



10	ES	11	NUMERO	10	A1
21		22	FECHA DE PRESENTACION		

(Case 5-10059/+)

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	10964/75		25 Agosto 1975		Suiza

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			CO7D/A01N		

64	TITULO DE LA INVENCION
	"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS PIRIDINOLICOS"

71	SOLICITANTE (ES)
	CIBA-GEIGY AG

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	BASILEA (Suiza)

72	INVENTOR (ES)
	Dr. Rolf Schurter - Prof. Dr. Niels Clauson-Kaas - Dr. Hermann Rempfler

73	TITULAR (ES)
	CIBA-GEIGY AG

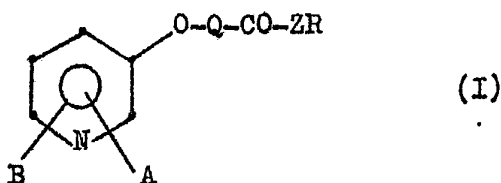
74	REPRESENTANTE
	D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial

DESCRIPCIÓN

Este invento se refiere a compuestos de 3-piridinol, al procedimiento para prepararlos, al empleo de estos compuestos de 3-piridinol para regular el crecimiento de las plantas y a agentes fitorreguladores que contienen como materia activa tales compuestos.

5.

Los compuestos de 3-piridinol corresponden a la fórmula I



10.

En esta fórmula significan:

- A un átomo de halógeno, un grupo alquílico de C_1-C_4 o el grupo ciano,
- B un átomo de halógeno,
15. Q un puente alquilénico o alquencilénico con 12 átomos de carbono a lo sumo, ramificado o no, que puede estar sustituido por halógeno, por fenilo o por el radical $-COOR$,
- Z un átomo de oxígeno o de azufre,
20. R hidrógeno, alquilo de C_1-C_{18} insustituido o sustituido por halógeno, alcoxilo de C_1-C_4 , alquiltio de C_1-C_4 , carboxilo, alcoxicarbonilo de C_1-C_4 , cicloalquilo de C_3-C_{12} , fenilo insustituido o sustituido una o más veces
25. por halógeno, alquilo de C_1-C_4 , alcoxilo de

5. C_1-C_4 , alquiltio de C_1-C_4 , ciano o nitro; o un radical heterocíclico pentagonal o hexagonal que contiene uno o dos átomos de N, O y/o S; cicloalquilo de C_3-C_{12} ; alqueno de C_3-C_8 insustituido o sustituido por halógeno; alquino de C_3-C_8 ; fenilo insustituido o sustituido una o más veces por halógeno, alquilo de C_1-C_4 , alcoxilo de C_1-C_4 , alquiltio de C_1-C_4 , ciano o nitro;
10. un radical heterocíclico pentagonal o hexagonal que contiene uno o dos átomos de N, O y/o S, o un equivalente iónico de un átomo de metal alcalino, alcalinotérreo, de hierro o de cobre, o un grupo cuaternario de alquilamonio de C_1-C_4 o hidroxialquil-amonio de C_1-C_4 .
- 15.

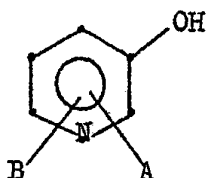
20. En esta fórmula los radicales alquílicos, aun como porción de grupos alcoxílicos o alquiltio, significan radicales alquílicos, lo mismo ramificados que no ramificados, con el número de átomos de carbono indicado. Los radicales alquénílicos y alquínílicos pueden contener de 3 a 12 átomos de carbono, pero constituyen preferentemente radicales de alilo, metalilo y propargilo. Los anillos heterocíclicos que están unidos al grupo de
25. ácido por medio de alquilo o directamente tienen de 5 a 6 miembros cíclicos y eventualmente otro heteroátomo más y de preferencia están saturados; como ejemplos cabe

citar el anillo pirrolidínico, piperidínico, metilpiperidínico, morfolínico, tiomorfolínico, piperacínico, metil- y fenil-piperacínico y tetrahidrofurfílico.

5. El miembro puente alquilénico Q puede contener hasta 12 átomos de C; preferentemente se trata de metileno, 1- o 2-alkileno o el puente 2-propilénico. El miembro puente alquencilénico es preferentemente un grupo de vinileno, alileno o metalileno. Estos grupos pueden estar substituidos por átomos de halógeno, por un grupo fenílico o también por un grupo -COOR.
- 10.

La síntesis de los compuestos de 3-piridinol de la fórmula I se efectúa por reacción de un 3-piridinol de la fórmula II

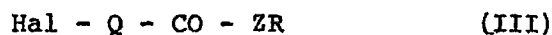
15.



(II)

en la que

20. A y B tienen el mismo significado que se les ha asignado antes, con un derivado de halógeno de la fórmula III



en la que

25. Hal significa un átomo de halógeno, de preferencia cloro o bromo, y Q, Z y R tienen el mismo significado que antes,

en presencia de un agente de condensación básico y eventualmente en un disolvente polar.

Esta síntesis puede llevarse también a cabo por adición de un 3-piridinol de la fórmula II con un compuesto de la fórmula IV

5.



en la que

-ZR tiene el mismo significado que antes y Q' significa un miembro puente con 12 átomos de carbono a lo sumo, dos o tres veces insaturado.

10.

Para Q' entra en cuenta un miembro puente alquencilénico o un grupo alquínilénico; por ejemplo, un grupo de etinilo, propargilo, metilpropargilo, butinilo, etc.

15.

Esta condensación se realiza de preferencia en un disolvente inerte anhidro.

Los compuestos de la fórmula I en los que -ZR significa el grupo hidroxílico pueden ser convertidos en ésteres o tioésteres por métodos conocidos, ya sea directamente, ya sea pasando por el haluro de ácido respectivo. Asimismo se los puede convertir con facilidad en sales metálicas o sales amónicas cuaternarias. Tales transformaciones de la función Z son bien conocidas y no necesitan más explicación.

20.

25.

Las materias de partida de la fórmula II, siempre que no sean conocidas, pueden prepararse según los métodos y referencias siguientes:

5. Se prepara 3-hidroxi-6-metilpiridina a partir de furfurilamina y formaldehído por reacción con HCl/H₂O; véase para ello N. Clauson-Kaas y colaboradores, Acta Chem. Scand. 21 (1967), 1104, lo mismo que la patente británica n° 862.581 o la memoria de patente alemana n° 1.134.376. A continuación se la puede convertir por
10. nitración y/o halogenación en otras materias de partida.

La 5-cloro-3-hidroxi-3-piridina puede prepararse a partir de furfurilamina por reacción con cloro/agua. Otra vía está descrita por Czuba, Roczn. Chem. 34 (1960), 905-15.

15. Los derivados de 3-hidroxi-3-piridina que contienen en la posición 2 una función de ciano o de amida pueden prepararse según la patente británica n° 1.038.342 o según N. Clauson-Kaas y colaboradores, Acta Chem. Scand. 23 (1969), 1785.

20. La 2,6-dicloro-3-hidroxi-3-piridina puede prepararse a partir de 3-hidroxi-3-piridina por nitración en posición 2, reacción consecutiva con ácido clorhídrico y cloración en posición 6.

25. En calidad de materias de partida de la fórmula III entran en cuenta ácidos, ésteres y tioésteres de ácidos grasos inferiores halogenados de 12 átomos de carbono a lo sumo; así, por ejemplo, los ésteres de ácido cloro- y

- bromo-acético, los ésteres del ácido 2- y 3-cloro- y bromo-propiónico y de los respectivos ácidos grasos asimismo halogenados, saturados e insaturados, sus ésteres y sus tiolésteres. Los correspondientes ácidos fluoro- o yodo-carboxílicos y sus ésteres entrarían naturalmente también en cuenta para esta reacción, pero son menos asequibles que los ácidos de cloro o de bromo.

- Los compuestos 3-piridinólicos de este invento tienen acción reguladora del crecimiento vegetal; en particular, inhiben el desarrollo de las plantas dicotiledóneas. Ejemplos del uso provechoso de los compuestos 3-piridinólicos de este invento son por ejemplo:

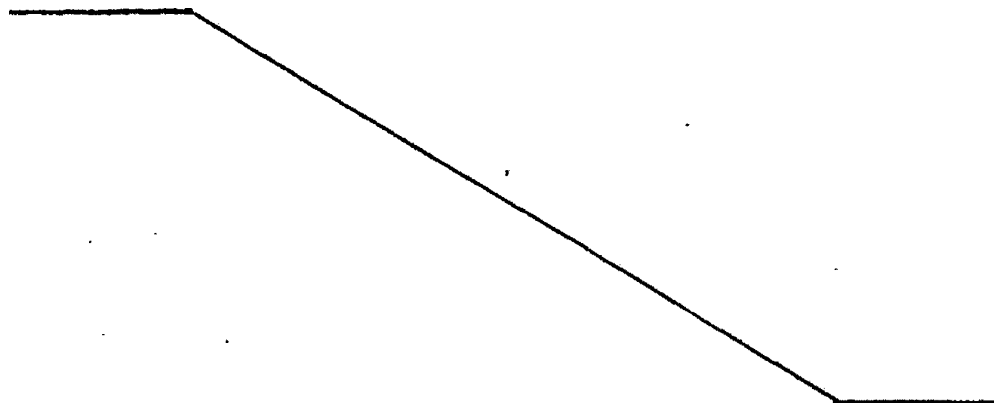
- la reducción del crecimiento vegetativo en la soja y leguminosas semejantes, la cual conduce a un incremento del rendimiento de estos cultivos;
- la inhibición del crecimiento indeseado de los pimpollos adventicios en el tabaco cuyo brote principal ha sido cortado, inhibición que favorece la formación de hojas más grandes y más bellas;
- y la inhibición del crecimiento de las grandes plantas dicotiledóneas, como los frutales, los arbustos ornamentales, los matorrales y los setos, para ahorrar trabajo de corte.

- Los compuestos de este invento son poco tóxicos para los animales de sangre caliente y su aplicación no plantea ningún problema. La cantidad de aplicación se halla entre 0,1 y 5 kg por hectárea.

Los compuestos de este invento son compuestos nuevos. En cuanto alcanza nuestro conocimiento, no han sido empleados nunca todavía en la química agraria. La preparación de algunos compuestos de 3-piridinol completamente semejantes está descrita en las Acta Chem. Scand. 23 (1969), páginas 1791-1796. Otros de tales compuestos se han dado a conocer como agentes biocidas, microbicidas y fungicidas o para combatir a los parásitos de los animales y a los enteroparásitos; véase la patente norteamericana n° 3.249.619 o la memoria de patente alemana n° 2.103.728. Compuestos de 2-piridinol semejantes se han descrito además como herbicidas en las patentes norteamericanas n° 3.761.486 y 3.755.339.

Se han acreditado como especialmente notables para inhibir el crecimiento de las plantas dicotiledóneas los compuestos de la fórmula I en los que A y B significan cada uno un átomo de Halógeno.

En los ejemplos que siguen se describe con más detalle la preparación de los compuestos de 3-piridinol conformes a este invento. En dichos ejemplos las temperaturas están expresadas en grados centígrados.



Ejemplo 1

Ester etílico de ácido 2-(2,6-dicloro-3-piridil)-oxi-7-
-propiónico

- Se hirvieron en reflujo durante 3 horas 164
5. g (1 mol) de 2,6-dicloro-3-piridinol, 1500 cc de acetonitrilo, 253,4 g (1,4 moles) de éster etílico de ácido 2-bromopropiónico y 127,2 g (1,2 moles) de carbonato sódico. Después del enfriamiento se filtró y a continuación se concentró en el evaporador giratorio. Se tomó
10. el residuo en éter y se le lavó con lejía 2 N de sosa cáustica. Después de secar con sulfato de magnesio y de concentrar la solución, se destiló en vacío. A 110-140° / 0,1 Torr pasó hirviendo un aceite límpido. Rendimiento: 200 g; n_D^{25} : 1,5200. La cristalización a partir de benceno/éter de petróleo dió un producto con punto de fusión
15. de 41-46°.

El 2,6-dicloro-3-piridinol necesario como material de partida se preparó así:

a) 2,6-dicloro-3-piridinol

20. Se disolvieron en 350 cc de dimetilformamida 100 g (0,77 moles) de 2-cloro-3-piridinol (I). En el curso de 1 1/2 horas se introdujeron a 0° en la solución agitada 70 cc de cloro (medido a -80°; 0,93 moles). Luego se agitó la mezcla reaccional durante 1 1/2 horas a 20° C
25. y a continuación se la concentró en el evaporador giratorio (baño: 50°; 10 Torr). Se añadieron al residuo 400 cc

- de agua y 100 cc de éter, se separaron las dos fases y se sacudió la fase acuosa cinco veces con 100 cc de éter cada vez. Las fases etéreas reunidas se lavaron con agua y se secaron. Se excluyó en disolvente en vacío, se agitó con 1,6 litros de agua el residuo semi-sólido y se ajustó a pH 3 la suspensión resultante. Luego se calentó la suspensión hasta ebullición y al cabo de algunos minutos se decantó de un residuo oleoso la solución, que se purificó con carbón activo. El producto amarillo que se obtuvo con el enfriamiento se recristalizó a partir de agua. Punto de fusión: 136-138° C. Rendimiento: 42 g.
- 5.
- 10.

Ejemplo 2

Acido 2-[(2,6-dicloro-3-piridil)-oxi]-propiónico

15. Se hirvieron en reflujo durante 1 hora 105 g de éster etílico de ácido 2-[(2,6-dicloro-3-piridil)-oxi]-propiónico con 550 cc de solución 1 N de hidróxido sódico. Se ajustó la solución a pH 1,5 con ácido clorhídrico concentrado y se la filtró. Después de la recristalización en etanol / agua, se obtuvieron 58 g del ácido del título. Punto de fusión: 128-131°.
- 20.

Ejemplo 3

Ester metílico del ácido 2-[(2,6-dicloro-3-piridil)-oxi]-propiónico

- En una solución, agitada y enfriada con hielo hasta 0°, de 1,6 g (0,05 moles) de metanol, 50 cc de éter y 4,0 g (0,05 moles) de piridina se instilaron despacio, a la temperatura del ambiente, 12,75 g (0,05 moles) de cloruro de ácido 2-[(2,6-dicloro-3-piridil)-oxi]-propiónico en 75 cc de éter. Terminada la adición, se prosiguió agitando a la temperatura del ambiente por una hora y se filtró la solución reaccional en gel de sílice. Luego se lavó la solución etérea con lejía 1 N de sosa, se la secó con sulfato de magnesio, se la concentró en el evaporador giratorio y se recristalizó el residuo a partir de éter diisopropílico.
- 5.
- 10.

Se obtuvo así un producto con punto de fusión de 65°.

15. El cloruro de ácido empleado como producto de partida se obtuvo de la manera siguiente:

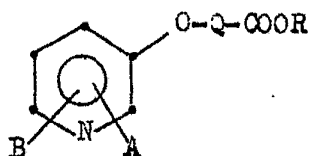
a) Cloruro de ácido 2-[(2,6-dicloro-3-piridil)-oxi]-propiónico

- Agitando, se calentaron a 55° 23,6 g (0,1 mol) de ácido 2-[(2,6-dicloro-3-piridil)-oxi]-propiónico, 150 cc de cloroformo y 1,5 cc de dimetilformamida y en el curso de una hora se instiló una solución de 18 g (0,15 moles) de cloruro de tionilo en 40 cc de cloroformo. A continuación se hirvió en reflujo por 16 horas. Luego se concentró en vacío la mezcla reaccional. El producto resultante se utilizó directamente para ulteriores reacciones.
- 20.
- 25.

TABLA I

Z = -OR

Mientras no se indique otra cosa, A se halla en la posición 2 del anillo piridínico y B en la 6.



	Nº	A	B	Q	R	Constante física
10.	1	Cl	Cl	-CH- CH ₃	- CH ₃	p.f. 65º Ej. 3
	2	Cl	Cl	-CH- CH ₃	isoC ₃ H ₇	p.f. 58º
	3	Cl	Cl	-CH- CH ₃	-CH(C ₂ H ₅) ₂	p.f. 50-51º
15.	4	Cl	Cl	-CH- CH ₃	-C ₈ H ₁₇	n _D ²⁵ 1.4980
	5	Cl	Cl	-CH- CH ₃	-C ₂ H ₄ Br	n _D ²⁵ 1.5468
20.	6	Cl	Cl	-CH- CH ₃	-C ₆ H ₁₂ Cl	n _D ²⁵ 1.5200
	7	Cl	Cl	-CH- CH ₃	-CH ₂ CCl ₃	n _D ²⁵ 1.5388
	8	Cl	Cl	-CH- CH ₃	-C ₂ H ₄ OCH ₃	n _D ²⁵ 1.5186
25.	9	Cl	Cl	-CH- CH ₃	-C ₂ H ₄ OC ₄ H ₉	n _D ²⁵ 1.5043
	10	Cl	Cl	-CH- CH ₃	-C ₃ H ₆	n _D ²⁵ 1.5557



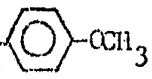
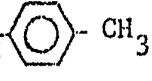
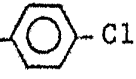


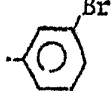
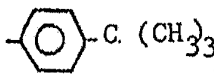
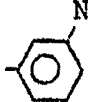
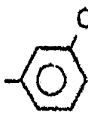
5.

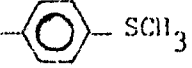
10.

15.

20.

25.

№	A	B	Q	R	Constante física
11	Cl	Cl	$\begin{array}{c} -\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$-\text{CH}_2$ 	n_D^{25} 1.5260
12	Cl	Cl	$\begin{array}{c} -\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$-\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}_2$	p.f. 33°
13	Cl	Cl	$\begin{array}{c} -\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{C}=\text{CC}_2\text{H}_5$	n_D^{30} 1.5245
14	Cl	Cl	$\begin{array}{c} -\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$-\text{CH}_2$ 	p.f. 81°
15	Cl	Cl	$\begin{array}{c} -\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$-\text{CH}_2$ 	p.f. 67°
16	Cl	Cl	$\begin{array}{c} -\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$-\text{CH}_2$ 	p.f. 72°
17	Cl	Cl	$\begin{array}{c} -\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$-\text{CH}_2$ 	p.f. 79°
18	Cl	Cl	$\begin{array}{c} -\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		p.f. 49-51°
19	Cl	Cl	$\begin{array}{c} -\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		p.f. 62°
20	Cl	Cl	$\begin{array}{c} -\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		p.f. 85°
21	Cl	Cl	$\begin{array}{c} -\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		n_D^{30} 1.5475
22	Cl	Cl	$\begin{array}{c} -\text{CH}- \\ \\ \text{CF}_3 \end{array}$		p.f. 121-122°
23	Cl	Cl	$\begin{array}{c} -\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		p.f. 122°

	Nº	A	B	Q	R	Constante física
5.	24	Cl	Cl	$\begin{array}{c} -\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		
	25	Cl	Cl	$\begin{array}{c} -\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	H	p.f. 128-131º (Ej. 2)
10.	26	Cl	Cl	$\begin{array}{c} -\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-C ₂ H ₅	p.f. 45-46º (Ej. 1)
	27	Cl	Cl	$\begin{array}{c} -\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	H	p.f. 143º
15.	28	Cl	Cl	$\begin{array}{c} -\text{CH}- \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	-C ₂ H ₅	n _D ²⁰ 1.5180
	29	Cl	Cl	-C ₃ H ₆ -	H	p.f. 115º
20.	30	Cl	Cl	$\begin{array}{c} -\text{C}=\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	H	p.f. 175-179º
	31	Cl	Cl	$\begin{array}{c} -\text{C}=\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-C ₂ H ₅	p.f. 91-92º
	32	Br	Br	$\begin{array}{c} -\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-C ₂ H ₅	p.f. 57-59º
25.	33	Br	Br	$\begin{array}{c} -\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	H	p.f. 122-124º
	34	Cl	Br	$\begin{array}{c} -\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-C ₂ H ₅	p.f. 48º
	35	Cl	Br	$\begin{array}{c} -\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	H	p.f. 123-124º


5.

10.


15.

20.

25.

Nº	A	B	Q	R	Constante física
36	Cl	CH ₃	-CH ₂ -	H	p.f. 179-180º
37	Cl	CH ₃	-CH- CH ₃	-C ₂ H ₅	p.e. 97º/0,07 Torr
38	Cl	CH ₃	-CH- CH ₃	H	p.f. 160-162º
39	Cl	CH ₃	-CH ₂ -	-C ₂ H ₅	p.f. 40-42º
40	Cl	Cl	-CH- 	-C ₂ H ₅	n _D ²⁵ 1.5655
41	Cl	Cl	-CCl-CH ₂ - CH ₃	-C ₂ H ₅	
42	Cl	Cl	-CH ₂ -	-C ₈ H ₁₇	
43	Cl	Cl	-CH- CH ₃	-C ₁₂ H ₂₃	n _D ²⁰ 1.4955
44	Cl	Cl	-CH- CH ₃	-C ₁₈ H ₃₇	p.f. 43-44º
45	Cl(4)	Cl	-CH- CH ₃	-C ₂ H ₅	
46	Cl(4)	Cl	-CH- CH ₃	H	
47	Cl	Cl	-CH- C ₈ H ₁₇	-C ₂ H ₅	n _D ²⁰ 1.4990
48	Cl	Cl	-CH- C ₈ H ₁₇	H	p.f. 69º

5.
10.
15.
20.
25.

No	A	B	Q	R	Constante física
49	Cl	Cl	$-(CH_2)_{10}-$	$-C_2H_5$	$n_D^{27} 1.5020$
50	Cl	Cl	$-(CH_2)_{10}-$	H	p.f. 87 ^o
51	Cl	Cl	$-C-$ $C(CH_3)_2$	$-C_2H_5$	p.e. 105 ^o /0,01
52	Cl	Cl	$-CH-$ 	H	p.f. 153-156 ^o
53	Cl	Cl	$-C_3H_6-$	$-C_2H_5$	p.f. 33-34 ^o
54	Cl	Cl	$-CH_2-$	H	p.f. 147-149 ^o
55	Cl	Cl	$-CH_2-$	CH_3	p.f. 80-82 ^o
56	Cl	Br	$-CH-$ CH_3	CH_3	p.f. 66 ^o
57	Cl	Br	$-C_3H_6-$	$-C_2H_5$	p.f. 51 ^o
58	Cl	Br	$-CH-$ C_2H_5	$-C_2H_5$	p.f. 33 ^o
59	Cl	Br	$-CH-$ C_8H_{17}	$-C_2H_5$	p.f. 39 ^o
60	Cl	Br	$-C_3H_6-$	H	p.f. 121 ^o
61	Cl	Br	$-CH-$ C_2H_5	H	p.f. 133 ^o
62	Cl	Br	$-CH-$ C_8H_{17}	H	p.f. 75 ^o
63	Cl	Cl	CH_3 $-C-$ COOH	H	p.f. 149 ^o
64	Cl	Br	CH_3 $-C-$ COOC ₂ H ₅	$-C_2H_5$	$n_D^{25} 1.5105$
65	Cl	Br	CH_3 $-C-$ COOH	H	p.f. 145 ^o

5.

10.

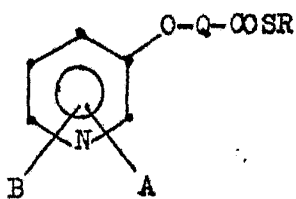
№	A	B	Q	R	Constante física
66	Cl	Cl	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$n_D^{20} 1.5065$
67	CN	Cl	$\begin{array}{c} -\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	
68	Cl	Cl	$\begin{array}{c} -\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Na^\oplus	
69	Cl	Cl	$\begin{array}{c} -\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{H}_2\text{N}^\oplus(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$	p.f. 65-70°
70	Cl	Cl	$\begin{array}{c} -\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{HN}^\oplus(\text{nC}_4\text{H}_9)_3$	$n_D^{30} 1.050$

Tabla 2

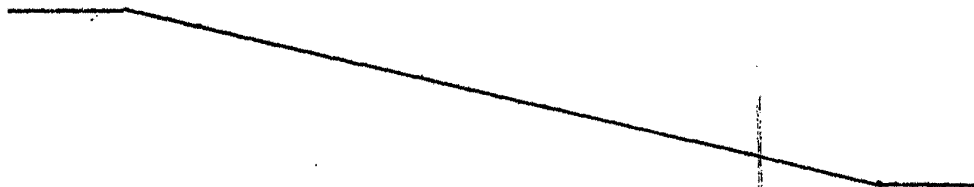
Z = SR





15.

Mientras no se indique otra cosa, A se halla en la posición 2 del anillo piridínico y B en la 6.



20.



	No	A	B	Q	R	Constante fisica
	1	Cl	Cl	-CH- CH ₃	sec. C ₄ H ₉	n _D ²⁰ 1.5456
5.	2	Cl	Cl	-CH- CH ₃		
	3	Cl	Cl	-CH- CH ₃		n _D ³⁰ 1.5588
10.	4	Cl	Cl	-CH- CH ₃	CH ₂ - 	
	5	Cl	Cl	-CH- CH ₃	H	
	6	Cl	Cl	-CH- CH ₃	-C ₂ H ₅	n _D ²⁰ 1.5592
15.	7	Cl	Cl	-CH- CH ₃	n-C ₃ H ₇	
	8	Cl	Cl	-CH- CH ₃	isoC ₃ H ₇	n _D ²⁰ 1.5512
20.	9	Cl	Cl	-CH- CH ₃	-C ₅ H ₁₁	n _D ²⁰ 1.5422
	10	Cl	Cl	-CH- CH ₃	-C ₈ H ₁₇	
	11	Cl	Cl	-CH- CH ₃	-C ₁₂ H ₂₅	
25.	12	Cl	Cl	-CH- CH ₃	-CH-CH=CH ₂	
	13	Cl	Cl	-CH- CH ₃	-CH ₂ -COOC ₂ H ₅	
	14	Cl	Cl	-CH- CH ₃		



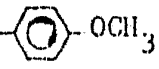


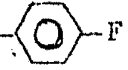
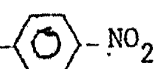
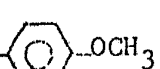
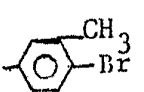


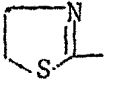
5.

10.

15.

20.

25.

№	A	B	Q	R	Constante física
15	Cl	Cl	$\begin{array}{c} \text{-CH-} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{-CH}_2\text{-}$ 	
16	Cl	Cl	$\begin{array}{c} \text{-CH-} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{-CH}_2\text{-}$ 	
17	Cl	Cl	$\begin{array}{c} \text{-CH-} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{-CH}_2\text{-}$ 	
18	Cl	Cl	$\begin{array}{c} \text{-CH-} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{-C}_3\text{H}_6\text{-}$ 	
19	Cl	Cl	$\begin{array}{c} \text{-CH-} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		
20	Cl	Cl	$\begin{array}{c} \text{-CH-} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		
21	Cl	Cl	$\begin{array}{c} \text{-CH-} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		
22	Cl	Cl	$\begin{array}{c} \text{-CH-} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		
23	Cl	Cl	$\begin{array}{c} \text{-CH-} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		$n_D^{30} \quad 1.6100$
24	Cl	Cl	$\begin{array}{c} \text{-CH-} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{-CH}_2\text{-}$ 	
25	Cl	Cl	$\begin{array}{c} \text{-CH-} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		
26	Cl	Cl	$\begin{array}{c} \text{-CH-} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		<p>p.f. 152*</p>

La inhibición del crecimiento que ejercen los compuestos de 3-piridinol conformes a este invento se averiguó mediante los ensayos siguientes:

Inhibición del crecimiento en los cultivos de soja

5. Los compuestos 3-piridinólicos de la fórmula I inhiben el crecimiento vegetativo excesivo de las habas de soja y permiten así que aumente el rendimiento. En un ensayo en el campo se organizaron para diversas especies de soja comparaciones del rendimiento.

10. Se regaron parcelas de unos 50 m², en la época de la floración, con una preparación acuosa de compuestos de la fórmula I, procediendo de modo que la aplicación correspondiera a una cantidad de 1 kg de materia activa por hectárea. Este tratamiento se repitió cinco veces en cada ensayo. Al mismo tiempo se dejaron otras tantas parcelas como testigos no tratados. En la temporada de la recolección se determinó para cada parcela la altura media de crecimiento de las plantas y el rendimiento.

15. Las parcelas tratadas con los compuestos n° 1, 6 o 12 presentaron respecto a los testigos un crecimiento en altura reducido en 5 a 10 % y un rendimiento aumentado en un 5 %.

Inhibición del crecimiento de los pimpollos indeseados en el tabaco

20.

Se crió en el invernadero tabaco de la especie "Xanti" y se le desmochó poco antes de la floración. (Se cortó el brote principal.) Un día después del desmoche se

- rociaron desde arriba cada vez 3 plantas con cada vez 10 cc de preparaciones acuosas de un compuesto de la fórmula I. Las concentraciones de materia activa que se eligieron correspondían en una población normal de plantas a las cantidades de aplicación de 12 kg de materia activa por hectárea y respectivamente de 6 kg de materia activa por hectárea y 3 kg de materia activa por hectárea. A los 14 días de la aplicación se evaluó la acción inhibidora sobre el crecimiento de los pimpollos indeseados. Para ello se averiguó la longitud media de los pimpollos adventicios pertenecientes a las 6 axilas foliares más altas de cada 3 plantas.

- Las plantas tratadas con los compuestos n° 6, 12 y 14 no mostraron crecimiento, o sólo muy pequeño, de los pimpollos adventicios, los cuales alcanzaron en los testigos no tratados una longitud media de más de 20 cm.

- La preparación de los agentes conformes a este invento se realiza de manera ya de sí conocida por mixturación y molturación íntimas de materias activas de la fórmula general I con materias de vehículo apropiadas, eventualmente con adición de dispersantes o disolventes inertes para las materias activas. Estas pueden usarse en forma de agentes de espolvoreo, agentes de esparcimiento, granulados, granulados de envoltura, granulados de impregnación, granulados homogéneos, polvos para aspersiones (povos humectables), pastas, emulsiones, soluciones o aerosoles.

5. Para preparar formas de presentación sólidas (agentes de espolvoreo, agentes de esparcimiento, granulados) se mezclan las materias activas con materias de vehículo sólidas. El tamaño granular de las materias de vehículo es convenientemente: para los agentes de espolvoreo, hasta 0,1 mm aproximadamente; para los agentes de esparcimiento, de 0,075 a 0,2 mm aproximadamente; y para los granulados, de 0,2 mm o más.

10. La concentración de materia activa en las formas de presentación sólidas importa normalmente de 0,5 a 80 %. A estas mezclas pueden añadirse además suplementos que estabilicen la materia activa y/o materias no iónicas, anionactivas y cationactivas, que, por ejemplo, mejoren la adherencia de las materias activas a las plantas y a las partes de los vegetales (fijadores y adhesivos) y/o aseguren mejor humectabilidad (humectantes) y mejor dispersabilidad (dispersantes).

20. Los concentrados de materia activa dispersables en agua, los polvos para aspersiones (povos humectables), las pastas y los concentrados emulgibles constituyen agentes que pueden diluirse con agua hasta cualquier concentración que se desee. Se componen de materia activa, materia de vehículo, eventualmente suplementos que estabilicen la materia activa, sustancias tensioactivas y antiespumantes y eventualmente disolventes.

25. La concentración de materia activa en estos agentes es de 5 a 80 %.

Los polvos para aspersiones (povos humectables) y las pastas se obtienen mezclando y moliendo hasta homogeneidad, en dispositivos apropiados, las materias activas con dispersantes y con materias de vehículo pulverulentas.

5. En muchos casos resulta ventajoso emplear mezclas de diversas materias de vehículo. En calidad de antiespumantes entran en cuenta, por ejemplo, las siliconas. Las materias activas se mezclan, muelen, tamizan y calibran con los suplementos reseñados antes de modo que en
10. los povos para aspersiones la porción sólida no sobrepase el tamaño granular de 0,02 a 0,04 mm y en las pastas el de 0,003 mm. Para preparar concentrados emulgibles y pastas se emplean dispersantes, disolventes orgánicos y agua. Los disolventes deben ser prácticamente inodoros,
15. no fitotóxicos, inertes para las materias activas y poco combustibles.

- Los agentes de este invento pueden usarse además en forma de soluciones. Para ello se disuelve la materia activa, o varias de las materias activas, de la
20. fórmula general I en disolventes orgánicos apropiados, mezclas de disolventes o agua. Las soluciones deben contener las materias activas en un intervalo de concentración de 1 a 20 %.

- A los agentes conformes a este invento que se
25. han descrito es posible mezclar otras materias o agentes de acción biocida. Así, los nuevos agentes pueden contener, además de los compuestos de la fórmula general I que

se han citado y de otros herbicidas, por ejemplo insecticidas, fungicidas, bactericidas, fungistáticos, bacteriostáticos o nematocidas, para ensanchar el espectro de acción. Los agentes conformes a este invento pueden

5. contener aún abonos para los vegetales, oligoelementos, etc.

Granulado

Para preparar un granulado al 5 % se emplean las materias siguientes:

10. 5 partes de éster etílico de ácido 2-(2,6-dicloro-3-piridil)-oxi-7-propiónico,
0,25 partes de epiclorohidrina,
0,25 partes de éter cetilpoliglicólico con 8 moles de óxido de etileno,
15. 3,50 partes de poliglicol ("Carbowax") y
91 partes de caolín (de tamaño granular 0,3 a 0,8 mm).

20. Se mezcla la substancia activa con la epiclorohidrina y se disuelve con 6 partes de acetona; luego se añaden el poliglicol y el éter cetilpoliglicólico. La solución así obtenida se rocía sobre el caolín y a continuación se evapora la acetona en vacío.

Polvos para aspersiones

25. Para preparar: a) un polvo para aspersiones al 50 %; b) un polvo para aspersiones al 25 %; y c) un polvo para aspersiones al 10 %, se emplean los ingredientes siguientes:

5. a) 50 partes de éster metílico de ácido 2-(2,6-dicloro-3-piridil)-oxi⁷-propiónico,
5 partes de dibutilnaftilsulfonato sódico,
3 partes de condensado 3:2:1 de ácidos naftalinsulfónicos, ácidos fenolsulfónicos y formaldehído,
20 partes de caolín y
22 partes de creta de Champagne;
10. b) 25 partes de la materia activa anterior,
5 partes de oleilmetiltaurida, sal sódica,
2,5 partes de condensado de ácido naftalinsulfónico y formaldehído,
0,5 partes de carboximetilcelulosa,
5 partes de silicato potásico de aluminio, neutro, y
15. 62 partes de caolín;
20. c) 10 partes de la materia activa anterior,
3 partes de mezcla de sales sódicas de sulfatos de alcohol graso saturados,
5 partes de condensado de ácidos naftalinsulfónicos y formaldehído y
82 partes de caolín.

25. Se aplica la materia activa indicada a las materias de vehículo correspondientes (caolín y creta) y a continuación se mezcla y muele con los otros ingredientes. Se obtienen polvos para aspersiones de excelente

- humectabilidad y poder de cernimiento. De tales polvos para aspersiones pueden obtenerse por dilución con agua suspensiones de cualquier concentración que se desee de materia activa. Dichas suspensiones pueden emplearse para
5. combatir las malas hierbas y las plantas adventicias en los cultivos de algodón.

Pasta

Para preparar una pasta al 45 % se emplean las materias siguientes:

10. 45 partes de ácido (2,6-dicloro-3-piridil)-oxiacético,
5 partes de silicato sódico de aluminio,
14 partes de éter cetilpoliglicólico con 8 moles de óxido de etileno,
15. 1 parte de éter cetilpoliglicólico con 5 moles de óxido de etileno,
2 partes de aceite para husillos,
10 partes de poliglicol (Carbowax) y
25 partes de agua.

20. Se mezcla y muele íntimamente la materia activa con las materias suplementarias en aparatos apropiados para ello y se obtiene una pasta de la que, por dilución con agua, pueden prepararse suspensiones de cualquier concentración que se desee.

Concentrado emulgible

Para preparar un concentrado emulgible al 10 % se mezclan entre sí:

- 5. 10 partes de éster etílico de ácido 2-(2,6-dicloro-3-piridil)-oxi-7-propiónico,
- 15 partes de éter oleilpoliglicólico con 8 moles de óxido de etileno y
- 75 partes de isoforona (3,5,5-trimetilciclohex-2-en-1-ona).

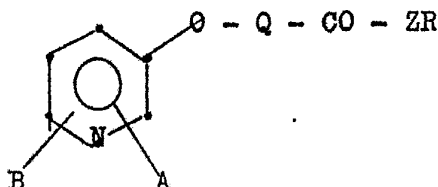
10. Este concentrado puede diluirse con agua para formar emulsiones de concentración apropiada. Tales emulsiones son aptas para combatir las malas hierbas en las plantaciones de cultivo, como, por ejemplo, en la soja, las patatas, etc.

...-

N O T A

15. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 10964/75 del 25 de Agosto de 1975.

20. 1. Procedimiento para la preparación de compuestos piridinólicos, de la fórmula I



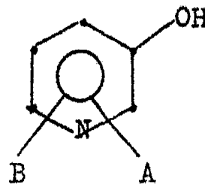
en la que

- A significa un átomo de halógeno, un grupo alquílico de C_1-C_4 o el grupo ciano,
- B significa un átomo de halógeno,
5. Q significa un puente alquilénico o alquenilénico con 12 átomos de carbono a lo sumo, ramificado o no, que puede estar substituido por halógeno, por fenilo o por el radical $-COOR$,
10. Z significa un átomo de oxígeno o de azufre,
- R significa hidrógeno, alquilo de C_1-C_{18} insubstituido o substituido por halógeno, alcoxilo de C_1-C_4 , alquiltio de C_1-C_4 , carboxilo, alcoxicarbonilo de C_1-C_4 , cicloalquilo de C_3-C_{12} , fenilo insubstituido o substituido una o más veces por halogeno, alquilo de C_1-C_4 , alcoxilo de C_1-C_4 , alquiltio de C_1-C_4 , ciano o nitro; un radical heterocíclico pentagonal o hexagonal que contiene uno o dos átomos de N, O y/o S; cicloalquilo de C_3-C_{12} ; alquenilo de C_3-C_8 insubstituido o substituido por halógeno; alquinilo de C_3-C_8 ; fenilo insubstituido o substituido una o más veces por halógeno, alquilo de C_1-C_4 , alcoxilo de C_1-C_4 , ciano o nitro; un radical heterocíclico pentagonal o hexagonal que contiene uno o dos átomos de N, O y/o S, o un equivalente ionico de un átomo de metal alcalino, alca-
- 15.
- 20.
- 25.

linotérreo, de hierro o de cobre, o un grupo cuaternario de alquil-amonio de C₁-C₄ o

hidroxialquil-amonio de C₁-C₄,

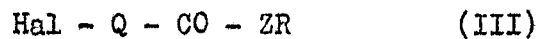
que constituyen la materia activa para la formulación de
5. agentes reguladores del crecimiento vegetal, caracteri-
zado por hacerse reaccionar un 3-piridinol de la fórmu-
la II



en la que

A y B tienen el mismo significado que se les ha
15. asignado antes,

con un derivado de halogeno de la formula III



en la que

20. Hal significa un átomo de halógeno, de prefe-
rencia cloro o bromo, y

QZ y R tienen el mismo significado que se les ha
atribuido antes,

en presencia de un agente básico de condensación y even-
25. tualmente en un disolvente polar.

2. Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado en una alternativa de su realización por
hacerse reaccionar un 3-piridinol de la fórmula II, de-

finida en la reivindicación 1, con un compuesto de la formula IV .



en la que

5. . -ZR tiene el mismo significado que antes y Q' significa un miembro puente con 12 atomos de carbono a lo sumo, insaturado dos o tres veces.

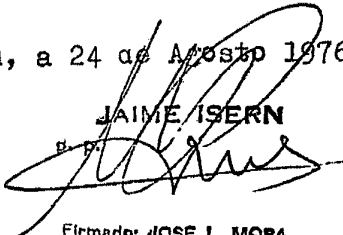
3. Procedimiento para la preparacion de compuestos piridinolicos.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 30 hojas foliadas y escritas a maquina por una sola cara.

Madrid, a 24 de Agosto 1976

p.a.

JAIME ISERN



Firmado: JOSE L. MORA