen en la Tabla XI y XII donde la clasificación en respuesta al retardo se establece en forma numérica. El código de la clasificación es como sigue :

15.

0 - retardo inapreciable

1,2,3 - ligero retardo; las plantas muestran escasa o ninguna reducción del crecimiento máximo.

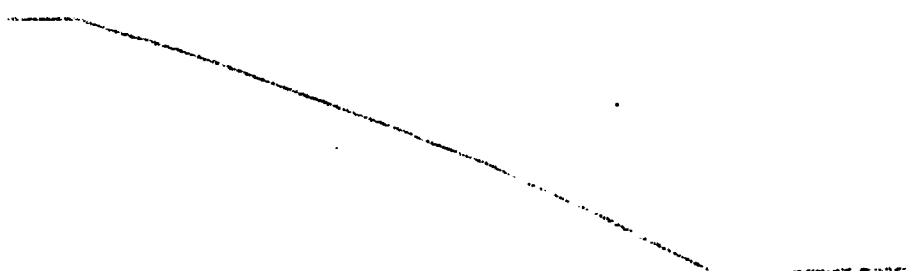
20.

4,5,6 - retardo moderado; las plantas muestran una reducción del crecimiento máximo

7,8,9 - acusado retardo; las plantas muestran escaso crecimiento o nulo

10 - no se produce crecimiento.

25.



POOR
QUALITY



TABLA XI

Efecto del retardo del crecimiento de pre-emergencia de la sal amónica del ácido 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-glucónico

Planta	Clasificación en respuesta al retardo			
	Después de 21 días		Después 27 días	
	Sal NH ₄ ⁺	Standard de atrazina	Sal NH ₄ ⁺	Standard de atrazina
15. Juncia amarilla	8	4	8	5
10. Avena loca	2	10	1	10
Estramonio	4	5	2	9
Holco blanco	3	10	3	10
Johnson grass	5	0	4	0
Biengranada	2	8	2	9
15. Mostaza	3	10	3	10
Cola de zorra amarilla	6	9	6	9
Equinocloa	6	10	7	10
Crabgrass	6	10	8	10
20. Cardo de Canadá	4	9	4	10
Ipomea	3	8	2	10

25. Así pues, la sal amónica del ácido 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-glucónico muestra, en calidad de retardador del crecimiento de pre-emergencia, buena actividad contra ciertas especies, por ejemplo, juncia amarilla, equinocloa y crabgrass.



TABLA XII "

Efecto del retardo del crecimiento de post-emergencia de la sal amónica del ácido 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-glucónico

5.	Planta	Clasificación en respuesta al retardo			
		Después de 18 días		Después de 27 días	
		Sal NH ₄	Standard de atrazina	Sal NH ₄	Standard de atrazina
	Juncia amarilla	5	10	9	10
10.	Avena loca	4	10	4	10
	Estramonio	4	10	8	10
	Biengranada	7	10	5	10
	Johnson grass	5	5	7	4
	Correhuela	4	8	5	7
15.	Mostaza	8	10	10	10
	Cola de zorra amarilla	6	9	5	10
	Equinocloa	6	10	8	10
	Crabgrass	8	9	9	10
	Glicina	5	10	7	10
20.	Ipomea	9	10	9	10

25. La sal amónica del ácido 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-glucónico muestra, en calidad de retardador del crecimiento de post-emergencia, excelente actividad en la proporción de 8 libras por acre contra la mayor parte de las especies probadas. La sal amónica resultó particularmente efectiva contra la biengranada, la correhuela y la crabgrass.

FOR
QUALITY

25 MA



Además, se ha encontrado que cuando una composición que contiene un compuesto representado por las fórmulas I, II, III y IV se aplica a árboles con fruto, la fuerza requerida para separar el fruto del tallo se reduce de forma significativa en comparación con la requerida para separar el fruto de árboles sin tratar (abscisión). Por otra parte, el fruto separado de los árboles con la ayuda de las composiciones del presente invento se ha encontrado que está relativamente exento de picaduras y úlceras.

5.

10.

Las composiciones del presente invento pueden aplicarse a los árboles con fruto en formulaciones sólidas o líquidas. La aplicación puede efectuarse sobre las raíces, los troncos, las ramas, las hojas o el fruto. Por ejemplo, la composición de abscisión normal según el presente invento puede rociarse o pulverizarse sobre los árboles con aeroplanos o aplicarse a la base de los árboles para que sea absorbida por las raíces. El método preferido de aplicación y el más eficaz consiste en aplicar las composiciones en forma de una aspersión acuosa. Puede utilizarse, si se desea, una formulación a base de disolventes orgánicos apropiados, por ejemplo una aspersión oleosa.

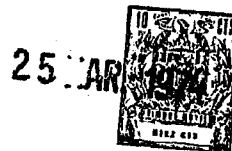
15.

20.

25.

Con el fin de lograr el empleo más eficaz de las composiciones de abscisión normales del presente invento, se prefiere aplicarlas 1 a 2 semanas, aproximadamente, antes de la recolección del fruto, dependiendo de la temperatura. En las áreas donde se espera que llueva a continuación de la aplicación pero antes de la recolección, puede incorporarse a las composiciones un agente de fijación convencional. Ejemplos típicos de tales agentes de fijación in

POOR
QUALITY



cluyen, cola, cascina, sales de ácidos alginicos, gomas de celulosa y sus derivados, polivinil-pirrolidona, gomas vegetales, jarabe de invertido, jarabe de maíz y similares.

- Las composiciones de este invento contienen como
5. ingrediente activo esencial un compuesto representado por las fórmulas I, II, III y IV. Si se desea, pueden utilizarse materiales inertes utilizados normalmente en la agricultura para la aplicación a los árboles en conjunción con los ingredientes activos de las composiciones de abscisión normales del presente invento. Estos condyuvantes incluyen, por
10. ejemplo, agentes tensoactivos, vehículos, agentes de fijación, estabilizadores y similares.

- La concentración de los compuestos representados por las fórmulas I, II, III y IV apropiada para utilizarse
15. en las nuevas composiciones de abscisión del presente invento es variable, no obstante, con el fin de que tenga la máxima efectividad, es necesario que esté presente una cantidad suficiente para proporcionar del 0,05%, aproximadamente, al 1,5%, aproximadamente, en peso del compuesto activo en una solución de aspersión acuosa. Esta cantidad va-
20. riará naturalmente según sea el fruto que debe tratarse y el tamaño del árbol o mata. La proporción de aplicación es aquella que resulta efectiva para facilitar la recolección. Para aplicaciones de aspersión se aplica al árbol la solución acuosa que contiene la composición de abscisión hasta
25. que chorrea. En las operaciones comerciales esto implica la aplicación de 3000 litros a 9000 litros de una solución de aspersión diluida (\sim 0,1-1% en peso de ingrediente activo) por hectárea, según el número y tamaño de los árboles tra-



tados.

- Para formar las formulaciones preferidas de aspersión líquida que incorporan las composiciones de abscisión del presente invento, se dispersan o disuelven los ingredientes activos o una sal respectiva en un vehículo tal como, por ejemplo, agua. En las composiciones de aspersión líquida puede incluirse de 0,1 %, aproximadamente, a 0,5% aproximadamente, en peso, basado en el peso del vehículo, de un agente tensoactivo. Los agentes tensoactivos típicos son el Triton^(R)-B-1956, un surfactante a base de resina y dispersable en agua, fabricado por Rohm y Haas y el X-77 (Chevron-Ortho), una composición de tipo no iónico que contiene como agente funcional principal alquil-aril-polioxi-etilén-glicoles, ácidos grasos libres e isopropanol.
- 5.
- 10.
- 15.

- Las composiciones de abscisión de este invento abscinden, efectivamente, una variedad de frutos de los árboles. Los frutos típicos con los que son eficaces estas composiciones incluyen, naranjas, uvas, olivas, manzanas, cerezas, tomates y similares. Asimismo, son eficaces en la utilización con otras cosechas, como el algodón (para que caigan las hojas) y las glicinas.
- 20.

- Según se ha indicado, es preferible aplicar las nuevas composiciones de abscisión del presente invento a los árboles frutales en forma de una aspersión acuosa. A este respecto, queda comprendido dentro del alcance del presente invento el utilizar cantidades equivalentes de las sales acuosolubles de los compuestos representados por las fórmulas I y II. Estas sales incluyen, por ejemplo,
- 25.

25 MAR.



la sal sódica, la sal potásica, la sal amónica y simi-
res.

5. Los nuevos compuestos de abscisión de este in-
vento, se amortiguan hasta una gama de pH de 6-10 median-
te la adición de fosfato de hidrógeno potásico a la solu-
ción acuosa.

10. En aquellos casos donde los compuestos que han
de utilizarse no son solubles en agua, se preparan concen-
trados emulgentes o formulaciones de polvo humectables de
los ingredientes activos que pueden dispersarse en agua
para formar las soluciones de aspersión.

15. Los polvos humectables se preparan utilizando
un diluyente inerte, por ejemplo, caolín. Una solución de
aspersión típica formulada con un polvo humectable deberá
contener el ingrediente activo, de 1% aproximadamente, a 5%
aproximadamente, de un diluyente inerte, cantidades meno-
res de agentes dispersantes, humectantes y antiespumantes
y, el equilibrador, agua.

20. La eficacia de las nuevas composiciones de abscisi-
ón del presente invento pueden ilustrarse en las siguien-
tes pruebas de tamizado de invernáculo sobre Phaseolus
vulgaris (judias rojas).

25. Los compuestos que han de evaluarse sobre Phaseo-
lus vulgaris se forman en forma de polvos humectables y
se mezclan con lanolina para formar pastas de lanolina
conteniendo 5000 y 1000 ppm de ingredientes activos.

En el método utilizado se siembra una simiente
a una profundidad de 1,5 cm en un tiesto pequeño de plás-
tico conteniendo una mezcla de tierra de arcilla esterili

25 mil



- zada al 50% y Optimasoil al 50% (conteniendo turba al 80% y arcilla y fertilizante al 20%) de características físicas y químicas conocidas. Al cabo de 14 días, cuando se han desarrollado por completo las hojas primarias, se cortan los sembrados justo por encima de la superficie de la tierra. Se corta el tallo a una longitud de 2 cm medido a partir del cotiledón. Se cortan los pecíolos de las hojas primarias a una longitud de 0,5 cm y se tratan con la pasta de lanolina. Se mantienen los tallos de las explantas en agua del grifo contenida en un pequeño recipiente durante cinco días en la estancia de crecimiento. Para cada dosis se emplean 8 réplicas. La actividad reguladora del crecimiento se evalúa después de 4 y 6 días del tratamiento.

5. 10. 15. La abscisión de los pecíolos se determina contando los pecíolos conservados. La extensión de la abscisión se expresa según un porcentaje del valor correspondiente obtenido con plantas sin tratar.

- Los resultados de prueba se exponen en la tabla XIII que sigue

TABLA XIII

Evaluación de la actividad de abscisión sobre *Phaseolus vulgaris* (judias rojas)

25. <u>Compuesto</u>	<u>Abscisión de pecíolos %</u>	
	Concentración 5000	(ppm) 1000
2,3:4,5-di-O-isopropiliden -2-ceto-D-gluconato de <u>cia</u> nometilo	100	50



	2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-		
	-ceto-D-gluconato de sodio	55	40
	2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-		
	-ceto-D-gluconato de 2-propi-		
5.	nilo	70	15
	2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-		
	-ceto-D-gluconato de amonio	50	50
		50	50
	2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-		
10.	-ceto-D-gluconato de alilo	45	40
	2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-		
	ceto-D-gluconato de n-pentilo	45	45
	2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-		
	ceto-D-gluconato de n-propilo	20	15
15.	2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-		
	ceto-D-gluconato de n-hexilo	20	15
	2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-		
	ceto-D-gluconato de n-dodocilo	25	20
	2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-		
20.	ceto-D-gluconato de n-butilo	20	15
	2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-		
	ceto-D-gluconato de n-octilo	15	20
	2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-		
	ceto-D-gluconato de 3-cloropro-		
25.	pilo	15	15
	2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-		
	ceto-D-gluconato de 4-clerobutilo	5	5
	2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-		
	ceto-D-gluconato de 2-cloroetilo	0	5



Los compuestos de las fórmulas I, II, III y IV pueden prepararse y formularse tal como se ha ilustrado anteriormente y tal como se indica más adelante, ya sea para su empleo como agentes de abscisión o como un herbicida de pre- o post-emergencia, o sea cuando se utilizan como un regulador del crecimiento de las plantas.

5.

El ácido 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-glucónico es un producto químico bien conocido y se prepara a partir de la oxidación del intermediario 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-beta-D-fructopiranososa que, a su vez, se prepara mediante la reacción, en medio ácido, de la D-fructosa con acetona. El procedimiento para preparar el intermediario diisopropiliden-fructo-piranososa es esencialmente el descrito en la patente estadounidense número 3.607.862.

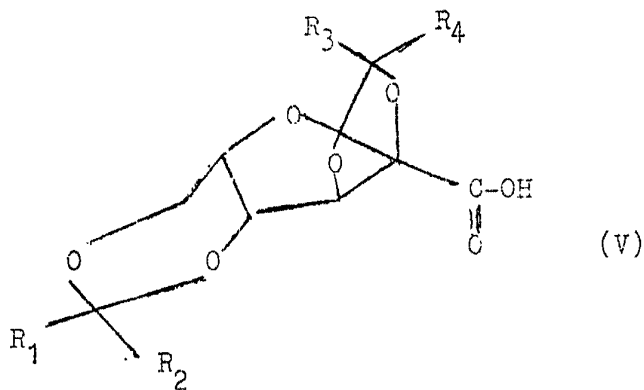
10.

15.

Los nuevos compuestos del presente invento pueden prepararse

a) haciendo reaccionar un ácido de la fórmula general

20.



25.

25 MAR.



en la que

R_1, R_2, R_3 y R_4 tienen el significado indicado en la fórmula I anterior,

con un compuesto de la fórmula general

5.

$X - R_5$

(VI)

en la que

X es cloro, bromo, o un éster p-tolilsulfónico y

10.

R_5 es hidrocarbilo alifático de cadena lineal o ramificada; hidroxil-alquilo inferior; alcóxido inferior-alquilo inferior; alquenoil-alquilo inferior-alquilo inferior; alquinoil-alquilo inferior-alquilo inferior; alquilo inferior-sulfonilo-alquilo inferior; arilsulfonilo-alquilo inferior; bencilo, opcionalmente substituido por uno, dos o tres alquilo inferior, alquenoil inferior, alquinoil inferior, alcóxido inferior, halo-alquilo inferior, formilo, alquilarbonilo inferior, alcóxicarbonilo inferior, ciano, halógeno, nitro, hidroxilo, alcóxiformamido inferior, ureido, metilendioxilo, amino o amino substituido por mono- o di-alquilo inferior; halo-alquilo inferior; halo-alquenoil inferior; halo-alquinoil inferior; alcóxicarbonilo inferior-alquilo inferior; fosfeno-alquilo inferior; tiofosfeno-alquilo inferior; alquilaminocarbonilo inferior-alquilo inferior; alquiltio inferior-alquilo inferior;

15.

15. bencilo, opcionalmente substituido por uno, dos o tres alquilo inferior, alquenoil inferior, alquinoil inferior, alcóxido inferior, halo-alquilo inferior, formilo, alquilarbonilo inferior, alcóxicarbonilo inferior, ciano, halógeno, nitro, hidroxilo, alcóxiformamido inferior, ureido, metilendioxilo, amino o amino substituido por mono- o di-alquilo inferior; halo-alquilo inferior; halo-alquenoil inferior; halo-alquinoil inferior; alcóxicarbonilo inferior-alquilo inferior; fosfeno-alquilo inferior; tiofosfeno-alquilo inferior; alquilaminocarbonilo inferior-alquilo inferior; alquiltio inferior-alquilo inferior;

20.

20. alcóxicarbonilo inferior, ciano, halógeno, nitro, hidroxilo, alcóxiformamido inferior, ureido, metilendioxilo, amino o amino substituido por mono- o di-alquilo inferior; halo-alquilo inferior; halo-alquenoil inferior; halo-alquinoil inferior; alcóxicarbonilo inferior-alquilo inferior; fosfeno-alquilo inferior; tiofosfeno-alquilo inferior; alquilaminocarbonilo inferior-alquilo inferior; alquiltio inferior-alquilo inferior;

25.

25. alcóxicarbonilo inferior-alquilo inferior; fosfeno-alquilo inferior; tiofosfeno-alquilo inferior; alquilaminocarbonilo inferior-alquilo inferior; alquiltio inferior-alquilo inferior;



- 5. ariltio-alquilo inferior; cicloalquilo, opcionalmente substituido por halógeno nitro, alquilo inferior o alcoxilo inferior; fenoxi-alquilcarboniloxilo inferior-alquilo inferior, estando el grupo fenoxílico opcionalmente substituido por uno, dos o tres nitro, alquilo inferior, halógeno, ciano, alcoxycarbonilo inferior, alquilcarbonilo inferior, metilendioxilo, amino o amino substituido por mono- o di-alquilo inferior; morfolino-alquilo inferior; tiomorfolino-alquilo inferior; piperacino-alquilo inferior; fenil-amino-alquilo inferior o bencilamino-alquilo inferior, estando el grupo fenílico opcionalmente substituido por halógeno; amino-alquilo inferior; amino-alquilo inferior, estando el grupo amínico mono- o di-substituido por alquilo inferior, hidroxialquilo inferior, haloalquilo inferior, halorenilo, ciclopentilo o ciclohexilo; hidracino-alquilo inferior; furilo o furil-alquilo inferior,
- 10.
- 15.
- 20.

en presencia de una base, o

- b) en el caso de un compuesto de la fórmula II, donde n es 2, si se desea, haciendo reaccionar un ácido de la fórmula V anterior con un compuesto de la fórmula general
- 25.



en la que

X_1 y X_2 son cloro, bromo o yodo y R_6 es alquilenos inferior,



en presencia de una base,

o bien

c) haciendo reaccionar un haluro ácido correspondiente a la fórmula V anterior con un alcohol de la fórmula gene-

5. ral



en la que

R'_5 es arilo, opcionalmente substituido por uno, dos o tres alquilo inferior, alquenilo inferior, alquinilo inferior, alcoxilo inferior, halo-alquilo inferior, formilo, alquilcarbonilo inferior, alcoxicarbonilo inferior, ciano, halógeno, nitro, hidroxilo, alcóxiformamido inferior, ureido, metilendioxilo, amino o amino substituido por mono- o di-alquilo inferior,

10.

15.

o bien

d) en el caso de un compuesto de la fórmula II, donde n es 2, si se desea, haciendo reaccionar un haluro ácido correspondiente a la fórmula V anterior con un diol de la fórmula general

20.



on la que

R'_6 tiene el significado expuesto en la fórmula VII anterior,

25.

o bien

e) haciendo reaccionar un ácido de la fórmula V con un alcohol de la fórmula VIII en presencia de cloruro de p-toxilo y piridina,

o bien

23. III.

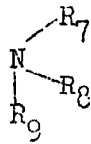


f) haciendo reaccionar un ácido de la fórmula V con un alcohol de la fórmula VIII en presencia de dicitclohexilcarbodiimida en un disolvente inerte,

o bien

- 5. g) en el caso de una sal de la fórmula II anterior, en donde cuando n es 1, R' es hidrazinio; morfolinio, tiomorfolinio, piperacinio; amonio; amonio substituido por uno o más alquilo inferior, alquenilo inferior, alquinilo inferior, cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, arilo o bencilo, opcionalmente substituido por halógeno, nitro, alquilo inferior o alcoxilo inferior; halo-alquilo inferior o hidroxialquilo inferior, si se desea, contactando un ácido de la fórmula V con un compuesto de la fórmula general
- 10.

15.



(X)

en la que

- 20. R₇, R₈ y R₉ son hidrógeno, alquilo inferior, alquenilo inferior, alquinilo inferior, cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, arilo, bencilo, halo-alquilo inferior o hidroxialquilo inferior,

o con hidracina; morfolina, tiomorfolina o piperacina; o, cuando n es 2, con hidróxido cálcico o hidróxido magnésico.

25.

Las sales de ácido 2,3:4,5-di-O-isopropilideno-2-ceto-D-glucónico se preparan con procedimientos convencionales, en donde se adiciona el ácido, con rápida agita-



- ción, a una solución acuosa de una base a la temperatura del ambiente. Se controla la solución para que el pH se mantenga por encima de 7. Después de completada la reacción, se separa bajo alto vacío el agua en exceso. Luego
5. se adiciona acetona anhidra al jarabe resultante (unos 10 volúmenes), agitando durante una noche. Se filtra el precipitado cristalino blanco que se forma, se lava con acetona y se seca. En el caso de bases no volátiles se adicionan cantidades equivalentes de ácido. Para las bases volátiles,
10. por ejemplo, NH_4OH y $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, se adiciona la base en exceso y a continuación se separa el exceso mediante evaporación por vacío.

- Debido a que este ácido no es estable bajo las condiciones normales de esterificación, tal como es el procedimiento de esterificación Fischer, los nuevos ésteres
15. se preparan por reacción con el haluro apropiado de alquilo inferior, alquénilo inferior o alquínilo inferior bajo condiciones básicas y a la temperatura del ambiente, utilizando un disolvente orgánico inerte como la dimetilformamida (DMF). Los ésteres son principalmente insolubles en
20. agua, pero son solubles en metanol, acetona, etanol, cloroformo, pentano, benceno, éter y similares.

- La reacción de un ácido de la fórmula V con un alcohol de la fórmula VIII se lleva a cabo, de preferencia,
25. en piridina como disolvente y en presencia de cantidades equivalentes de cloruro de ácido p-toluenosulfónico. Se calienta la mezcla a una temperatura de unos 52°C a unos 50°C , de preferencia alrededor de la temperatura del ambiente (compárese, asimismo, J. Am. Chem. Soc. 77, 6214



(1955). Asimismo, la reacción de un ácido de la fórmula V con un alcohol de la fórmula VIII se efectuó condensando estos reactivos en presencia de una cantidad equimolecular de la dicitclohexilcarbodiimida en disolvente orgánico inerte. Los disolventes preferidos son el cloruro de metileno, la dimetilformamida, el éter, el tetrahidrofurano o el acetato de etilo (compárese, asimismo, Tetrahedron 21, 3531 (1965)).

5. Las soluciones disolventes de los compuestos, si bien son apropiadas para las evaluaciones de invernáculo, no son aptas para aplicaciones de campo. Se encontró, asimismo, que los polvos humectables resultaron insatisfactorios debido a que los compuestos deben solubilizarse para que sean activos. El ácido se prepara, de preferencia, en forma de un polvo soluble con agentes amortiguadores, ya que la amortiguación a un pH de 6 a 10 es esencial para el ácido.

10. El ácido puede prepararse, asimismo, en forma de un concentrado de emulsión utilizando N-metil-2-pirrolidona o nitropirrolidona, según la formulación siguiente :

	<u>% en peso de la composición total</u>
ácido 2,3:4,5-di-O-isopropiliden- -2-ceto-D-glucónico	50
Atlox 2081B	4
25. N-metil-2-pirrolidona o Nitropirrolidona	46

Atlox 2081B es una mezcla de ésteres de polioxietilensorbitan de ácidos grasos y resínicos y de sulfonato de alquilarilo.



Evidentemente, las sales son acuosolubles y no precisan formulación especial.

Los ésteros de la fórmula I se formulan como concentrados emulgentes a base de xileno para mezclarlos con agua. Las emulsiones se preparan a partir de estos concentrados que contienen del 25% al 50% en peso del ingrediente activo. Los concentrados típicos emulgentes para dichos ésteros se exponen a continuación:

		<u>% en peso de la composición total</u>	
10.	Ingrediente activo	25	50
	Xileno	71	46
	Atlox 3403	2	-
	Atlox 3404	2	-
15.	Emulphor EL 620	-	2
	Drewnulsc GMC-8	-	2

El Atlox 3403 es una mezcla de éteres de polioxietileno, glicérido de polioxietileno y un sulfonato de alquilarilo.

El Atlox 3404 es una mezcla de éter de polioxietilen-alquilarilo y un sulfonato de alquilarilo.

20. El Emulphor EL 620 es un aceite vegetal polietilado.

El Drewnulsc GMC-8 es un monoglicérido de ácido graso de coco saturado de bajo peso molecular.

25. Se prepara y aspersiona en seco una solución concentrada constituida por 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato sódico (95% peso/peso) y dioctil-sulfosuccinato sódico (5% peso/peso). Se obtiene un polvo humectable que se disuelve por completo en agua.

En una realización ulterior se mezcla 2,3:4,5-di-



5. -O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato sódico finamente dividido con gránulos de piedra pómez. Se adiciona a esta mezcla seca el 10%, aproximadamente, de su peso de agua. Se disuelve parte del 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato sódico y sirve ahora como un medio para aglutinar el 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-L-gulonato que queda sin disolver con los gránulos de piedra pómez.

10. En todavía otra realización, se adiciona, con agitación, dietanolamina (cantidad equimolar) a una solución acuosa de ácido 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-glucónico. Se obtiene una solución límpida y su pH se ajusta a 8 instilando dietanolamina.

15. En todavía una realización ulterior, se adiciona con agitación, amoníaco (25%; cantidad equimolar) a una solución acuosa de ácido 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-glucónico. Se obtiene una solución límpida cuyo pH se ajusta a 8 instilándole NH_3 (25%).

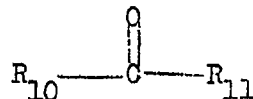
20. Los compuestos en donde se ha substituído el grupo 4,5-O-isopropilidónico, se preparan mediante una reacción de intercambio cetálico en la que el ácido 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-glucónico, se disuelve en la cetona, aldehído, cotal o acetal deseado utilizando un catalizador ácido. Los compuestos pueden prepararse también aplicando una reacción de intercambio cetálico similar, sobre la 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-beta-D-fructopiranososa seguido de oxidación.

25. Ejemplos representativos de cetonas y aldehídos que pueden utilizarse en el procedimiento preparatorio son



25 MAR 1974

los de la fórmula general

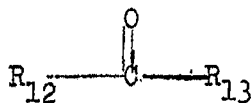


en la que

5. R_{10} puede ser, por ejemplo, metilo, etilo, alquilo inferior-fenilo o p-metoxifenilo
y
 R_{11} puede ser, por ejemplo, metilo, etilo, alquilo inferior o hidrógeno.
10. Los compuestos típicos incluyen dietil-cetona, metil-etil-cetona, paraldehído, benzaldehído y p-metoxialdehído. Las cetonas en donde ambos grupos R son amplios no resultan satisfactorias debido a los posibles efectos de interrupción estérica. Cuando se utiliza un aldehído o cetona
15. asimétrico, el grupo más amplio o voluminoso ocupa la posición "exo" (R_1 de la fórmula I) para formar un nuevo centro asimétrico.
- En calidad de catalizador puede utilizarse cualquier ácido fuerte, siendo el catalizador preferido el ácido perclórico. Otros ácidos representativos incluyen el ácido sulfúrico, el ácido clorhídrico, el ácido p-toluenosulfónico, el ácido metansulfónico y el ácido trifluorometansulfónico.
20. Puede utilizarse una gama de temperatura comprendida entre unos -20°C y unos 50°C , prefiriéndose una gama comprendida entre los 20°C y los 30°C (la temperatura del ambiente).
25. Los compuestos donde se han substituido ambos gru-



- pos O-isopropilidónicos se preparan a partir de D-fructosa siguiendo el procedimiento descrito en Chem. Ber. 63, 843 (1930). En resumen, una cetona o aldehído apropiado se hace reaccionar con fructosa en presencia de un catalizador de ácido fuerte, como el ácido sulfúrico, a la temperatura del ambiente o por debajo de ésta. A continuación se oxida el intermediario que se forma, la 2,3:4,5-di-O-alquiliden-beta-D-fructopiranososa, en un medio alcalino o neutro.
5. En la preparación de la di-O-alquiliden-fructopiranososa, los catalizadores de ácido fuerte incluyen el ácido sulfúrico, el ácido perclórico, el ácido clorhídrico, el ácido p-toluensulfónico y similares, prefiriéndose el ácido sulfúrico.
10. Debido a que la reacción es exotérmica se utiliza la temperatura ambiente o una temperatura inferior a ésta, prefiriéndose la gama de temperatura comprendida entre 0°C, aproximadamente, y -20°C, aproximadamente.
15. En la preparación subsiguiente del ácido a partir del intermediario de fructopiranososa, se procede a la oxidación en medio alcalino o neutro utilizando agentes tales como NaMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4/KOH y $\text{NaOCl}/\text{Ni}^{2+}$, prefiriéndose este último. Adicionalmente, la oxidación puede también obtenerse por medios catalíticos utilizando paladio o platino y oxígeno.
20. Puede utilizarse una gama de temperatura comprendida entre la temperatura del ambiente y 100°C, prefiriéndose una gama comprendida entre unos 50°C y unos 60°C.
25. Con procedimientos análogos, utilizando cetonas y aldehídos de la fórmula general



en la que

5. R_{12} puede ser halo-alquilo inferior y R_{13} puede ser halo-alquilo inferior o hidrógeno, pueden prepararse compuestos activos en donde R_1 y R_2 o R_1, R_2, R_3 y R_4 de la fórmula I son halo-alquilo inferior.

Los ejemplos que siguen ilustran el invento.

EJEMPLO 1

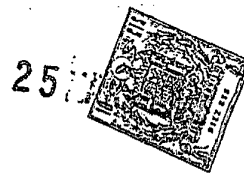
10. 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-beta-D-fructopiranosas.

15. Se agita y calienta a la temperatura de reflujo una mezcla de 200 gramos de D-fructosa, 2 litros de acetona, 2 litros de pentano y 8 gramos de cloruro férrico. Se condensa el agua de reacción y se separa utilizando un separador del tipo Dean-Stark. Después que se ha eliminado la cantidad teórica de agua, se enfría la mezcla a 0°C, se neutraliza con 7 gramos de hidróxido sódico en 10 cc de agua y se filtra. Se trata el filtrado con 10 gramos de Norite SG, se vuelve a filtrar y luego se concentra hasta formar un jarabe que se cristaliza en éter-pentano para obtener 164,4 g de producto, de punto de fusión 94-95°C.
- 20.

EJEMPLO 2

Sal amónica de ácido 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-glucónico.-

25. Se adiciona, con agitación, 26 gramos de 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-beta-D-fructopiranosas, preparada como se ha descrito en el ejemplo 1 anterior, a una solución de 23,8 gramos de hidróxido potásico y 15,3 gramos de permanganato potásico en 250 cc de agua. Se calienta la solución



- a 50°-60°C, con agitación, y se mantiene a esta temperatura durante dos horas. Luego se adicionan 15,8 gramos más de permanganato potásico y se prosigue la agitación durante la noche a 50°-60°C. Se filtra la solución, y después de concentrar el filtrado hasta unos 125 gramos, se enfría a 0°C, se acidifica hasta pH 2,0 y se extrae tres veces con cloruro de metileno. Se separa el cloruro de metileno de los extractos combinados y se adiciona hidróxido amónico concentrado. La evaporación del amoníaco en exceso bajo vacío da la sal amónica que se recristaliza en cloroformo para obtener 13,5 gramos, punto de fusión 190° - 200°C (descomposición).
- 5.
- 10.

EJEMPLO 3

15. Siguiendo procedimientos análogos a los expuestos en los Ejemplos 1 y 2, pueden prepararse diversos ácidos glucónicos disubstituidos y sus sales. Por ejemplo, utilizando dietilcetona en vez de acetona en el Ejemplo 1 se prepara el ácido 2,3:4,5-di-O-(3-pentiliden)-2-ceto-D-glucónico. Utilizando metil-etil-cetona, en vez de acetona, se prepara el ácido 2,3:4,5-di-O-(2-butiliden)-2-ceto-D-glucónico. Utilizando ciclohexanona se prepara el ácido 2,3:4,5-di-O-ciclohexiliden-2-ceto-D-glucónico. Utilizando cloral, en calidad de reactivo, se prepara el ácido 2,3:4,5-di-O-(2,2,2-tricloro-etiliden)-2-ceto-D-glucónico. De modo análogo se preparan otros derivados de ácido glucónico en donde R₁, R₂, R₃ y R₄ son hidrógeno, hidrocarbilo inferior alifático de cadena lineal o ramificada, halo-alquilo infe-
- 20.
- 25.



rior o arilo o bien en donde R_1 y R_2 juntos y R_3 y R_4 juntos son anillos saturados de 3 a 8 átomos de carbono.

EJEMPLO 4

Metil-2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato.

5. Se adicionan 33,7 g de ácido 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-glucónico a una suspensión agitada de 10 g de carbonato potásico anhidro en 75 cc de dimetilformamida y luego se adicionan 25 g de yoduro de metilo. Se agita la mezcla durante un período de tres días a la temperatura del ambiente y luego se filtra para separar cualquier sal inorgánica. A continuación se separa la dimetilformamida mediante destilación en vacío.
10. Se adicionan 20 cc de acetona para disolver el residuo estérico. Se separan por filtración las sales inorgánicas sin disolver. Se lava la torta de filtración resultante con 10 cc de acetona. Se combina este filtrado con solución estérica y se concentra bajo vacío hasta formar un jarabe. La destilación en vacío a 92° C y 0,1 mm da 19,4 gramos de metil-2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato líquido.
15. Se adicionan 20 cc de acetona para disolver el residuo estérico. Se separan por filtración las sales inorgánicas sin disolver. Se lava la torta de filtración resultante con 10 cc de acetona. Se combina este filtrado con solución estérica y se concentra bajo vacío hasta formar un jarabe. La destilación en vacío a 92° C y 0,1 mm da 19,4 gramos de metil-2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato líquido.
20. Se adicionan 20 cc de acetona para disolver el residuo estérico. Se separan por filtración las sales inorgánicas sin disolver. Se lava la torta de filtración resultante con 10 cc de acetona. Se combina este filtrado con solución estérica y se concentra bajo vacío hasta formar un jarabe. La destilación en vacío a 92° C y 0,1 mm da 19,4 gramos de metil-2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato líquido.

EJEMPLO 5

Ester etílico de ácido 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-glucónico.

25. Se adicionan 33,7 g de ácido 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-glucónico a una suspensión agitada, a la temperatura del ambiente, de 10 g de carbonato potásico anhidro en 75 cc de dimetilformamida y a continuación se adicionan 25 g de bromuro de etilo. Se prosigue la agitación durante un período de tres días a la temperatura del

25 MAR.



- ambiente. Luego se filtra la mezcla para separar cualquier sal inorgánica, se separa la dimetilformamida mediante destilación en vacío (unos 60° y unos 10 mm de Hg) y se adicionan 20 cc de acetona para disolver el residuo estérico.
5. Se separa por filtración cualquier sal inorgánica sin disolver. Se lava la torta de filtración resultante con 10 cc de acetona. Se combina este filtrado con la solución estérica y se aísla el producto bruto mediante reducción del disolvente en vacío. La destilación en vacío a 94° C y 0,1 mm dá 16,4 g de etil-2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato.
- 10.

- Si siguiendo este procedimiento general y utilizando ácido 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-glucónico y 1,2-dibromoetano en una relación molar de 2:1, se prepara el bis-éster: éster de etilonglicol bis-2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato. Utilizando una relación molar de 1:1, se prepara 2-bromoetil-2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato.
- 15.

EJEMPLO 6

20. n-butil-2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato.

- Se adicionan 33,7 g de ácido 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-glucónico a una suspensión agitada de 10 g de carbonato potásico anhidro en 75 cc de dimetilformamida y luego se adicionan 25 g de bromuro n-butílico. Se agita la mezcla durante un período de tres días a la temperatura del ambiente y luego se filtra para separar cualquier sal inorgánica. Se separa la dimetilformamida mediante destilación en vacío. Se adicionan 20 cc de acetona para disolver el residuo estérico. Se separa por filtración
- 25.



- cualquier sal inorgánica restante. Se lava la torta de filtración resultante con 10 cc de acetona. Se combina el filtrado con la solución estérica y se concentra bajo vacío para obtener el producto bruto que se purifica mediante destilación en vacío a 96° C y 0,1 mm lo que dá 19,7 g de
5. n-butyl-2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato.

De modo análogo pueden prepararse otros hidrocarburos alifáticos de cadena lineal o ramificada y ésteros de halo-alquilo inferior.

10.

EJEMPLO 7

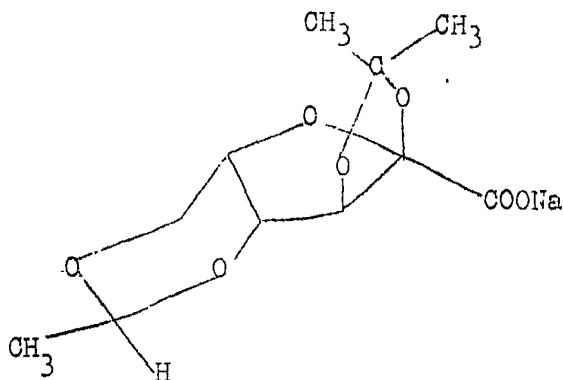
Sal sódica del ácido 2,3-O-isopropiliden-4,5-O-etiliden-2-ceto-D-glucónico.-

- Se disolvieron 48 gramos de ácido 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-glucónico en 250 gramos de paraldehído. Se adicionaron cinco gotas de ácido perclórico al 70% y se prosiguió la reacción durante 12 días a la temperatura ambiente bajo control mediante cromatografía de capa delgada (CCD) o de gas líquido (CGL). Luego se adicionó esta solución, con agitación vigorosa, a 16,8 gramos de una
15. suspensión de bicarbonato sódico en 100 cc de agua. Se separó bajo vacío cualquier exceso de paraldehído y agua. La recristalización del residuo en una mezcla de alcohol/agua dió la sal sódica del ácido 2,3-O-isopropiliden-4,5-O-etiliden-2-ceto-D-glucónico. Los datos físico-químicos (r.m.n. espectro de la masa, infrarrojos) revelaron que la estructura es :
- 20.
- 25.

25 MAR.



5.



10.

De modo análogo pueden prepararse otros ácidos 2,3-O-isopropiliden-4,6-O-(R₁-R₂)-2-ceto-L-gluconicos, (estructura I) donde los substituyentes R₁ y R₂ son hidrocarbilo inferior alifático de cadena lineal o ramificada, haloalquilo inferior, arilo o R₁ y R₂ juntos, son un anillo saturado de 3 a 8 átomos de carbono.

15.

EJEMPLO 8

2-cloroetil-2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato.

20.

Se disolvieron 6 g de ácido 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato (libre de agua) en 14 cc de piridina y 3,2 cc de cloruro de metileno. Con agitación y refrigeración por hielo se instilaron en la mezcla 3,2 cc de cloruro de tionilo y luego se mantuvo durante 3 horas a la temperatura del ambiente. A continuación se adicionaron 5,9 cc de 2-cloroetanol y se prosiguió la agitación durante 3 horas más. Luego se extrajo la mezcla reaccional con cloruro de metileno y se lavó la fase de cloruro de metileno con ácido clorhídrico 2N, solución de hidróxido sódico 2N y agua. Se secó la fase orgánica sobre sulfato sódico y se

25.



evaporó. Se purificó el residuo sobre una columna de gel de sílice y a continuación se destiló. Punto de ebullición 129°C/0,02 Torr.

De modo análogo a los ejemplos que preceden pueden prepararse los compuestos siguientes :

5. 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de n-dodecilo, punto de ebullición 119°C (0,01 mm de Hg),
2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de n-propilo, punto de ebullición 101°C (0,005 mm de Hg),
10. 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de n-pentilo, punto de ebullición 106°C (0,005 mm de Hg),
2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de bencilo, punto de ebullición 126°C (0,03 mm de Hg).
2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de n-decilo, punto de ebullición 109°C (0,005 mm de Hg),
15. 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de isocamilo,
2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de 2-butilo,
2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de 2-bromoetilo,
20. éster de etilenglicol bis-2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato,
2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato, punto de ebullición 106°C (0,05 mm de Hg),
2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de dimetilamonio,
25. 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de hidrazinio,
2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de N-etanolamonio,

25 MAR.



- 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de 3-cloropropilo, punto de ebullición 112° C (0,02 mm de Hg),
- 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de (etoxi-carbonil)metilo, punto de ebullición 89-90° C (0,02 mm de Hg),
5. 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de ciclohexilo, punto de ebullición 103° (0,025 mm de Hg),
- 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de cianometilo, punto de ebullición 102-103° C (0,005 mm de Hg),
10. 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de p-nitrofenilo,
- 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de n-hexilo, punto de ebullición 163-164° C (0,02 mm de Hg),
- 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de p-clorofenilo,
15. 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de n-heptilo, punto de ebullición 135-136° C (0,01 mm de Hg),
- 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de n-octilo, punto de ebullición 124° C (0,02 mm de Hg),
20. 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de n-nonilo, punto de ebullición 95° C (0,01 mm de Hg),
- 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de n-undecilo,
- 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato, de 2,2,2-triclorooctilo,
25. 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de furfuralo,
- 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-sorbilo,



- 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de p-ciano-
fenilo,
- 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de (p-etoxi-
carbonil)fenilo,
5. 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de p-(ter-
cibutil)fenilo,
- 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de p-acetil-
fenilo,
- 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de alfa-naf-
tilo,
10. 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de 3,4-(meti-
lidendioxi)fenilo,
- 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de 2-(2-me-
til-3-fenil)propilo,
15. 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de 2,4,6-
-triclorofenilo,
- 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de (12-pro-
pargiloxi)dodecilo,
- 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de iso-pro-
pilo,
20. 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de 2-hidro-
xietilo,
- 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de 4-cloro-
-2-butenilo,
25. 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de 3-cloro-
-2-propenilo,
- 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de 3-cloro-
2-butenilo,
- 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de 2-[2-(fe-

3 MAR



- noxi)propioniloxi]etilo,
2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de 2-propileno, punto de ebullición 103° C (0,025 mm de Hg),
ácido 2,3-O-isopropiliden-4,5-O-ciclohexiliden-2-ceto-D-glucónico,
5. ácido 2,3-O-isopropiliden-4,5-O-benciliden-2-ceto-D-glucónico,
ácido 2,3-O-isopropiliden-4,5-O-(p-metoxibenciliden)-2-ceto-D-glucónico,
10. ácido 2,3:4,5-di-O-(3-pentiliden)-2-ceto-D-glucónico,
ácido 2,3:4,5-di-O-benciliden-2-ceto-D-glucónico,
ácido 2,3:4,5-di-O-(p-metoxibenciliden)-2-ceto-D-glucónico,
ácido 2,3-O-isopropiliden-4,5-O-(2-cloroetiliden)-2-ceto-D-glucónico,
15. ácido 2,3-O-isopropiliden-4,5-O-(1,3-dicloroisopropiliden)-2-ceto-D-glucónico,
ácido 2,3-O-isopropiliden-4,5-O-(1,1,3-tricloroisopropiliden)-2-ceto-D-glucónico,
ácido 2,3-O-isopropiliden-4,5-O-(1,1,1,3-tetracloroisopropiliden)-2-ceto-D-glucónico,
20. ácido 2,3-O-isopropiliden-4,5-O-(2,2-dicloroetiliden)-2-ceto-D-glucónico,
ácido 2,3-O-isopropiliden-4,5-O-(1,1,3,3-tetracloroisopropiliden)-2-ceto-D-glucónico,
25. ácido 2,3-O-isopropiliden-4,5-O-(1,1,1,3,3-pentacloroisopropiliden)-2-ceto-D-glucónico,
ácido 2,3-O-isopropiliden-4,5-O-(2,2,2-tricloroetiliden)-2-ceto-D-glucónico,
2,3-O-isopropiliden-4,5-O-(1,1,1,3,3,3-hexacloroisopropi-

25 MAR



- liden)-2-ceto-D-glucónico,
ácido 2,3-O-isopropiliden-4,5-O-(2-fluoroetiliden)-2-ceto-D-glucónico,
ácido 2,3-O-isopropiliden-4,5-O-(1,3-difluoroisopropiliden)-
5. -2-ceto-D-glucónico,
ácido 2,3-O-isopropiliden-4,5-O-(1,1,3-trifluoroisopropiliden)-2-ceto-D-glucónico,
ácido 2,3-O-isopropiliden-4,5-O-(1,1,1,3-tetrafluoroisopropiliden)-2-ceto-D-glucónico,
10. ácido 2,3-O-isopropiliden-4,5-O-(2,2-difluoroetiliden)-2-ceto-D-glucónico,
ácido 2,3-O-isopropiliden-4,5-O-(1,1,3,3-tetrafluoroisopropiliden)-2-ceto-D-glucónico,
ácido 2,3-O-isopropiliden-4,5-O-(1,1,1,3,3-pentafluoroisopropiliden)-2-ceto-D-glucónico,
15. ácido 2,3-O-isopropiliden-4,5-O-(2,2,2-trifluoroetiliden)-2-ceto-D-glucónico,
ácido 2,3-O-isopropiliden-4,5-O-(1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropiliden)-2-ceto-D-glucónico,
20. ácido 2,3-O-isopropiliden-4,5-O-(2-bromoetiliden)-2-ceto-D-glucónico,
ácido 2,3-O-isopropiliden-4,5-O-(1,3-dibromoisopropiliden)-2-ceto-D-glucónico,
ácido 2,3-O-isopropiliden-4,5-O-(1,1,3-tribromoisopropiliden)-2-ceto-D-glucónico,
25. ácido 2,3-O-isopropiliden-4,5-O-(2,2-dibromoetiliden)-2-ceto-D-glucónico,
ácido 2,3-O-isopropiliden-4,5-O-(1,1,3,3-tetrabromoisopropiliden)-2-ceto-D-glucónico,



- ácido 2,3-O-isopropiliden-4,5-O-(2,2,2-tribromoetiliden)-
-2-ceto-D-glucónico,
ácido 2,3-O-isopropiliden-4,5-O-(1,1,1-tribromoisopropi-
liden)-2-ceto-D-glucónico,
5. ácido 2,3:4,5-di-O-metilon-2-ceto-D-glucónico,
ácido 2,3:4,5-di-O-etiliden-2-ceto-D-glucónico,
ácido 2,3:4,5-di-O-(2-butiliden)-2-ceto-D-glucónico,
ácido 2,3:4,5-di-O-ciclohexiliden-2-ceto-D-glucónico,
ácido 2,3:4,5-di-O-(2-cloroetiliden)-2-ceto-D-glucónico,
10. ácido 2,3:4,5-di-O-(1,3-dicloroisopropiliden)-2-ceto-D-
glucónico,
ácido 2,3:4,5-di-O-(1,1,3-tricloroisopropiliden)-2-ceto-
-D-glucónico,
ácido 2,3:4,5-di-O-(1,1,1,3-tetracloroisopropiliden)-2-
15. ceto-D-glucónico,
ácido 2,3:4,5-di-O-(2,2-dicloroetiliden)-2-ceto-D-glucó-
nico,
ácido 2,3:4,5-di-O-(1,1,3,3-tetracloroisopropiliden)-2-
ceto-D-glucónico,
20. ácido 2,3:4,5-di-O-(2,2,2-tricloroetiliden)-2-ceto-D-glu-
cónico,
ácido 2,3:4,5-di-O-(2-fluoroetiliden)-2-ceto-D-glucónico,
ácido 2,3:4,5-di-O-(1,3-difluoroisopropiliden)-2-ceto-D-
glucónico,
25. ácido 2,3:4,5-di-O-(1,1,3-trifluoroisopropiliden)-2-ceto-
-D-glucónico,
ácido 2,3:4,5-di-O-(1,1,1,3-tetrafluoroisopropiliden)-2-
-ceto-D-glucónico,
ácido 2,3:4,5-di-O-(2,2-difluoroetiliden)-2-ceto-D-glucó-

25.11.1974



- nico,
- ácido 2,3:4,5-di-O-(1,1,3,3-tetrafluoroisopropiliden)-2-ceto-D-glucónico,
- ácido 2,3:4,5-di-O-(1,1,1,3,3-pentafluoroisopropiliden)-2-ceto-D-glucónico,
5. ácido 2,3:4,5-di-O-(2,2,2-trifluoroetiliden)-2-ceto-D-glucónico,
- ácido 2,3:4,5-di-O-(1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropiliden)-2-ceto-D-glucónico,
10. ácido 2,3:4,5-di-O-(2-bromoetiliden)-2-ceto-D-glucónico,
- ácido 2,3:4,5-di-O-(1,3-dibromoisopropiliden)-2-ceto-D-glucónico,
- ácido 2,3:4,5-di-O-(1,1,3-tribromoisopropiliden)-2-ceto-D-glucónico,
15. ácido 2,3:4,5-di-O-(2,2-dibromoetiliden)-2-ceto-D-glucónico,
- ácido 2,3:4,5-di-O-(1,1,3,3-tetrabromoisopropiliden)-2-ceto-D-glucónico,
- ácido 2,3:4,5-di-O-(2,2,2-tribromoetiliden)-2-ceto-D-glucónico,
20. ácido 2,3:4,5-di-O-(1,1,1-tribromoisopropiliden)-2-ceto-D-glucónico,
- 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-gluconato de dodecildimetilamonio,
25. 2,3:4,5-di-O-isopropil-2-ceto-D-gluconato de bis(2-hidroxietil)-amonio,
- 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de furfuralamonio,
- 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de morfoli-

- nio,
- 2,3:4,5-di-O-secubutiliden-2-ceto-D-gluconato de pentilo,
punto de ebullición 99-100°C (0,02 mm de Hg),
- 2,3:4,5-di-O-secubutiliden-2-ceto-D-gluconato de etilo,
5. punto de ebullición 94-95°C (0,025 mm de Hg),
- 4,5-O-secubutiliden-2,3-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluco-
nato de etilo, punto de ebullición 85°C (0,005 mm de
Hg),
- 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de 4-cloro-
10. butilo, punto de ebullición 120°C (0,005 mm de Hg),
- 4,5-O-etiliden-2,3-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de
etilo, punto de ebullición 80-90°C (0,01 mm de Hg),
- 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de 2-ciano-
etilo, punto de ebullición 93°C (0,003 mm de Hg),
15. 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato, de isopen-
tilo, punto de ebullición 90°C (0,01 mm de Hg),
- 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de p-fluo-
robencilo, punto de ebullición 134°C (0,005 mm de Hg)
- 2,3:4,5-di-O-isopropiliden-2-ceto-D-gluconato de 2,2,2-
20. trifluoroetilo, punto de ebullición 75°C (0,025 mm de
Hg).

REIVINDICACIONES

- Descrito el objeto del presente invento se
declaran nuevas y de propia invención las siguientes rei-
25. vindicaciones con prioridad de la solicitud de patente
estadounidense serial núm. 344.657 del 26 de Marzo de
1973.

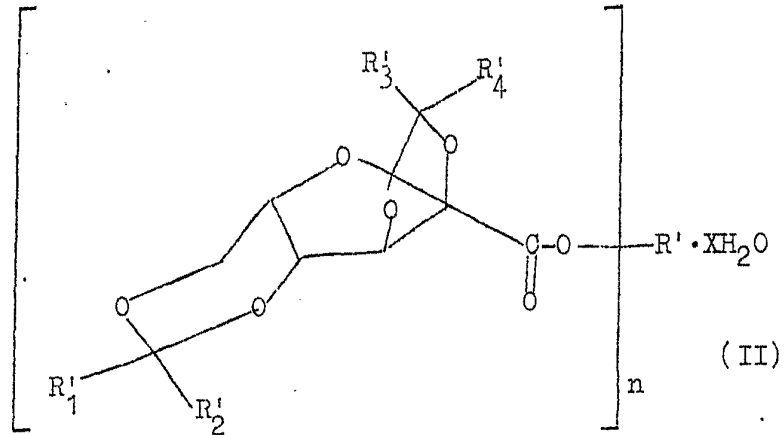
1. Procedimiento para preparar derivados del ácido 2-ceto-D-glu-
conico, de actividad reguladora del crecimiento de las plantas.



plantas, y que responden a la fórmula general

5.

10.



en la que

cuando n es 1,

15.

20.

25.

R es hidrógeno; sodio; potasio, hidracinio; morfolinio; tiomorfolinio; piperacinio; amonio, amonio substituído por uno o más alquilo inferior, alquenilo inferior, alquinilo inferior, cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, halo-alquilo inferior, hidroxialquilo inferior; arilo o bencilo, opcionalmente substituído por halógeno, nitro, alquilo inferior o alcoxilo inferior; hidrocarbilo alifático de cadena lineal o ramificada; hidroxialquilo inferior; alcoxilo inferior-alquilo inferior; alqueniloxilo inferior-alquilo inferior; alquiniloxilo inferior-alquilo inferior; alquilo inferior-sulfoniloxilo-alquilo inferior; arilsulfoniloxilo-alquilo inferior; arilo o bencilo, op



5. cionalmente substituido por uno, dos o tres alquilo inferior, alqueno inferior, alquino inferior, alcoxilo inferior, halo-alquilo inferior, formilo, alquilcarbonilo inferior, alcoxi-carbonilo inferior, ciano, halógeno, nitro, hidroxilo, alcoxiformamido inferior, ureido, metilendioxilo, amino o amino substituido por mono- o di-alquilo inferior; halo-alquilo inferior; halo-alqueno inferior; halo-alquino inferior; alcoxycarbonilo inferior -alquilo inferior; fosfono-alquilo inferior; tiofosfono-alquilo inferior; alquilaminocarbo nilo inferior-alquilo inferior; alquiltio inferior-alquilo inferior; ariltio-alquilo inferior; cicloalquilo, opcionalmente substi - tuido por halógeno, nitro, alquilo inferior o alcoxilo inferior; fenoxi-alquilcarbonilo-xilo inferior-alquilo inferior, estando subs- tituido opcionalmente el grupo fenoxílico
10. por uno, dos o tres nitro, alquilo inferior, halógeno, ciano, alcoxycarbonilo inferior, alquilcarbonilo inferior, metilendioxilo, amino o amino substituido por mono- o di-alquilo inferior; morfolino-alquilo inferior; tiomorfolino-alquilo inferior; piperacino-alquilo inferior; fenilamino-alquilo infe - rior o bencilamino-alquilo inferior, estando substituido opcionalmente el grupo fenílico por halógeno; amino-alquilo inferior; amino-
- 15.
- 20.
- 25.



5. alquilo inferior, estando el grupo amínico mono- o di-substituido por alquilo inferior, hidroxialquilo inferior, haloalquilo inferior, halofenilo, ciclopentilo o ciclohexilo; hidracinoalquilo inferior; furilo o furilalquilo inferior y, cuando n es 2, R' es calcio, magnesio o alquileo inferior,

10. R'_1, R'_2, R'_3 y R'_4 son alquilo inferior, alqueno inferior o alquino inferior, haloalquilo inferior, arilo, opcionalmente substituido por halógeno, nitro, alquilo inferior o alcóxido inferior, o

15. R'_1 y R'_2 juntos y R'_3 y R'_4 juntos son, cada uno, un anillo saturado conteniendo de 3 a 8 átomos de carbono,

n es un número entero de 1 a 2 y

X es un número de 0 a 1,

los enantiómeros y las mezclas racémicas;

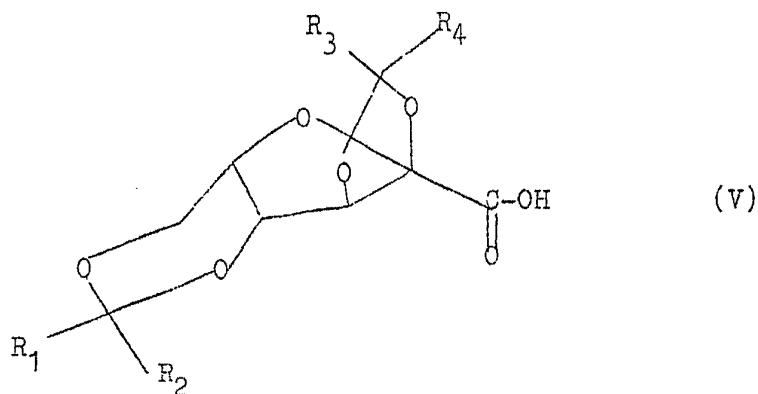
20. con la salvedad de que cuando R' es hidrógeno, amonio, metilo, sodio o potasio, R'_1, R'_2, R'_3 y R'_4 son alquilo inferior con más de un átomo de carbono,

cuyo procedimiento comprende

25. a) hacer reaccionar un ácido de la fórmula general



5.



10.

en la que

R₁, R₂, R₃ y R₄ tienen el significado indicado en la fórmula I anterior,

con un compuesto de la fórmula general

15.



en la que

X es cloro, bromo, o un éster p-tolilsulfonílico y

20.

R₅ es hidrocarbilo alifático de cadena lineal o ramificada; hidroxialquilo inferior; alcóxido inferior-alquilo inferior; alquenoiloxido inferior-alquilo inferior; alquinoxido inferior-alquilo inferior; alquilo inferior-sulfoniloxido inferior; arilsulfoniloxido inferior; bencilo, opcionalmente substituido por uno, dos o tres alquilo inferior, alquenoil inferior, alquinoxido inferior, alcóxido inferior, haloalquilo inferior, formilo, alquilcarbonilo inferior,

25.

25 MAR.



- alcoxicarbonilo inferior, ciano, halógeno, nitro, hidroxilo, alcoxi-formamido inferior, ureido, metilendioxilo, amino o amino substituido por mono- o di-alquilo inferior;
5. halo-alquilo inferior; halo-alquenilo inferior; halo-alquinilo inferior; alcoxicarbonilo inferior-alquilo inferior; fosfono-alquilo inferior; tiofosfono-alquilo inferior; alquilaminocarbonilo inferior-alquilo inferior;
10. alquiltio-inferior-alquilo inferior; ariltio-alquilo inferior; cicloalquilo, opcionalmente substituido por halógeno, nitro, alquilo inferior o alcoxilo inferior; fenoxi-alquilcarboniloxi inferior-alquilo inferior, estando el grupo fenílico opcionalmente substituido por uno, dos o tres nitro, alquilo inferior, halógeno, ciano, alcoxicarbonilo inferior, alquilcarbonilo inferior, metilendioxilo, amino o amino substituido por mono- o di-alquilo inferior;
15. morfolino-alquilo inferior; tiomorfolino-alquilo inferior; piperacino-alquilo inferior; fenil amino-alquilo inferior o bencilamino-alquilo inferior, estando el grupo fenílico opcionalmente substituido por halógeno; amino-alquilo inferior; amino-alquilo inferior, estando el grupo amínico mono- o di-substituido por alquilo inferior, hidroxialquilo inferior, halo-alquilo inferior, halofenilo, ciclopen
- 20.
- 25.



tilo o ciclohexilo; hidracino-alquilo inferior; furilo o furil-alquilo inferior,

en presencia de una base, o

5. b) en el caso de un compuesto de la fórmula II, donde n es 2, si se desea, hacer reaccionar un ácido de la fórmula V anterior con un compuesto de la fórmula general



en la que

10. X_1 y X_2 son cloro, bromo o yodo y R_6 es alquileo inferior,

en presencia de una base,

o bien

15. c) hacer reaccionar un haluro ácido correspondiente a la fórmula V anterior con un alcohol de la fórmula general



en la que

20. R'_5 es arilo, opcionalmente substituido por uno, dos o tres alquilo inferior, alqueno inferior, alquino inferior, alcoxilo inferior, halo-alquilo inferior, formilo, alquilcarbonilo inferior, alcocarbonilo inferior, ciano, halógeno, nitro, hidroxilo, alcóxiformamido inferior, ureido, metilendioxi, amino o amino substituido por mono-
25. o di-alquilo inferior,

o bien

- d) en el caso de un compuesto de la fórmula II, donde n es 2, si se desea, hacer reaccionar un haluro ácido correspondiente a la fórmula V anterior con un diol de la



fórmula general



en la que

R_6 tiene el significado expuesto en la fórmula VII anterior,

5.

o bien

e) hacer reaccionar un ácido de la fórmula V con un alcohol de la fórmula VIII en presencia de cloruro de p-tosilo y piridina,

10.

o bien

f) hacer reaccionar un ácido de la fórmula V con un alcohol de la fórmula VIII en presencia de dicitclohexilcarbodiimida en un disolvente inerte,

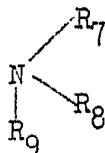
o bien

15.

g) en el caso de una sal de la fórmula II anterior, en donde, cuando n es 1, R' es hidrazinio; morfolinio; tio-morfolinio; piperacinio; amonio; amonio substituído por uno o más alquilo inferior, alquenilo inferior, alquinilo inferior, cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, arilo o bencilo, opcionalmente substituido por halógeno, nitro, alquilo inferior o alcoxilo inferior; halo-alquilo inferior o hidroxialquilo inferior, si se desea, contactar un ácido de la fórmula V con un compuesto de la fórmula general

20.

25.



en la que

R_7 , R_8 y R_9 son hidrógeno, alquilo inferior, alquenilo inferior, alquinilo inferior,

- cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono,
arilo, bencilo, halo-alquilo inferior o
hidroxi-alquilo inferior,
5. o con hidracina; morfolina; tiomorfolina o piperacina;
o, cuando n es 2, con hidróxido cálcico o hidróxido magnésico.
10. 2.- Procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones la o lb, que comprende utilizar carbonato potásico como una base y dimetilformamida como disolvente.
- 3.- Procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones lc o ld, que comprende utilizar un agente aceptor de ácido y un disolvente inerte.
15. 4. Procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones le o ld, que comprende utilizar piridina como el agente aceptor de ácido y cloruro de metileno como el disolvente inerte.
20. 5.- Procedimiento para preparar derivados del ácido 2-ceto-D-gluconico, de actividad reguladora del crecimiento de las plantas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 90 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 25 de Marzo 1974

p. a.

p. p.

Firmado: JOSÉ L. MORA