

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

471780

NUMERO	471780
FECHA DE PRESENTACION	15 JUL. 1978

A1



ESPAÑA

20 DIC. 1978

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 816.051	32 FECHA 15 Julio 1977	33 PAIS U.S.A.
---	---------------------------	-------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07D; A01C	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA ---
------------------------	--	---

54 TITULO DE LA INVENCION

"Método de mejorar la producción comercial de cultivos de plantas"

71 SOLICITANTE (ES)

ROHM AND HAAS COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Independence Mall West, Filadelfia, U.S.A.

72 INVENTOR (ES)

Glen Richard Carlson

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

M. Curell Sufiol

U.S. Serial 816.051 - Case 76-36
EX-GB

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

por VEINTE años

5. solicitada en España a favor de ROHM AND HAAS COMPANY, de nacionalidad norteamericana, domiciliada en Independence Mall West, Filadelfia, U.S.A., por "Método de mejorar la producción comercial de cultivos de plantas", con prioridad de la solicitud norteamericana 816.051 de fecha 15 Julio 1977. - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

10. Esta invención se refiere a un método mecánico de mejorar la producción comercial de cultivos. - - - - -

La presente invención proporciona un método de mejorar la producción comercial de cultivos de plantas, por medio del uso de medios mecánicos, caracterizado porque comprende las etapas de: - - - - -

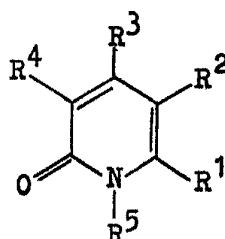
15. (1) cargar un dispositivo de diseminación mecánica o un receptáculo de inmersión con una composición reguladora del crecimiento de las plantas que contiene como ingrediente activo por lo menos una

2-piridona substituida y un vehiculo agricolamente aceptable para el ingrediente activo, - - - - -

5. (2) utilizar el dispositivo de diseminación mecánica o el receptáculo de inmersión cargados para aplicar la composición reguladora a la planta, al habitat de las plantas o a las semillas de las plantas y - - - - -

(3) recoger mecánicamente la cosecha de las plantas cuyo crecimiento se ha regulado. - - - - -

10. Las 2-piridonas substituidas empleadas en el método de la invención son las que tienen la fórmula: - - - - -



(I)

en la cual R¹ es un grupo alquilo, que tiene preferentemente hasta 4 átomos de carbono, - - - - -

15. R² es un grupo carboxi (-COOH) o una sal agrícolamente aceptable del mismo o un grupo carbalcoxi (-COOR, en la cual R es un grupo alquilo, que tiene preferentemente hasta 12 átomos de carbono y más preferentemente hasta 4 átomos de carbono), -

R^3 es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene preferentemente hasta 4 átomos de carbono, - - - - -

5. R^4 es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene preferentemente hasta 4 átomos de carbono o un átomo de halógeno, preferentemente un átomo de bromo o de cloro, y - - - - -

10. R^5 es un grupo arilo opcionalmente sustituido, preferentemente un grupo fenilo, un grupo fenilo sustituido, un grupo naftilo o un grupo naftilo sustituido. - - - - -

15. En una realización preferida de la invención, R^1 es un grupo metilo, R^2 es un grupo carboxi o una sal del mismo, R^3 es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R^4 es un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno y R^5 es un grupo fenilo sustituido. - - - - -

20. Cuando R^2 es una sal de un grupo carboxi, el catión puede ser proporcionado por un metal alcalino, un metal alcalinotérreo o un metal de transición. El catión puede también ser amonio o amonio sustituido. Los cationes de sal metálica representativos incluyen cationes de metal alcalino, tales como de sodio, potasio, litio o similares, cationes de metal alcalinotérreo, tales como de calcio, magnesio, bario, estroncio o similares, o cationes de metales pesados, tales

- como de zinc, manganeso, cúprico, cuproso, férrico, ferroso, de titanio, aluminio o similares. Entre las sales amónicas se hallan aquéllas en las que el catión amonio tiene la fórmula $NZ^1Z^2Z^3Z^4$, en la cual cada una de las Z^1 , Z^2 , Z^3 y Z^4
5. es individualmente un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi (C_1-C_4), un grupo alquilo (C_1-C_{20}), un grupo alqueno (C_3-C_8), un grupo alquino (C_3-C_8), un grupo hidroxialquilo (C_2-C_8), un grupo alcoxialquilo (C_2-C_8), un grupo aminoalquilo (C_2-C_6), un grupo haloalquilo (C_2-C_6), un grupo fenilo sustituido o insustituido, un grupo fenilalquilo sustituido o insustituido que tiene hasta 4 átomos de carbono en la porción alquilo o un grupo amino o aminoalquilsustituido, o pueden tomarse conjuntamente dos cualesquiera de Z^1 , Z^2 , Z^3 o Z^4 para formar con el átomo de nitrógeno un anillo heterocíclico de 5 ó 6 miembros que tiene opcionalmente hasta un heteroátomo adicional de oxígeno, nitrógeno o azufre en el anillo y preferentemente saturado, tal como un anillo de piperidina, morfolina, pirrolidina o piperacina o similares, o pueden tomarse conjuntamente tres cualesquiera de Z^1 , Z^2 , Z^3 o Z^4 para formar con el átomo de nitrógeno o un anillo heterocíclico aromático de 5 ó 6 miembros, tal como un anillo de pirazol o de piridina. Cuando el grupo amonio contiene un grupo alquilsustituido, fenilsustituido o fenilalquilsustituido, los substituyentes se elegirán en general de entre átomos de halógeno, grupos alquilo (C_1-C_8), grupos alcoxi (C_1-C_4), grupos hidroxilo, grupos nitro, grupos trifluometilo, grupos ciano, grupos amino, grupos alquiltio
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

- (C₁-C₄) y similares. Tales grupos fenilo sustituido tienen preferentemente hasta dos de tales substituyentes. Los cationes representativos de amonio incluyen amonio, dimetilamonio, 2-etilhexilamonio, bis(2-hidroxietil)amonio, tris(2-hidroxietilamonio), diciclohexilamonio, t-octilamonio, 2-hidroxietilamonio, morfolinio, piperidinio, 2-fenetilamonio, 2-metilbencilamonio, n-hexilamonio, trietilamonio, trimetilamonio, tri(n-butil)amonio, metoxietilamonio, diisopropilamonio, piridinio, dialilamonio, pirazolio, propargilamonio, dimetilhidracinio, hidroxiamonio, metoxiamonio, dodecilamonio, octadecilamonio, 4-diclorofenilamonio, 4-nitrobencilamonio, benciltrimetilamonio, 2-hidroxietildimetiloctadecilamonio, 2-hidroxietildietiloctilamonio, deciltrimetilamonio, hexilotrietilamonio, 4-metilbenciltrimetilamonio y similares. - -
- 5.
- 10.
15. Entre los substituyentes (que pueden ser iguales o diferentes) que puede contener R⁵ se hallan los grupos alquilo, que tienen preferentemente hasta 4 átomos de carbono, los grupos arilo, preferentemente grupos fenilo o fenilo sustituido, grupos alquiloxi, que tienen preferentemente hasta 4 átomos de carbono, grupos fenoxi o fenoxisubstituido, átomos de halógeno tales como los átomos de flúor, cloro, bromo y yodo, grupos nitro, grupos perhaloalquilo tales como grupos trifluometilo, grupos alcoxialquilo que tienen preferentemente hasta 6 átomos de carbono, grupos alcoxialcoqui que tienen preferentemente hasta 6 átomos de carbono, grupos amino, grupos alquilamino o dialquilamino que tienen pre
- 20.
- 25.

- ferentemente hasta 4 átomos de carbono en cada sustituyente alquilo, grupos ciano, grupos carboxi, grupos carbalcoxi que tienen preferentemente hasta 4 átomos de carbono en la porción alcoxi, grupos carbamilo, grupos alquil- o dialquilcarbamilo que tienen preferentemente hasta 4 átomos de carbono en cada sustituyente alquilo, grupos sulfo, grupos sulfonamido, grupos alquilcarbonilo o carboxialquilo que tienen preferentemente hasta 4 átomos de carbono en la porción alquilo, grupos alcanoiloxi que tienen preferentemente hasta 4 átomos de carbono, grupos haloalquilo, grupos alcanoilamido que tienen preferentemente hasta 4 átomos de carbono, grupos alquiltio que tienen preferentemente hasta 4 átomos de carbono, grupos alquilsulfinilo que tienen preferentemente hasta 4 átomos de carbono, grupos alquilsulfonilo, que tienen preferentemente hasta 4 átomos de carbono, y similares. De manera general, R⁵ tendrá hasta dos sustituyentes. Los sustituyentes más preferidos son átomos de halógeno preferentemente con por lo menos uno en la posición 4, grupos alquilo (C₁-C₄), preferentemente 4-metilo, grupos alcoxi (C₁-C₄), preferentemente 4-metoxi, grupos trifluometilo, preferentemente 4-trifluometilo y grupos nitro, preferentemente 4-nitro. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

Los compuestos típicos de la fórmula I incluyen: -

- N-(4-clorofenil)-5-carboxi-4,6-dimetilpirid-2-ona
25. N-(3-clorofenil)-5-carboxi-4,6-dimetilpirid-2-ona

- N-(4-bromofenil)-5-carboxi-4,6-dimetilpirid-2-ona
N-(2-clorofenil)-5-carboxi-4,6-dimetilpirid-2-ona
N-(4-yodofenil)-5-carboxi-4,6-dimetilpirid-2-ona
N-(2-fluofenil)-5-carboxi-4,6-dimetilpirid-2-ona
5. N-(4-trifluometilfenil)-5-carboxi-4,6-dimetilpirid-2-ona
N-(4-metoxifenil)-5-carboxi-4,6-dimetilpirid-2-ona
N-(3-nitrofenil)-5-carboxi-4,6-dimetilpirid-2-ona
N-(4-cianofenil)-5-carboxi-4,6-dimetilpirid-2-ona
N-(4-clorofenil)-5-carboxi-6-metilpirid-2-ona
10. N-(4-nitrofenil)-5-carboxi-6-metilpirid-2-ona
N-(4-cianofenil)-5-carboxi-4,6-dimetilpirid-2-ona
N-(3-etoxifenil)-5-carboxi-6-metilpirid-2-ona
N-(4-metilfenil)-5-carboxi-6-metilpirid-2-ona
N-(3,4-diclorofenil)-5-carboxi-6-metilpirid-2-ona
15. N-(4-metil-3-clorofenil)-5-carboxi-6-metilpirid-2-ona
N-(4-clorofenil)-5-carboxi-3,4,6-trimetilpirid-2-ona
N-(4-bromofenil)-5-carboxi-4,6-dietilpirid-2-ona
N-(4-clorofenil)-5-carboxi-4,6-dietilpirid-2-ona
N-(4-bromofenil)-5-carboxi-4,6-dipropilpirid-2-ona
20. N-(4-clorofenil)-5-carboxi-4-etil-6-metilpirid-2-ona
N-(4-trifluometilfenil)-5-carboxi-6-etil-4-metilpirid-2-ona
N-(4-clorofenil)-5-carboxi-6-etilpirid-2-ona
N-(4-bromofenil)-5-carboxi-6-propilpirid-2-ona
N-(4-clorofenil)-5-carboxi-3,6-dimetilpirid-2-ona
25. N-(4-trifluometilfenil)-5-carboxi-3,6-dimetilpirid-2-ona
N-(4-bromofenil)-5-carboxi-6-metilpirid-2-ona
N-(3,4-diclorofenil)-5-carboxi-4,6-dimetilpirid-2-ona

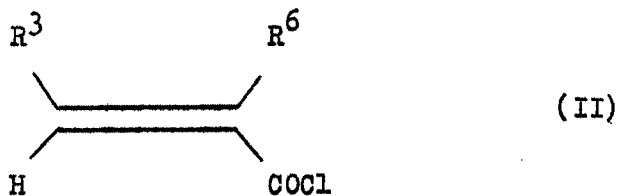
- N-(2-cloro-4-metilfenil)-5-carboxi-4,6-dimetilpirid-2-ona
- 3-bromo-N-(4-clorofenil)-5-carboxi-4,6-dimetilpirid-2-ona
- 3-bromo-N-(4-fluofenil)-5-carboxi-4,6-dimetilpirid-2-ona
- 3-cloro-N-(2,4-diclorofenil)-5-carboxi-4,6-dimetilpirid-2-ona
- 5. 3-fluo-N-(3-clorofenil)-5-carboxi-4,6-dimetilpirid-2-ona
- 3-bromo-N-(4-trifluometilfenil)-5-carboxi-6-metilpirid-2-ona

y las sales agrícolamente aceptables de los anteriores ácidos,

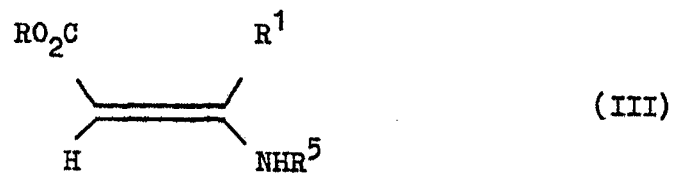
- N-(4-clorofenil)-5-carbometoxi-4,6-dimetilpirid-2-ona
- N-(4-fluofenil)-5-carbetoxi-4,6-dimetilpirid-2-ona
- 10. N-(3-metilfenil)-5-carbobutoxi-4,6-dimetilpirid-2-ona
- N-(3,4-diclorofenil)-5-carbetoxi-6-metilpirid-2-ona y
- N-fenil-5-carbometoxi-6-metilpirid-2-ona.

15. Si bien los compuestos de la fórmula I pueden prepararse por cualquier método conocido en sí, por ejemplo como se describe en la literatura para la preparación de los compuestos análogos, se dan a continuación algunas vías convenientes de preparación. - - - - -

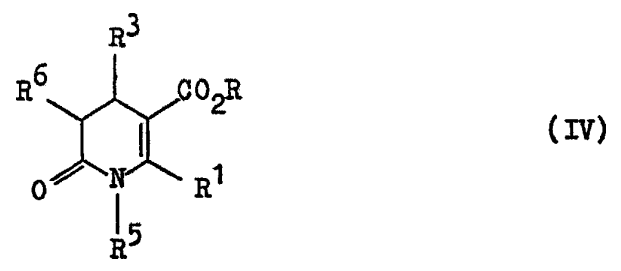
En un primer método, un cloruro de ácido de la fórmula - - - - -



en la cual R⁶ es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo y R³ es como se ha definido anteriormente, se condensa con una enamina de la fórmula - - - - -

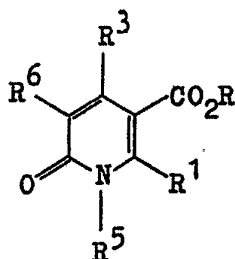


5. en la cual R, R¹ y R⁵ son como se ha definido anteriormente, para proporcionar una dihidropiridona de la fórmula - - - -



10. en la cual R, R¹, R³, R⁵ y R⁶ son como se ha definido anteriormente. Esta reacción se realiza en general en un disolvente inerte, tal como éter de etilo, cloruro de metileno, benceno o tolueno, a una temperatura de 0 a 100°C. La dihidropiridona se deshidrogena entonces en presencia de un agente deshidrogenante tal como 2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona o una quinona similar, paladio sobre carbón o N-bromosuccinimida. La reacción de deshidrogenación se realiza en general en un disolvente inerte, tal como benceno, xileno o clorobenceno y a una temperatura de 50°C a 250°C para formar una piridona de la fórmula - - - - -

15.

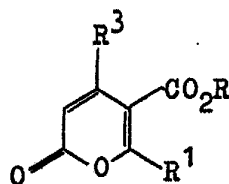


(V)

en la cual R, R¹, R³, R⁵ y R⁶ son como se ha definido anteriormente. El éster puede entonces convertirse en el correspondiente ácido o sal por medio de una hidrólisis convencional, por ejemplo utilizando un agente tal como hidróxido sódico o potásico, potasio o similares, a temperatura ambiente o elevada, de hasta 100°C. - - - - -

5.

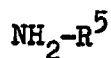
En una segunda vía de preparación de los compuestos a que se refiere la invención, una pirona de la fórmula



(VI)

en la cual R, R¹ y R³ son como se ha definido anteriormente, se hace reaccionar con una amina de la fórmula - - - - -

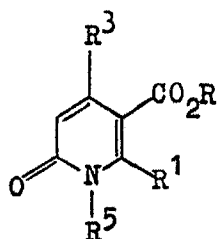
10.



(VII)

en la cual R⁵ es como se ha definido anteriormente. Esta reacción se realiza de manera general en presencia de un catalizador ácido tal como ácido p-toluensulfónico, ácido metansulfónico, ácido clorhídrico o ácido sulfúrico en un di-

solvente inerte tal como clorobenceno, tolueno, xileno o cumeno o utilizando ácido acético acuoso al 50% como medio de reacción, para formar una piridona de la fórmula - - - - -



(VIII)

5. en la cual R, R¹, R³ y R⁵ son como se ha definido anteriormente. Esta reacción se realiza de manera general a una temperatura de 50°C a 250°C. El ácido libre y sus sales pueden entonces prepararse por técnicas convencionales. - - - - -

10. Los compuestos de la fórmula I en la cual R⁴ es un átomo de halógeno pueden prepararse haciendo reaccionar las correspondientes 4-piridonas, en las que R⁴ es un átomo de hidrógeno, con un agente halogenante tal como bromo, cloro, bromuro de sulfurilo o cloruro de sulfurilo. Esta reacción se realiza de manera general en un disolvente inerte adecuado tal como dicloruro de etileno o metanol y a una temperatura de 0 a 100°C. - - - - -
- 15.

Se han preparado compuestos ilustrativos de la fórmula I que se indican en la siguiente Tabla I, la cual contiene también los puntos de fusión y los análisis elementales. Después de la Tabla I aparecen ejemplos ilustrativos

que presentan las preparaciones de algunos de los compuestos de la Tabla I y, en estos ejemplos, todas las temperaturas lo son en grados centígrados y las partes y porcentajes lo son en peso a menos que se indique de otra forma. - - - - -

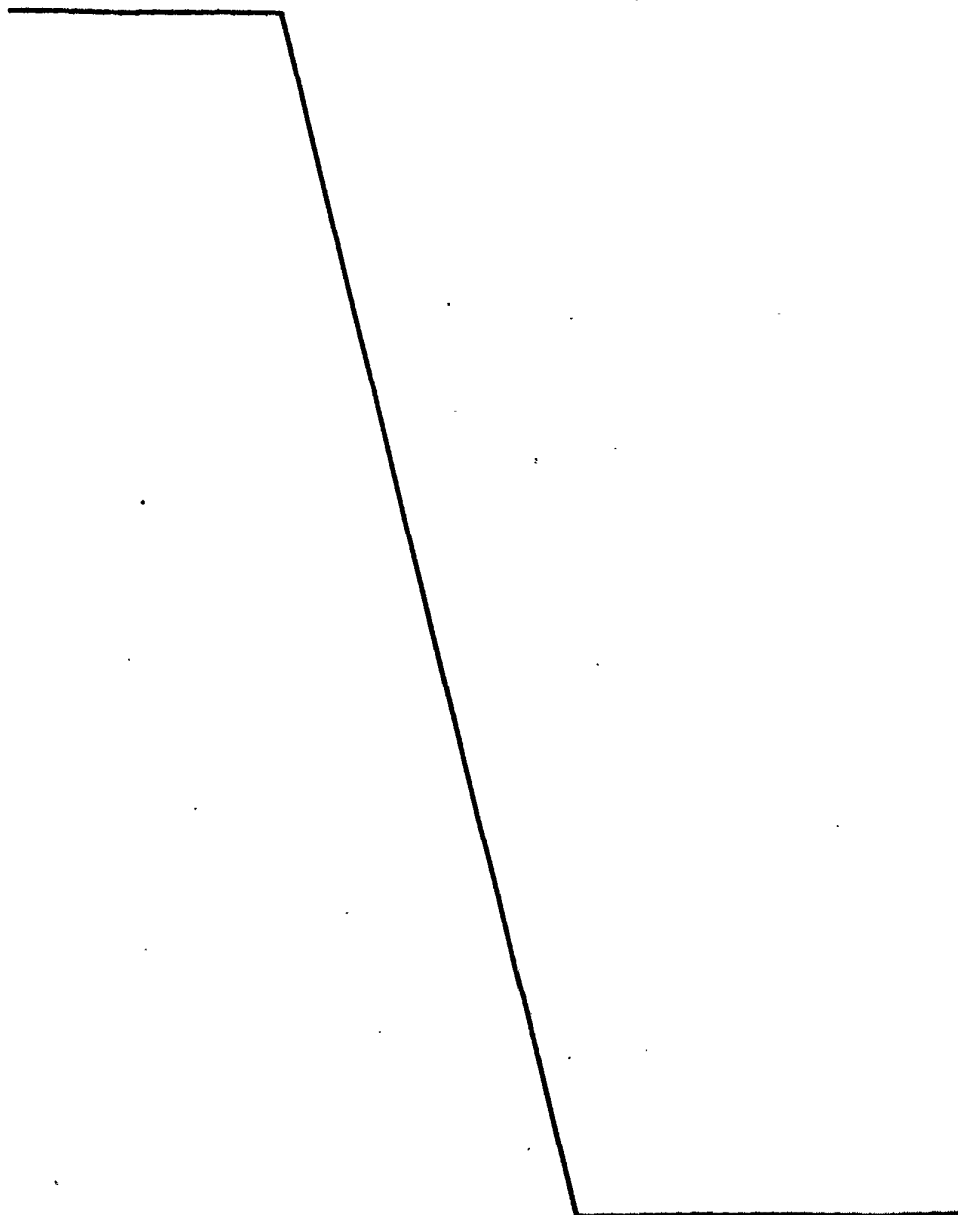
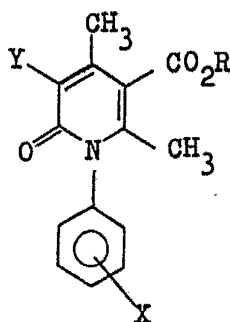


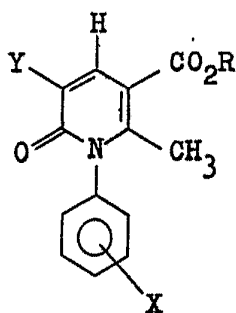
TABLA I



Com- pues to	Análisis elementales (Cal- culados = línea superior de cifras; Hallados = lí- nea inferior)							
	X	Y	R	P.F.	C	H	N	X
1	4-Cl	H	H	358-9	60,55 60,85	4,36 4,42	5,06 4,99	12,77 13,07
2	4-Cl	H	Na	>300	56,10 55,29	3,70 3,78	4,67 4,73	11,83 11,65
3	H	H	H	250-1	69,12 69,57	5,39 5,40	5,76 5,61	- -
4	H	H	Na	> 300	63,39 61,54	4,56 4,78	5,28 5,18	- -
5	4-CH ₃	H	H	238-40 ^a	70,02 70,14	5,88 6,02	5,45 5,29	- -
6	4-CH ₃	H	Na	>300	64,51 63,45	5,05 5,18	5,02 5,09	- -
7	3,4-diCl	H	H	276-7	53,87 54,02	3,55 3,54	4,49 4,32	22,72 22,68
8	3,4-diCl	H	Na	296-7	50,32 45,25	3,02 3,17	4,19 4,05	21,22 21,40
9	4-F	H	H	260-1	64,36 63,89	4,63 4,59	5,36 5,53	7,27 7,07
10	4-F	H	Na	>300	59,36 58,83	3,92 3,88	4,95 5,03	6,71 4,95
11	3-Cl	H	H	254-5	60,55 60,03	4,36 4,31	5,04 5,05	12,77 13,63
12	3-Cl	H	Na	>300	56,10 53,57	3,70 3,75	4,67 4,46	11,83 11,45

TABLA I (cont.)

Com- pues to	X	Y	R	P.F.	C	H	N	X
13	4-CH ₃ , 3-Cl	H	H	247-51	61,75 61,61	4,84 4,88	4,80 5,27	12,16 12,24
14	4-CH ₃ , 3-Cl	H	Na	>300	54,29 54,88	4,56 4,23	4,22 4,39	10,66 11,05
15	4-OCH ₃	H	H	219-21	65,92 65,52	5,53 5,39	5,13 5,18	- -
16	4-OCH ₃	H	Na	295-8 ^e	-	-	-	-
17	4-CF ₃	H	H	230-2 ^e	57,88 58,31	3,89 3,93	4,50 4,66	18,31 18,04
18	4-CF ₃	H	Na	>300	-	-	-	-
19	4-Br	H	H	244-6	52,19 52,67	3,76 3,85	4,35 4,60	24,81 24,84
20	4-Br	H	Na	>300	-	-	-	-
21	4-Cl naftilo	H	H	264-6	65,96 65,68	4,31 4,27	4,27 4,41	10,82 11,03
22	4-Cl naftilo	H	Na	>300	-	-	-	-
23	4-Cl	Br	H	243-6	47,14 47,65	3,11 3,13	3,93 4,29	- -
24	4-Cl	Br	Na	>220	-	-	-	-
25	4-Br	Br	H	248-50	41,92 42,06	2,77 2,72	3,49 3,91	39,85 40,33
26	4-Br	Br	Na	290	-	-	-	-
27	4-Br	H	C ₂ H ₅	129-30	54,87 54,97	4,61 4,69	4,00 3,98	22,82 23,33



28	4-Cl	H	H	271-73	59,21 59,17	3,82 3,76	5,31 5,71	13,45 13,49
----	------	---	---	--------	----------------	--------------	--------------	----------------

Ejemplo 1

Preparación de N-(4-clorofenil)-5-carboxi-4,6-dimetilpirid-2-ona (Compuesto 1, Tabla I)

(a) Se suspenden 4-cloroanilina (48,4 g), ácido p-toluensulfónico (4,7 g) e isodehidracetato de etilo (65 g) en cumeno (260 ml). La mezcla de reacción se lleva a reflujo y el agua se recoge en una trampa Dean-Stark. Después de 18 horas, la mezcla de reacción se enfría y se lava con ácido clorhídrico diluido para eliminar el exceso de 4-cloroanilina. El cumeno se elimina entonces al vacío, dejando la 5-carboetoxi-N-(4-clorofenil)-4,6-dimetilpirid-2-ona bruta como aceite pardo oscuro. - - - - -

(b) El éster bruto preparado en el anterior punto (a) se suspende en una disolución preparada mezclando metanol (500 ml), agua (500 ml) e hidróxido sódico acuoso al 50% (50 g). La suspensión se refluje durante 6 horas. El disolvente se elimina entonces al vacío y se substituye por agua (1000 ml). El material insoluble se separa por filtración y se descarta. Entonces se acidula la capa acuosa transparente con ácido clorhídrico y el precipitado resultante se filtra y se seca para proporcionar (después de recristalización a partir de acetona) 55 g de producto, el ácido N-(4-clorofenil)-4,6-dimetilpirid-2-ona-5-carboxílico, que tiene un punto de fusión de 258-92 (descomposición). - - - - -

25. Ejemplo 2

Preparación de N-(4-bromofenil)-5-carboxi-4,6-dimetilpirid-

2-ona (Compuesto 19, Tabla I)

5. Se disuelven dehidracetato de etilo (20 g, 0,102 mol) y 4-bromoanilina (19,3 g, 0,112 mol) en ácido acético acuoso al 50% (100 ml). La mezcla se refluje durante 12 horas, se elimina el disolvente y el éster bruto se aísla como aceite parduzco. - - - - -

10. El éster bruto aislado anteriormente se calienta durante 6 horas con 300 g de NaOH al 5% en metanol/agua 1:1. La mezcla se enfría, se diluye con agua (100 ml) y se filtra para eliminar los insolubles. Se elimina al vacío algo de metanol y se añade una porción adicional de agua. Entonces se acidula la disolución básica transparente y el precipitado resultante se filtra y se seca. La recristalización a partir de acetonitrilo proporciona N-(4-bromofenil)-5-carboxi-4,6-dimetilpirid-2-ona pura (5,3 g, rendimiento 16,1%) que tiene un punto de fusión de 244-6² (desc.). - - - - -

Ejemplo 3

Preparación de N-(4-bromofenil)-3-bromo-5-carboxi-4,6-dimetilpirid-2-ona (Compuesto 25, Tabla I)

20. Se disuelve N-(4-bromofenil)-4,6-dimetilpirid-2-ona-5-carboxilato sódico (285 g, 0,00828 mol) en metanol seco (50 ml). Se disuelve bromo (1,59 g, 0,00994 mol, 1,2 equivalentes) en metanol (50 ml) y se añade lentamente, gota a gota, a la disolución de sal, vigorosamente agitada, durante

un período de 15 a 20 minutos. El disolvente se elimina entonces y el residuo se toma en base diluida. - - - - -

5. Después de separar por filtración el material insoluble, la disolución acuosa básica transparente se acidula con ácido clorhídrico. El precipitado resultante se filtra y se seca y se recristaliza a partir de acetonitrilo para proporcionar N-(4-bromofenil)-3-bromo-5-carboxi-4,6-dimetilpirid-2-ona (2,25 g, 67,8%) que tiene un punto de fusión de 248-250°. - - - - -

10. Ejemplo 4

Preparación de N-(4-clorofenil)-5-carboxi-6-metilpirid-2-ona (Compuesto 28, Tabla I)

15. (a) Se disuelve beta-anilincrotonato de etilo (23,9 g) en benceno seco (200 ml) y se disponen en un matraz bajo una atmósfera de nitrógeno. Se disuelve cloruro de acriloflo (10 g) en más benceno seco (200 ml) y se añade gota a gota por medio de otro embudo con entrada lateral durante el curso de 1,5 horas. La mezcla de reacción se deja reposar a unos 25° durante 1 hora y luego se vierte en agua y se extrae con cloruro de metileno. La evaporación del disolvente proporciona 5-carboxi-N-(4-clorofenil)-6-metil-3,4-dihidropirid-2-ona bruta (23,3 g) que tiene un punto de fusión de 124-6° (a partir de hexano/éter). - - - - -

20. (b) El éster (15 g) preparado en el anterior punto

(a) se disuelve en clorobenceno (500 ml). Se añade 2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona (DDQ) (23,2 g) y la mezcla se refluje durante 3 horas. Entonces se enfría la mezcla de reacción, se filtra y se diluye con un volumen igual de cloruro de metileno y se lava exhaustivamente con bicarbonato sódico acuoso diluido. El disolvente se elimina al vacío y el residuo de producto bruto se recristaliza a partir de hexano-éter para proporcionar 5-carboxi-N-(4-clorofenil)-6-metilpirid-2-ona pura (8,3 g) que tiene un punto de fusión de 53-4°. - - - - -

5.

10.

(c) La piridona (7,0 g) preparada en el anterior punto (b) se suspende en hidróxido sódico acuoso al 5% (200 ml). La mezcla se calienta en un baño de vapor durante 1 hora, se enfría y se acidula con ácido clorhídrico acuoso para proporcionar N-(4-clorofenil)-5-carboxi-6-metilpirid-2-ona (4,0 g) que, cuando se recristaliza a partir de acetonitrilo, tiene un punto de fusión de 271-3° con descomposición. - - - - -

15.

Los compuestos de la fórmula I son particularmente útiles como gametocidas químicos en cultivos de cereales, tales como trigo, cebada, maíz, arroz, sorgo, mijo, avena, centeno y similares. Cuando se utilizan como gametocidas químicos, los compuestos producen eficazmente un alto grado de esterilidad en las plantas tratadas, sin provocar una inhibición importante del crecimiento de las plantas tratadas. Los

20.

25.

- compuestos de la fórmula I pueden también provocar otras respuestas reguladoras del crecimiento de las plantas, tales como, por ejemplo, inhibición de la formación de semillas en especies indeseables de monocotiledóneas para el control de malas hierbas, control del florecido, control de la fructificación e inhibición de la formación de semillas en especies no cereales, control de la maduración y otras respuestas correspondientes de regulación del crecimiento. - - - -
- 5.

- Cuando se utilizan como reguladores del crecimiento de las plantas, los compuestos de la fórmula I se aplican en cualquier cantidad que sea suficiente para determinar la respuesta deseada de las plantas sin provocar ninguna respuesta indeseable o fitotóxica. Por ejemplo, cuando los compuestos se utilizan como gametocidas químicos, se aplican en general a las plantas a tratar en una cantidad de unas 1/32 a unas 20 libras (aprox., 1 libra = 0,453 kg) por acre (aprox., 1 acre = 0,405 Ha) y preferentemente de unas 1/8 a unas 10 libras por acre. La cantidad de aplicación variará según las especies de plantas que se traten, el compuesto utilizado para el tratamiento y otros factores análogos. - -
- 10.
- 15.
- 20.

- Un método preferido de aplicar un compuesto de la fórmula I como regulador del crecimiento de las plantas es por aplicación foliar. Cuando se emplea este método, la actividad gametocida se induce de la forma más eficaz cuando el compuesto se aplica antes de la meiosis y preferentemente
- 25.

- antes de la iniciación floral. Los compuestos de la fórmula I pueden también aplicarse como tratamiento de semillas por remojado de las semillas en una formulación líquida que contenga el compuesto activo o por recubrimiento de la semilla con el compuesto. En aplicaciones de tratamiento de semillas, los compuestos se aplicarán de manera general en una cantidad de unos 1/4 a unos 10 kg por 100 kg de peso de semillas. Los compuestos pueden también aplicarse al suelo o, en cultivos de arroz, a la superficie del agua. - - - - -
- 5.
10. Los compuestos de la fórmula I pueden utilizarse como reguladores del crecimiento de las plantas, ya sea individualmente o en mezclas. Por ejemplo, pueden utilizarse en combinación con otros reguladores del crecimiento de las plantas, tales como auxinas, giberellinas, morfactinas, agentes liberadores de etileno tales como etefon, piridonas, citoquininas, hidrazuro maleico, 2,2-dimetilhidrazuro de ácido succínico, colina y sus sales, cloruro (2-cloroetil)-trimetilamónico, ácido triyodobenzoico, cloruro tributil-2,4-diclorobencilfosfónico, N-vinil-2-oxazolidinonas poliméricas,
- 15.
20. tri(dimetilaminoetil)fosfato y sus sales y ácido N-dimetilamino-1,2,3,6-tetrahidroftalámico y sus sales, ácido 2,3-dicloroisobutírico y sus sales y 3-(4-clorofenil)-6-metoxi-gtriacina-2,4-(1H,3H)-diona. En algunas condiciones los compuestos de la fórmula I pueden utilizarse ventajosamente con
25. otros productos químicos agrícolas tales como herbicidas, fungicidas, insecticidas y bactericidas de las plantas. - -

- Un compuesto de la fórmula I puede aplicarse al me
dio de crecimiento o a las plantas a tratar ya sea solo o,
como se hace generalmente, como componente de una composi-
ción o formulación reguladora del crecimiento que puede tam-
bién comprender un vehículo agrícolamente aceptable. Por
"vehículo agrícolamente aceptable" se designa cualquier subs-
tancia que puede utilizarse para disolver, dispersar o difun-
dir un compuesto en la composición sin perjudicar la efica-
cia del compuesto y que por sí mismo no tenga efecto perjudi-
cial importante sobre el suelo, el equipo, las cosechas o el
ambiente agrícola. Pueden también utilizarse mezclas de los
compuestos de la fórmula I en cualquiera de estas formulacio-
nes. Las composiciones pueden ser formulaciones o disolucio-
nes sólidas o líquidas. Por ejemplo, los compuestos pueden
formularse como polvos humectables, concentrados emulsiona-
bles, polvos finos, formulaciones granulares, aerosoles o
concentrados en emulsión fluyente. En tales formulaciones,
los compuestos se extienden con un vehículo líquido o sólido
y, cuando se desea, se incorporan surfactantes adecuados. -
20. En la solicitud de patente española 467.543, que
corresponde a la solicitud de patente norteamericana 776.394
presentada el 10 Marzo 1977, pueden hallarse detalles con
respecto a formulaciones adecuadas y a otras cuestiones acci-
dentales relacionadas con la presente. - - - - -
25. Los compuestos de la fórmula I pueden aplicarse co

mo rociados por medio de métodos empleados comúnmente, tales como rociados hidráulicos convencionales, rociados aéreos y polvos finos. Para aplicaciones de bajo volumen se utiliza normalmente una disolución del compuesto. La dilución y el volumen de aplicación dependerán usualmente de factores tales como el tipo del equipo empleado, el método de aplicación, el área a tratar y el tipo y la etapa de desarrollo del cultivo que se trate. - - - - -

Los datos de la siguiente Tabla II presentan la actividad gametocida de los compuestos típicos de la fórmula I y estos datos se obtuvieron por medio del siguiente proceso.

Una variedad con aristas (Fielder) y una variedad sin aristas (Mayo-64) de trigo de primavera se plantan a razón de 6 a 8 semillas por maceta de 15,25 cm que contiene un medio estéril de 3 partes en peso de suelo y 1 parte en peso de humus. Las plantas se hacen crecer bajo condiciones de día corto (9 horas) durante las primeras 4 semanas para obtener un buen crecimiento vegetativo antes de la iniciación floral. Entonces las plantas se pasan a condiciones de día largo (16 horas) que se proveen por medio de luces de gran intensidad en el invernadero. Las plantas se fertilizan a las 2, 4 y 8 semanas después de plantadas con un fertilizante (16% de N, 25% de P y 16% de K) soluble en agua a una dosis de una cucharada de té (aprox., 5 ml) por galón US (aprox., 1 galón US = 3,79 l) de agua, se pulverizan frecuen

temente con el insecticida vendido bajo la marca Isotox, para el control de áfidos y se espolvorean con azufre para el control del mildiu pulverulento. - - - - -

5. Los compuestos de ensayo se aplican foliarmente a las plantas hembra con aristas cuando estas plantas alcanzan el estado de brotado de las hojas superiores (etapa 8 de la escala de Feekes). Todos los compuestos se aplican con un volumen de vehículo de 50 galones US/acre que contiene un surfactante, tal como el vendido bajo la marca Triton X-100, a una dosis de 2 onzas/acre (aprox., 1 onza = 28,3 g). - - - - -

10. Después del brotado de las inflorescencias pero antes de la antesis, se embolsan de 4 a 6 inflorescencias por maceta para impedir el cruzado externo. A los primeros síntomas de apertura de las flores se polinizan cruzadamente dos inflorescencias por maceta, utilizando el método de aproximación, con el antecesor macho sin aristas. Tan pronto como las semillas resultan claramente visibles, se mide la longitud de la inflorescencia y se cuentan las semillas por inflorescencia tanto en las inflorescencias embolsadas como en las cruzadas. Entonces puede calcularse la esterilidad macho como inhibición porcentual de semillas que se hallan en las inflorescencias embolsadas de las plantas tratadas. Después de la madurez, las semillas de las inflorescencias cruzadas se plantan para la determinación de la hibridación porcentual. - - - - -

La esterilidad porcentual se calcula a partir de las siguientes fórmulas: - - - - -

$$\text{Esterilidad porcentual} = \frac{S_c - S_t}{S_c} \times 100$$

5. S_c = semillas/inflorescencia en inflorescencias embolsadas de plantas de control - - - - -

S_t = semillas/inflorescencia en inflorescencias embolsadas de plantas tratadas. - - - - -

10. La Tabla II resume los resultados típicos obtenidos en la valoración de los compuestos de la fórmula I. Los guiones indican que no se realizó determinación de valor. -

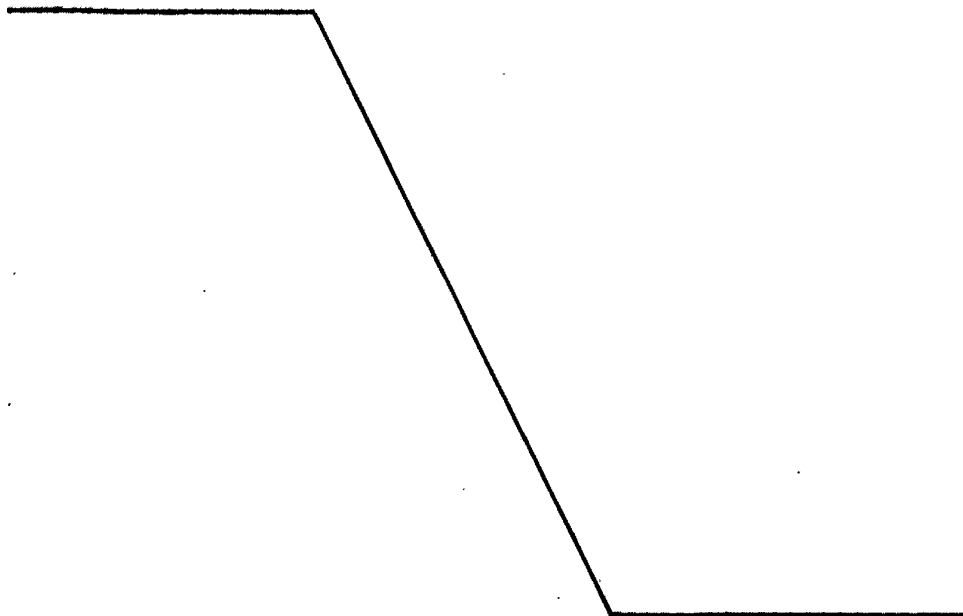
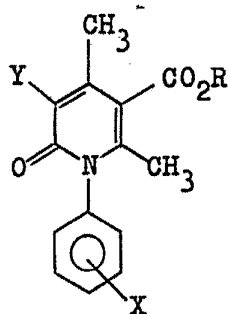


TABLA II

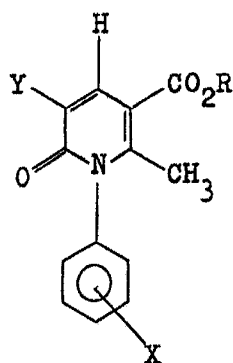


Esterilidad % (a las libras/acre indicadas)

<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>R</u>	<u>8</u>	<u>4</u>	<u>2</u>	<u>1</u>	<u>1/2</u>	<u>1/4</u>	<u>1/8</u>
4-Cl	H	H	100	100	100	96	-	-	-
4-Cl	H	Na	100	100	100	100	92	52	-
H	H	H	22	0	4	6	-	-	-
H	H	Na	46	0	13	8	-	-	-
4-CH ₃	H	H	21	0	0	14	13	12	2
4-CH ₃	H	Na	0	0	0	14	11	2	3
3,4-diCl	H	H	98	93	80	12	20	16	12
3,4-diCl	H	Na	96	91	33	22	25	21	4
4-F	H	H	0	0	0	9	0	24	13
4-F	H	Na	0	0	0	2	7	18	15
3-Cl	H	H	4	0	0	0	3	3	2
3-Cl	H	Na	0	2	0	-	-	-	-
4-CH ₃ , 3-Cl	H	H	6	4	0	19	0	-	-
4-CH ₃ , 3-Cl	H	Na	0	2	1	0	1	6	-
4-OCH ₃	H	H	56	18	2	9	-	-	-
4-OCH ₃	H	Na	54	31	0	3	-	-	-
4-CF ₃	H	H	15	3	-	-	-	-	-
4-CF ₃	H	Na	0	3	0	0	1	-	-
4-Br	H	H	100	100	100	-	-	-	-
4-Br	H	Na	100	100	100	100	100	100	100
4-Cl naftilo	H	H	2	-	-	-	-	-	-

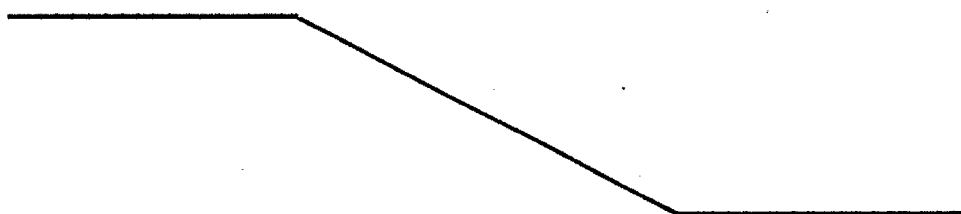
TABLA II (cont.)

<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>R</u>	<u>8</u>	<u>4</u>	<u>2</u>	<u>1</u>	<u>1/2</u>	<u>1/4</u>	<u>1/8</u>
4-Cl naftilo	H	Na	14	4	0	0	-	-	-
4-Cl	Br	H	9	7	9	16	13	-	-
4-Cl	Br	Na	15	13	13	20	13	-	-
4-Br	Br	H	-	-	-	-	-	-	-
4-Br	Br	Na	100	99	89	43	25	-	-
4-Br	H	C ₂ H ₅	100	-	100	-	100	-	100



4-Cl	H	H	100	88	49	19	-	-	-
4-Cl	H	Na	100	100	90	39	-	-	-

A los efectos consiguientes se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las reivindicaciones que siguen. - - - - -



REIVINDICACIONES

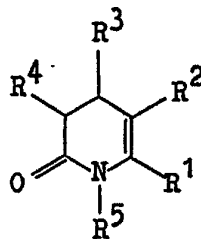
1.- Método de mejorar la producción comercial de cultivos de plantas, por medio del uso de medios mecánicos, caracterizado porque comprende las etapas de: - - - - -

5. (1) cargar un dispositivo de disseminación mecánica o un receptáculo de inmersión con una composición reguladora del crecimiento de las plantas que contiene como ingrediente activo por lo menos una 2-piridona substituida y un vehículo agrícolamente aceptable para el ingrediente activo, - - - - -

10. (2) utilizar el dispositivo de disseminación mecánica o el receptáculo de inmersión cargados para aplicar la composición reguladora a la planta, al habitat de las plantas o a las semillas de las plantas y - - - - -

15. (3) recoger mecánicamente la cosecha de las plantas cuyo crecimiento se ha regulado, - - - - -

(4) escogiéndose como 2-piridona substituida un compuesto de la fórmula - - - - -



(I)

en la cual R¹ es alquilo, - - - - -

R² es carboxi (o una sal agrícolamente aceptable del mismo) o carbalcoxi, - - - - -

R³ es hidrógeno o alquilo, - - - - -

5. R⁴ es hidrógeno, alquilo o halógeno y - - - - -

R⁵ es un grupo arilo opcionalmente substituido. -

2.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque - - - - -

R¹ es alquilo (C₁-C₄), - - - - -

10. R² es carboxi (o una sal agrícolamente aceptable del mismo) o carb(C₁-C₄)alcoxi, - - - - -

R³ es hidrógeno o alquilo (C₁-C₄), - - - - -

R⁴ es hidrógeno, alquilo (C₁-C₄) o halógeno y - -

15. R⁵ es fenilo, naftilo o fenilo que tiene uno o dos de iguales o diferentes substituyentes elegidos de entre halógeno, alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄), trifluometilo y nitro. - - - - -

3.- Método según la reivindicación 2, caracterizado porque R² es carboxi o una sal agrícolamente aceptable

del mismo. - - - - -

4.- Método según la reivindicación 3, caracterizado porque R^1 es metilo y R^4 es hidrógeno. - - - - -

5. 5.- Método según la reivindicación 4, caracterizado porque R^3 es metilo. - - - - -

6.- Método según la reivindicación 5, caracterizado porque R^5 es fenilo substituido con halógeno. - - - - -

7.- Método según la reivindicación 6, caracterizado porque R^5 es 4-halofenilo. - - - - -

10. 8.- Método según la reivindicación 4, caracterizado porque R^3 es hidrógeno. - - - - -

9.- Método según la reivindicación 3, caracterizado porque R^1 es metilo y R^4 es halógeno. - - - - -

15. 10.- Método según la reivindicación 9, caracterizado porque R^3 es metilo. - - - - -

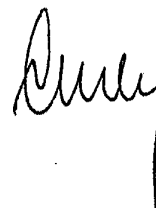
11.- Método según la reivindicación 10, caracterizado porque R^4 es bromo. - - - - -

12.- "MÉTODOS DE MEJORAR LA PRODUCCION COMERCIAL DE CULTIVOS DE PLANTAS". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de treinta hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

MADRID 15 JUL. 1978

P. A. M. CURELL SUÑOZ



maf.