

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

19 ES	11	NUMERO	789327	10 A1
	21			
	22	FECHA DE PRESENTACION	- 7 MAR. 1980	

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

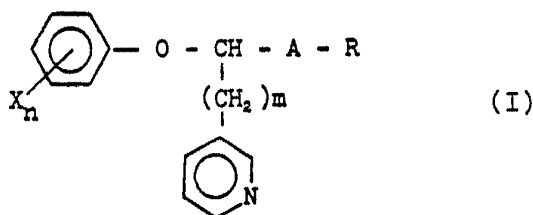
**PATENTE DE INVENCION**

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 29 09 287.3	9 de marzo de 1.979	Rep.Federal Alemana.
<i>CORD 213/29, AORN 9/22, ABIL 13/00</i>		
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
54 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DERIVADOS DE PIRIDINA 3-SUSTITUIDOS DE EFECTO FUNGICIDA.		
71 SOLICITANTE (S)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
72 INVENTOR (ES)		
Dr. Graham Holmwood., Dr. Paul-Ernst Frohberger		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.		

La presente invención se refiere a nuevos derivados de piridina 3-sustituidos a varios procedimientos para su obtención, así como a su empleo como fungicidas.

5                   Yá es conocido que el zinc-etilen-1,2-bisditio-  
carbamidato es un buen medio para combatir las enfermedades provocadas en las plantas por los hongos (véase *Phytopathology* 33, 1113 (1963)). Sin embargo, su empleo solo es limitadamente posible yá que con cantidades y concentraciones de aplicación bajas no muestra siempre un efecto totalmente satisfactorio.

10                   Se han descubierto los nuevos derivados de piridina 3-sustituidos de fórmula



donde

- 15                   A   significa -CO- ó el grupo -CH(OH),  
R   significa alquilo ó fenilo, en caso dado sustituido,  
X   significa halógeno, alquilo, cicloalquilo, alcoxi, alquiltio, halogenoalquilo, fenilo, en caso dado sustituido, fenoxi, en caso dado sustituido, fenilalquilo, en caso dado sustituido, ó fenilalcoxi, en caso dado sustituido,  
20                   n   representa los números enteros de 0 hasta 3 y

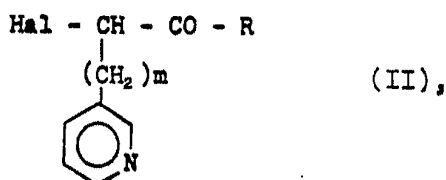
m está por 0 ó 1,

así como sus sales de adición de ácido y complejos de sal metálica fisiológicamente compatibles.

5 Los compuestos de fórmula (I) tienen un átomo de carbono asimétrico; por ésta razón se pueden presentar en forma de los dos isómeros ópticos ó como racematos.

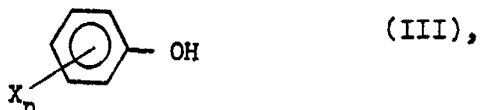
Todos los isómeros quedan reivindicados según la presente invención.

10 Asimismo se ha descubierto que los derivados de piridina 3-sustituídos de fórmula (I) se obtienen sí a) halogeno-piridin-cetonas de fórmula



donde

15 R y m tienen el significado arriba indicado y Hal significa halógeno, especialmente cloro ó bromo, se hacen reaccionar con fenoles de fórmula



donde

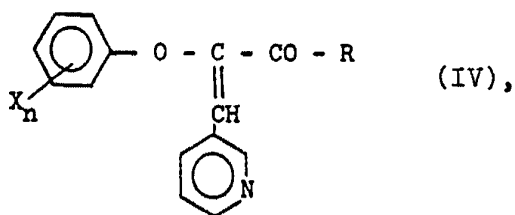
X y n tienen el significado arriba indicado,

en presencia de un diluyente y en presencia de un aceptor de ácido,

ó

5

b) cetonas  $\alpha, \beta$ -insaturadas de fórmula



donde

R, X y n tienen el significado arriba indicado,

en forma en sí conocida se hacen reaccionar

10

$\alpha$ ) con hidrógeno, en presencia de un catalizador y, en caso dado, en presencia de un diluyente polar, ó

$\beta$ ) con una mezcla de metal/ácido, tal como especialmente zinc/ácido acético glacial y,

15

en caso dado, los derivados ceto de fórmula (I) obtenidos según las variantes de procedimiento (a) y (b) se reducen según métodos conocidos en la forma usual a los alcoholes secundarios de fórmula (I).

A los compuestos de fórmula (I) así obtenidos se les pueden agregar a continuación un ácido ó una sal de metal.

20

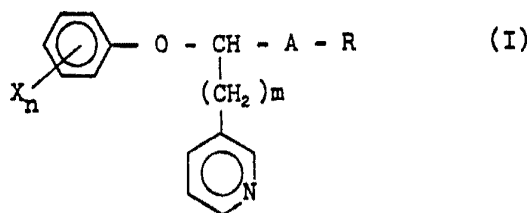
Los nuevos derivados de piridina  $\beta$ -sustituidos de fórmula (I) muestran buenas propiedades fungicidas.



Sorprendentemente muestran los derivados de piridina 3-sustituidos de fórmula (I) según la presente invención una eficacia fungicida considerablemente superior especialmente contra las clases de mildiú, que el zinc-etilen-1,2-bisditiocarbamidato conocido por el actual estado de la técnica, que es una sustancia conocida con igual clase de eficacia. Las sustancias activas según la presente invención representan, por lo tanto un enriquecimiento de la técnica.













Los derivados de piridina 3-sustituidos según la presente invención están en general definidos por la fórmula (I). En ésta fórmula está R preferentemente por alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, así como por fenilo, en caso dado sustituido, entrando en consideración como sustituyentes preferentemente: Halógeno, alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono y alcoxi con 1 hasta 2 átomos de carbono. X significa preferentemente halógeno; alquilo, alcoxi y alquiltio, en cada caso con 1 hasta 4 átomos de carbono; cicloalquilo con 5 hasta 7 átomos de carbono; halogenoalquilo con hasta 2 átomos de carbono y hasta 5 átomos de halógeno iguales ó diferentes, tales como especialmente átomos de fluor y cloro; así como fenilo, en caso dado sustituido por halógeno ó alquilo con 1 hasta 2 átomos de carbono, fenoxi, fenilalquilo con 1 hasta 2 átomos de carbono en la parte alquilo ó fenilalcoxi con 1 hasta 2 átomos de carbono en la parte alquilo. El índice n está preferentemente por los números enteros 0, 1 y 2. A y el índice m tienen el significado indicado en la definición de la invención.












5 Son de destacar preferentemente aquellos compues-  
tos de fórmula (I) en la cual R significa terc.-butilo, isopropilo,  
fenilo, clorofenilo, fluorfenilo ó diclorofenilo; X significa fluor,  
cloro, bromo, metilo, etilo, metoxi, metiltio, trifluormetilo,  
ciclohexilo, fenilo, clorofenilo, fenoxi, clorofenoxi, clorobenci-  
lo ó clorobenciloxi; el índice n está por lo números enteros 0, 1  
y 2; y A así como el índice m tiene el significado indicado en la  
definición de la invención.



























10 En detalle sean mencionados además de los compues-  
tos indicados en los ejemplos de obtención, los siguientes compues-  
tos de la fórmula general (I):

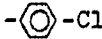
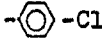
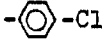
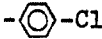
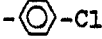
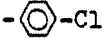
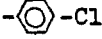
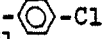
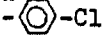




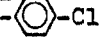
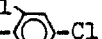



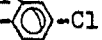




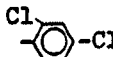
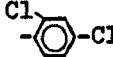
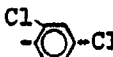
$X_n$	A	R	m
-	CO	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	0
4-OCH <sub>3</sub>	CO	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	0
4-F	CO	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	0
4-CH <sub>3</sub>	CO	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	0
3,4-Cl <sub>2</sub>	CO	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	0
2-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CO	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	0
4- 	CO	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	0
4-  -Cl	CO	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	0

$X_n$	A	R	m
4-O- 	CO	$C(CH_3)_3$	0
4-O- 	CO	$C(CH_3)_3$	0
4- 	CO	$C(CH_3)_3$	0
4-CH <sub>2</sub> - 	CO	$C(CH_3)_3$	0
4-O-CH <sub>2</sub> - 	CO	$C(CH_3)_3$	0
-	CH(OH)	$C(CH_3)_3$	0
2,4-Cl <sub>2</sub>	CH(OH)	$C(CH_3)_3$	0
2-CH <sub>3</sub>	CH(OH)	$C(CH_3)_3$	0
2-CH <sub>3</sub> , 4-Cl	CH(OH)	$C(CH_3)_3$	0
2-Cl	CH(OH)	$C(CH_3)_3$	0
4-O-CH <sub>3</sub>	CH(OH)	$C(CH_3)_3$	0
4-F	CH(OH)	$C(CH_3)_3$	0
4-CH <sub>3</sub>	CH(OH)	$C(CH_3)_3$	0
3,4-Cl <sub>2</sub>	CH(OH)	$C(CH_3)_3$	0
2-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH(OH)	$C(CH_3)_3$	0
4- 	CH(OH)	$C(CH_3)_3$	0
4- 	CH(OH)	$C(CH_3)_3$	0
4-O- 	CH(OH)	$C(CH_3)_3$	0
4-O- 	CH(OH)	$C(CH_3)_3$	0
4- 	CH(OH)	$C(CH_3)_3$	0
4-CH <sub>2</sub> - 	CH(OH)	$C(CH_3)_3$	0
4-O-CH <sub>2</sub> - 	CH(OH)	$C(CH_3)_3$	0
-	CO	$C(CH_3)_3$	1

$X_n$	A	R	n
4-OCH <sub>3</sub>	CO	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1
4-F	CO	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1
2-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CO	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1
4- 	CO	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1
4-O- 	CO	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1
4-O-  -Cl	CO	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1
4- 	CO	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1
4-CH <sub>2</sub> -  -Cl	CO	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1
4-O-CH <sub>2</sub> -  -Cl	CO	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1
-	CH(OH)	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1
4-Cl	CH(OH)	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1
2,4-Cl <sub>2</sub>	CH(OH)	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1
2-CH <sub>3</sub>	CH(OH)	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1
2-CH <sub>3</sub> , 4-Cl	CH(OH)	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1
2-Cl	CH(OH)	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1
4-OCH <sub>3</sub>	CH(OH)	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1
4-F	CH(OH)	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1
4-CH <sub>3</sub>	CH(OH)	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1
3,4-Cl <sub>2</sub>	CH(OH)	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1
2-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH(OH)	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1
4- 	CH(OH)	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1
4-  -Cl	CH(OH)	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1
4-O- 	CH(OH)	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1
4-O-  -Cl	CH(OH)	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1
4- 	CH(OH)	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1

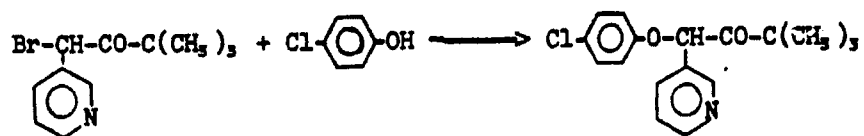
$X_n$	A	R	m
4-CH <sub>2</sub> -  -Cl	CH(OH)	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1
4-O-CH <sub>2</sub> -  -Cl	CH(OH)	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1
4-Cl	CO		0
2,4-Cl <sub>2</sub>	CO		0
2-CH <sub>3</sub> , 4-Cl	CO		0
2-CH <sub>3</sub>	CO		0
4-Cl	CH(OH)		0
2,4-Cl <sub>2</sub>	CH(OH)		0
2-CH <sub>3</sub> , 4-Cl	CH(OH)		0
2-CH <sub>3</sub>	CH(OH)		0
4-Cl	CO		1
2,4-Cl <sub>2</sub>	CO		1
2-CH <sub>3</sub> , 4-Cl	CO		1
2-CH <sub>3</sub>	CO		1
4-Cl	CH(OH)		1
2,4-Cl <sub>2</sub>	CH(OH)		1
2-CH <sub>3</sub> , 4-Cl	CH(OH)		1
2-CH <sub>3</sub>	CH(OH)		1
4-Cl	CO	-  -Cl	0
2,4-Cl <sub>2</sub>	CO	-  -Cl	0
2-CH <sub>3</sub> , 4-Cl	CO	-  -Cl	0
2-CH <sub>3</sub>	CO	-  -Cl	0
4-Cl	CH(OH)	-  -Cl	0
2,4-Cl <sub>2</sub>	CH(OH)	-  -Cl	0
2-CH <sub>3</sub> , 4-Cl	CH(OH)	-  -Cl	0
2-CH <sub>3</sub>	CH(OH)	-  -Cl	0

$X_n$	A	R	m
4-Cl	CO		1
2,4-Cl <sub>2</sub>	CO		1
2-CH <sub>3</sub> , 4-Cl	CO		1
2-CH <sub>3</sub>	CO		1
4-Cl	CH(OH)		1
2,4-Cl <sub>2</sub>	CH(OH)		1
2-CH <sub>3</sub> , 4-Cl	CH(OH)		1
2-CH <sub>3</sub>	CH(OH)		1
4-Cl	CO		1
2,4-Cl <sub>2</sub>	CO		1
2-CH <sub>3</sub> , 4-Cl	CO		1
2-CH <sub>3</sub>	CO		1
4-Cl	CH(OH)		0
2,4-Cl <sub>2</sub>	CH(OH)		0
2-CH <sub>3</sub> , 4-Cl	CH(OH)		0
2-CH <sub>3</sub>	CH(OH)		0
4-Cl	CO		1
2,4-Cl <sub>2</sub>	CO		1
2-CH <sub>3</sub> , 4-Cl	CO		1
2-CH <sub>3</sub>	CO		1
4-Cl	CH(OH)		1

$X_n$	A	R	m
2,4-Cl <sub>2</sub>	CH(OH)		1
2-CH <sub>3</sub> , 4-Cl	CH(OH)		1
2-CH <sub>3</sub>	CH(OH)		1

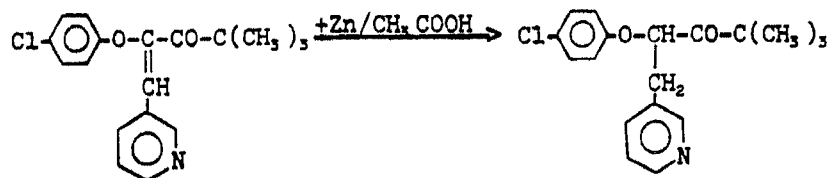
Empleando, por ejemplo 1-bromo-3,3-dimetil-1-piridin-3-il-butano-2-ona y 4-clorofenol como productos de partida se puede representar el desarrollo de la reacción mediante el siguiente esquema de fórmulas (procedimiento a):

5

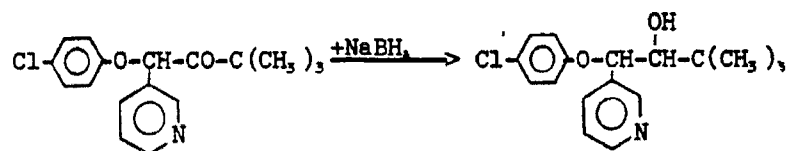


Empleando, por ejemplo, 2-(4-clorofenoxi)-4,4-dimetil-1-piridin-3-il-1-penten-3-ona y una mezcla de zinc/ácido acético como productos de partida se puede representar el desarrollo de la reacción mediante el siguiente esquema de fórmulas (procedimiento b):

10

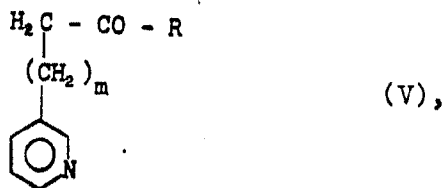


5 Empleado, por ejemplo, 1-(4-clorofenoxi)-3,3-dimetil-1-piridin-3-il-butan-2-ona e hidruro de sodio-boro como productos de partida se puede representar el desarrollo de la reacción mediante el siguiente esquema de fórmulas (reducción):



10 Las halogenopiridin-cetonas a emplear como productos de partida para el procedimiento (a) están en general definidos por la fórmula (II). En ésta fórmula están R y m preferentemente por aquellos restos que ya se mencionaron preferentemente para éstos sustituyentes en la descripción de las sustancias de fórmula (I) según la presente invención.

15 Las halógeno-piridin-cetonas de fórmula (II) no son aún conocidas, pero se pueden obtener según procedimientos conocidos intercambiando en las piridin-cetonas de fórmula



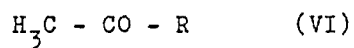
donde

R y m tienen el significado arriba indicado, uno de los dos átomos de hidrógeno activos en la forma usual por halógeno (véanse también los ejemplos de obtención).

Las piridin-cetonas de fórmula (V), donde m significa 0, son conocidas (véase, por ejemplo, Synthesis 1975, 705), ó bien se pueden obtener fácilmente según los procedimientos allí descritos, haciendo reaccionar, por ejemplo, los correspondientes ésteres de ácido carboxílico con un derivado de litio de 2-picolina. Las piridin-cetonas de fórmula (V) donde m significa 0, se pueden obtener también si 3-piridil-acetoésteres ó 3-piridil-acetonitrilo se hacen reaccionar en forma en general conocida con compuestos de Grignard del tipo R-Mg-Hal, donde éstos últimos compuestos se obtienen en la forma usual de los correspondientes haluros R-Hal y magnesio.

Las piridin-cetonas de fórmula (V) donde m está por 1 son asimismo conocidas (véase, por ejemplo, Arch. Pharm. 1974, 307, 550), ó bien se pueden obtener fácilmente según los procedimientos allí descritos, haciendo reaccionar la correspondiente

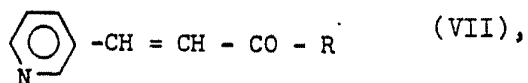
cetona de fórmula



donde

R tiene el significado arriba indicado,

5 con 3-piridinaldehidos y el producto de fórmula



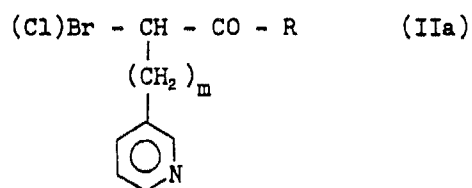
donde









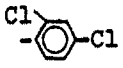
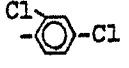






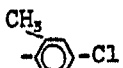
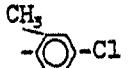
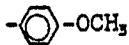
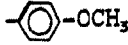
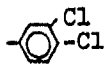
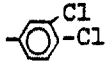
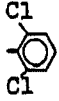
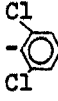
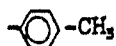
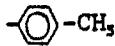
R tiene el significado arriba indicado,

así obtenido se reduce con hidrógeno en presencia de un catalizador,

10 tal como preferentemente níquel-Raney (véanse también los ejemplos de obtención).

Como ejemplos de las halogeno-piridin-cetonas de fórmula (II) sean mencionadas:



R	m	R	m
$C(CH_3)_3$	0	$C(CH_3)_3$	1
$1-C_3H_7$	0	$1-C_3H_7$	1
	0		1
	0		1
	0		1
	0		1
	0		1
	0		1
	0		1
	0		1
	0		1
	0		1
	0		1
	0		1
	0		1

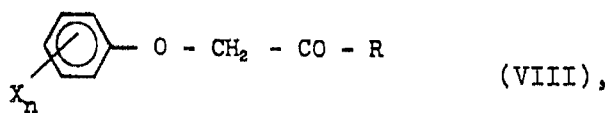
Los fenoles a emplear además, como productos de partida para el procedimiento (a) están en general definidos por la fórmula (III). En ésta fórmula están X y n preferentemente por aquellos restos que ya se mencionaron como preferentes para éstos sustituyentes en la descripción de las sustancias de fórmula (I) de la presente invención.

Los fenoles de fórmula (III) son compuestos de la química orgánica en general conocidos. Como ejemplos sean mencionados:

Fenol, 4-clorofenol, 4-fluorfenol, 4-metilfenol, 4-metoxifenol, 2-clorofenol, 2-metilfenol, 2-etilfenol, 4-fenilfenol, 4-fenoxifenol, 4-4'-clorofenilfenol, 4-4'-clorofenoxifenol, 2,4-diclorofenol, 3,4-diclorofenol, 2,6-diclorofenol, 2-metil-4-clorofenol.

Las cetonas  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturadas a emplear como productos de partida para el procedimiento (b) están en general definidos por la fórmula (IV). En ésta fórmula están R, X y n preferentemente por aquellos restos que ya se mencionaron como preferentes para éstos sustituyentes en la descripción de las sustancias de fórmula (I) según la presente invención.

Las cetonas  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturadas de fórmula (IV) son interesantes productos intermedios nuevos. Se obtienen sí fenoxi-cetonas de fórmula



donde

R, X y n tienen el significado arriba indicado,  
se hacen reaccionar con 3-piridinaldehidos de fórmula



5 en presencia de un diluyente y en presencia de una base.

Las fenoxicetonas de fórmula (VIII) son compues-  
tos conocidos (véanse a éste respecto la publicación alemana DE-OS  
2 105 490 ó bién la patente US 3 812 142 y la publicación alemana  
DE-OS 2 201 063 ó bién la patente US 3 912 752) ó bién se pueden  
10 obtener facilmente según procedimientos descritos (así llamadas  
síntesis de éter según Williamson).

Indicaciones para la obtención de los nuevos pro-  
ductos intermedios de fórmula (IV):

Como diluyentes entran en consideración para la reacción de las fe-  
15 noxicetonas de fórmula (VIII) con el 3-piridinaldehido de fórmula  
(IX) preferentemente el agua y los disolventes orgánicos inertes.  
Entre éstos se encuentran preferentemente los éteres, tales como  
diethyléter ó tetrahydrofurano; los alcoholes, tales como metanol,  
ó etanol; así como el sulfóxido dimetílico y la dimetilformamida.  
20 Preferentemente se emplean también mezclas de agua con un disolvente  
orgánico inerte.

Como bases entran preferentemente en consideración:

Las aminas terciarias, tal como trietilamina; los carbonatos alcalinos, tal como carbonato potásico, los hidróxidos de metal alcalino, tal como hidróxido sódico y los alcoholatos de metal alcalino, tal como metilato sódico.

5 Las temperaturas de reacción pueden variar dentro de un amplio margen. Por lo general se trabaja entre  $-20$  y  $120^{\circ}\text{C}$ , preferentemente entre  $0$  y  $80^{\circ}\text{C}$ .

En la realización de ésta reacción se emplean por 1 mol de fenoxicetona de fórmula (VIII) preferentemente 1 hasta 2 moles de 3-piridinaldehído. El aislamiento de los compuestos de 10 fórmula (IV) se efectúa en la forma usual (véanse también los ejemplos de obtención).

Para la reacción según el procedimiento (a) de la presente invención entran en consideración como diluyentes preferentemente los disolventes orgánicos inertes. Entre éstos se encuentran preferentemente los éteres, tal como dietiléter; los alcoholes, tal como metanol; las cetonas, tal como acetona; los hidrocarburos aromáticos, tal como benceno; así como también sulfóxido dimetílico y formamida dimetílica.

20 La reacción según el procedimiento (a) de la presente invención se efectúa en presencia de un aceptor de ácido. Se pueden agregar todos los aceptores de ácido inorgánicos ú orgánicos generalmente utilizables, tales como carbonatos de metal alcalino, por ejemplo, carbonato sódico ó carbonato potásico, hidróxidos de 25 metal alcalino, por ejemplo, hidróxido sódico, alcoholatos de metal

alcalino, por ejemplo, metilato sódico ó alquilaminas terciarias inferiores, por ejemplo, trietilamina.

5 Las temperaturas de reacción se pueden variar en la realización del procedimiento (a) de la presente invención dentro de un amplio margen. Por lo general se trabaja entre 0° y 140°C, preferentemente entre 50 y 100°C.

10 En la realización del procedimiento (a) de la presente invención se emplean por 1 mol del compuesto de fórmula (II) preferentemente 2 hasta 4 moles de fenol de fórmula (III). El aislamiento de los compuestos de fórmula (I) se efectua en la forma usual. Los compuestos de fórmula (II) se emplean preferentemente en forma de sus hidroháluros.

15 Para la reacción según el procedimiento (b/α) de la presente invención entran en consideración como diluyentes los disolventes orgánicos polares. Entre éstos se encuentran preferentemente los alcoholes, tales como metanol y etanol, así como los nitrilos, tal como acetonitrilo.

20 La reacción según el procedimiento (b/α) de la presente invención se realiza en presencia de un catalizador. Preferentemente se emplean catalizadores de metal noble, de óxido de metal noble ó bien de hidróxido de metal noble, ó los así llamados catalizadores de Raney, especialmente platino, óxido de platino y níquel.

25 Las temperaturas de reacción pueden variar en la realización del procedimiento (b/α) dentro de un amplio margen.

Por lo general se trabaja entre 0 y 50°C, preferentemente entre 20 y 40°C.

5 La reacción según el procedimiento (b/α) de la presente invención se puede realizar a presión normal, pero también a presión más elevada, tal como 1 hasta 2 atmósferas.

10 En la realización del procedimiento (b/α) de la presente invención se emplean por 1 mol del compuesto de fórmula (IV) aproximadamente 1 mol de hidrógeno y 0,1 mol de catalizador. Para el aislamiento de los compuestos de fórmula (I) se separa por filtración del catalizador, se libera en vacío del disolvente y los productos obtenidos se purifican en la forma usual.

15 Las temperaturas de reacción pueden variar en la realización del procedimiento (b/β) dentro de un amplio margen. Por lo general se trabaja entre 50 y 150°C, preferentemente 80 y 120°C.

20 En la realización del procedimiento (b/β) de la presente invención se emplean por 1 mol del compuesto de fórmula (IV) preferentemente 3 hasta 4 moles de metal. El aislamiento de los compuestos de fórmula (I) se efectúa en la forma usual.

25 La reducción según la presente invención de los compuestos ceto de fórmula (I) a los correspondientes alcoholes secundarios se efectúa en la forma usual, tal como, por ejemplo, por reacción con hidruros complejos, en caso dado en presencia de un diluyente, ó por reacción con isopropilato de aluminio, en presencia de un diluyente.

Trabajando con hidruros complejos entran en con-

sideración como diluyentes para la reacción según la presente invención los disolventes orgánicos polares. Entre éstos se encuentran preferentemente los alcoholes, tales como metanol, etanol, butanol, isopropanol y los éteres, tales como dietiléter ó tetrahidrofurano.

5 La reacción se efectua por lo general a 0 hasta 30°C, preferentemente a 0 hasta 20°C. Para ello se emplea por 1 mol de la cetona de fórmula (I) aproximadamente 1 mol de un hidruro complejo, tal como hidruro de sodio ó alanato de litio. Para el aislamiento de los compuestos reducidos de fórmula (I) se recoge el residuo en ácido clor-

10 hídrico diluido, a continuación se pone alcalino y se extrae con un disolvente orgánico. La ulterior elaboración se efectua en la forma usual.

Trabajando con isopropilato de aluminio entran en consideración como diluyentes para la reacción según la presente

15 invención preferentemente los alcoholes, tal como isopropanol ó los hidrocarburos inertes, tal como benceno. Las temperaturas de reacción se pueden variar, también aquí, dentro de un amplio margen; por lo general se trabaja entre 20 y 120°C, preferentemente a 50 hasta 100°C. Para la realización de la reacción se emplean por 1 mol de

20 la cetona de fórmula (I) aproximadamente 1 hasta 2 moles de isopropilato de aluminio. Para el aislamiento de los compuestos reducidos de fórmula (I) se retira el disolvente en exceso por destilación en vacío y el compuesto de aluminio formado se descompone con ácido sulfúrico diluido ó lejía sódica. La ulterior elaboración se efectua en la forma usual.

25

Para la obtención de las sales de adición de ácido de los compuestos de fórmula (I) fisiológicamente compatibles entran preferentemente en consideración los siguientes ácidos: los hidrácidos halogenados, tales como, por ejemplo, ácido clorhídrico y ácido bromhídrico, especialmente el ácido clorhídrico, además, el ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, los ácidos carboxílicos mono- y bifuncionales y los ácidos hidroxicarboxílicos, tales como por ejemplo, ácido acético, ácido maléico, ácido succínico, ácido fumárico, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido salicílico, ácido sórbico, ácido láctico, así como los ácidos sulfónicos, tales como, por ejemplo, el ácido p-toluenosulfónico y el ácido 1,5-naftalendisulfónico.

Las sales de adición de ácido de los compuestos de fórmula (I) se pueden obtener en forma sencilla según los métodos de formación de sal usuales, por ejemplo, disolución de un compuesto de fórmula (I) en un disolvente inerte adecuado y adición del ácido, por ejemplo, ácido clorhídrico y aislar en forma conocida, por ejemplo, por separación por filtración, y en caso dado purificar por lavado con un disolvente orgánico inerte.

Para la obtención de los complejos de sal metálica de los compuestos de fórmula (I) entran preferentemente en consideración las sales de los metales del II. hasta IV. grupo principal y del I. y II. así como IV. hasta VIII. grupo secundario siendo mencionados como ejemplo el cobre, zinc, manganeso, magnesio, estaño, hierro y níquel.

Como aniones de las sales entran aquellos en consideración que se derivan de ácidos fisiológicamente compatibles. Entre éstos se encuentran preferentemente los hidrácidos halogenados, tales como, por ejemplo, el ácido clorhídrico y el ácido bromhídrico, además, ácido fosfórico, ácido nítrico y ácido sulfúrico.

Los complejos de metal de los compuestos de fórmula (I) se pueden obtener en forma sencilla según métodos usuales, así, por ejemplo, por disolución de la sal metálica en alcohol, por ejemplo, etanol y adición al compuesto de fórmula (I). Los complejos de sal metálica se pueden aislar en forma conocida, por ejemplo, por filtración y, en caso dado, purificar por recristalización.

Las sustancias activas de la presente invención presentan un fuerte efecto microbicida y se pueden emplear practicamente para combatir los microorganismos indeseados. Las sustancias activas también son apropiadas para su uso como protectoras de las plantas.

Los agentes fungitóxicos se utilizan en la protección de las plantas, para combatir Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes, Deuteromycetes.

La buena compatibilidad por las plantas de las sustancias activas en las concentraciones necesarias para combatir las enfermedades de las plantas permite un tratamiento de las partes de las plantas sobre la tierra, del material a sembrar y las semillas, así como de la tierra.

Como agentes protectores de las plantas se pueden emplear las sustancias activas de la presente invención con un resultado especialmente bueno para combatir aquellos hongos que provocan las enfermedades del añublo verdadero; además, también contra el provocador del añublo en la manzana (*Fusicladium dendriticum*) así como para combatir los hongos *Pyricularia* y *Pellicularia*.

Un efecto fungicida le muestran, además, también los nuevos productos intermedios de fórmula (IV).

Las sustancias activas se pueden transformar en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, espumas, pastas, granulados, aerosoles, materiales naturales y sintéticos impregnados con la sustancia activa, encapsulamientos finísimos en materiales polímeros y en masas de revestimiento para semillas, además en formulaciones con productos combustibles, tales como cartuchos, cajas y espirales fumigantes, así como formulaciones de nebulización de volumen ultrabajo en frío y en caliente.

Estas formulaciones se preparan en forma conocida, por ejemplo, mediante mezcla de las sustancias activas con materiales de carga, éstos es, con disolventes líquidos, gases licuados bajo presión y/ó excipientes sólidos, en caso dado empleando agentes tensioactivos, éstos es, emulsionantes y/ó dispersantes y/ó agentes espumantes. En el caso de emplear agua como material de carga se pueden emplear, por ejemplo, también disolventes orgánicos, como agentes disolventes auxiliares. Como disolventes lí-

quidos entran esencialmente en consideración: Los aromatos, tales como xileno, tolueno, benceno ó alquilnaftalenos, los aromatos clorados y los hidrocarburos alifáticos clorados, tales como los clorobencenos, cloroetilenos ó cloruro metilénico, los hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano, o las parafinas, por ejemplo, las fracciones de petróleo crudo, los alcoholes, tales como butanol ó glicol, así como sus éteres y ésteres, las cetonas, tales como la cetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona ó ciclohexanona, los disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida y sulfóxido dimetilico, así como el agua; bajo agentes de carga ó excipientes gaseosos licueficados se entienden aquellos líquidos que, a temperatura normal y bajo presión normal, son gaseosos, por ejemplo, gases de propulsión de aerosol, tales como hidrocarburos halogenados, así como butano, propano, nitrógeno y dióxido de carbono; como excipientes sólidos: los minerales naturales molturados, tales como, caolinas, arcillas, talco, creta, cuarzo, atapulgita, montmorillonita ó tierra de diatoméas, ó minerales sintéticos molturados, tales como ácido silícico altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos; como excipientes sólidos para granulados: minerales naturales rotos y fraccionados, tales como calcita, marmol, piedra pómez, sepiolita, dolomita, así como granulados sintéticos de harinas inorgánicas y orgánicas, así como granulados de materiales orgánicos, tales como serrines, cáscaras de nuez de coco, panochas de maiz y tallos de tabaco; como agentes de emulsión y/ó generadores de espuma: los emulsionan-

tes no iónicos y aniónicos, tales como ésteres polioxietilénicos de ácido graso, éteres polioxietilénicos de alcohol graso, por ejemplo, alquilaril-poliglicol-éter, alquilsulfonatos, arilsulfonatos, así como los hidrolizados de albúmina; como agentes de dispersión: por ejemplo, lignina, lixiviaciones sulfíticas y celulosa metilica.

En las formulaciones se pueden emplear adhesivos, tales como celulosa carboximetilica, polímeros naturales y sintéticos pulverulentos, granulados ó en forma de Latex, tales como goma arábica, alcohol polivinílico, acetato de polivinilo.

Se pueden emplear colorantes, tales como pigmentos inorgánicos, por ejemplo, óxido de hierro, óxido de titanio, azul ferrocianico y colorantes orgánicos, tales como colorantes de alizarina, azo-metal-ftalocianinicos y nutrientes en huellas, tales como sales de hierro, manganeso, boro, cobre; coalto, molibdeno y zinc.

Las formulaciones contienen por lo general entre un 0,1 y 95 % en peso de sustancia activa, preferentemente entre un 0,5 y 90 %.

Las sustancias activas según la presente invención pueden estar presentes, en las formulaciones ó en las diversas formas de aplicación, en mezcla con otras sustancias activas, tales como fungicidas, bactericidas, insecticidas, acaricidas, nematodocidas, herbicidas, sustancias protectoras contra la ingestión por las aves, reguladores del crecimiento, nutrientes de

plantas y acondicionadores del suelo.

Las sustancias activas pueden aplicarse como tales, como formulaciones ó en forma de aplicación preparadas a partir de éstas por mayor diluición, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados, listos para el uso. La aplicación se efectua en la forma usual, por ejemplo, por riego, inmersión, aspersion, pulverización, nebulización, evaporación, inyección, espumado, extensión, espolvoreo, esparcido, recubrimiento (de semillas) en seco, en húmedo, en mojado, en suspensión ó por incrustación.

Para el tratamiento de las partes de las plantas, las concentraciones de sustancia activa en las formas de aplicación, pueden variar entre límites amplios. Se encuentran por lo general, entre 1 y 0,0001 %, preferentemente entre 0,5 y 0,001 % en peso.

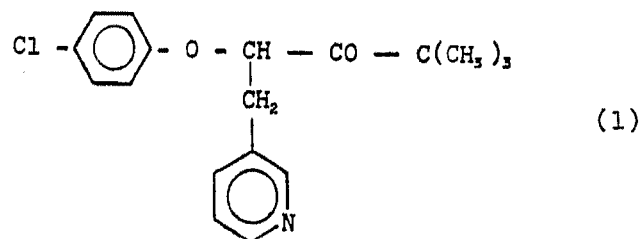
Para el tratamiento de semillas, por lo general, se necesitan cantidades de sustancia activa de 0,001 a 50 g, preferentemente de 0,01 a 10 g por Kg de semilla. Para el tratamiento del suelo se necesitan cantidades de sustancia activa de 0,00001 a 0,1 %, preferentemente de 0,0001 a 0,02 % en peso, en el lugar donde ha de actuar.



En éste ensayo muestran, por ejemplo, los siguientes compuestos un efecto muy bueno que es superior a aquel de los compuestos (A), (B) y (C) conocidos por el actual estado de la técnica: Los compuestos según los ejemplos de obtención: 4, 2, 5, 6, 7, 8 y 3.

Ejemplos de obtención

Ejemplo 1

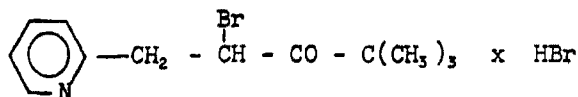


(Procedimiento a)

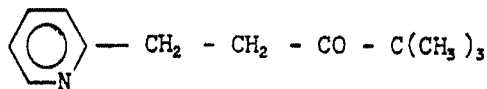
38,6 g (0,3 moles) de 4-clorofenol se disuelven en 200 cc de metanol absoluto y se mezcla con 6,9 g (0,3 moles) de sodio. Terminada la disolución del sodio se calienta la solución durante 30 minutos bajo reflujo, después se agregan bajo ligera ebullición de una sola vez 35,1 g (0,1 moles) de hidrobromuro de 2-bromo-4,4-dimetil-1-piridin-3-il-pentan-3-ona. La mezcla de reacción se calienta durante la noche bajo reflujo y después de enfriar se concentra. El residuo se recoge en éter y lejía sódica 2-n, se separa la fase etérica, se lava dos veces con lejía sódica 2-n, una

vez con agua y una vez con solución saturada de cloruro sódico, después se seca sobre sulfato sódico y se concentra. Después de recristalizar en ciclohexano se obtienen 3,3 g (11,5 % de la teoría) de 2-(4-clorofenoxi)-4,4-dimetil-1-piridin-3-il-pentan-3-ona del punto de fusión 76 - 78°C.

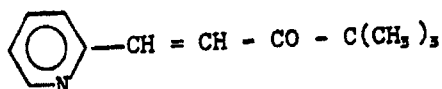
Obtención de los productos previos



320,5 g (1,676 moles) de 4,4-dimetil-1-piridin-3-il-pentan-3-ona se disuelven en 320 cc de un ácido bromhídrico acuoso al 48 % y a 80 hasta 95°C se mezcla gota a gota en el transcurso de 2 horas con 267,8 g (85,3 cc; 1,65 moles) de bromo. Terminada la adición se enfría la solución y se concentra. El sólido que queda se desmenuza bien, se agita con aproximadamente 1,5 litros de etanol, se separa por succión, se lava con etanol y se seca. Se obtienen 450 g (78 % de la teoría) de 2-bromo-4,4-dimetil-1-piridin-3-il-pentan-3-ona del punto de fusión 163 - 164°C.



154,2 g (0,814 moles) de 4,4-dimetil-1-piridin-  
3-il-1-pentan-3-ona se disuelven en 750 cc de tetrahidrofurano y se  
agita con unos 20 g de níquel-Raney. La solución se filtra, nueva-  
mente se mezcla con unos 20 g de níquel-Raney y se hidrogena a pre-  
5 sión normal y temperatura ambiente hasta que, según el cromatogra-  
ma de capa delgada, ya no esté presente en ningún producto de par-  
tida más. La solución se separa por filtración del níquel-Raney,  
se concentra y el residuo se destila. Se obtienen 119,8 g (78 % de  
la teoría) de 4,4-dimetil-1-piridin-3-il-1-pentan-3-ona del punto  
10 de ebullición 123 - 130°C/2,3 mm.



A una solución de 35 g (0,35 moles) de 3,3-dimetil-  
butan-2-ona y 38 g (0,355 moles) de 3-piridinaldehído en 2000 cc  
de agua se agregan 100 cc de lejía sódica al 10 % y la solución  
15 se agita durante la noche a temperatura ambiente. El precipitado  
cristalino se separa por succión, se seca y se recrystaliza en n-  
hexano. Se obtienen 34,1 g (51,5 % de la teoría) de 4,4-dimetil-1-  
piridin-3-il-1-pentan-3-ona del punto de fusión 68 - 70°C.

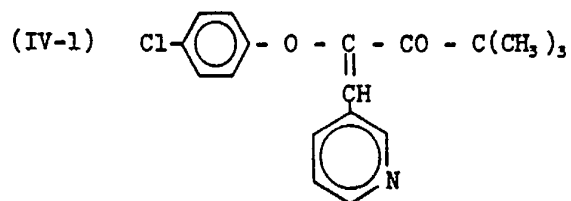
(Procedimiento b)

20 A 48 g (0,152 moles) de 2-(4-clorofenoxi)-4,4-

5 dimetil-1-piridin-3-il-1-pentan-3-ona, disueltos en 170 cc de ácido  
acético glacial, se agregan 32 g (0,49 moles) de polvo de zinc y  
la mezcla se calienta durante 40 minutos bajo reflujo en un baño  
de aceite. La solución se separa por succión del zinc, el zinc se  
lava ulteriormente con ácido acético glacial y la solución ácido  
acética se concentra. El residuo se pone alcalino con lejía sódica  
1-n y se extrae tres veces con éster acético. De la fase éster acé-  
tica se obtienen, después de recristalizar en ciclohexano, 29,9 g  
(62 % de la teoría) de 2-(4-clorofenoxi)-4,4-dimetil-1-piridin-3-  
10 il-pentan-3-ona del punto de fusión 77 - 79°C.

Preparación del producto de partida

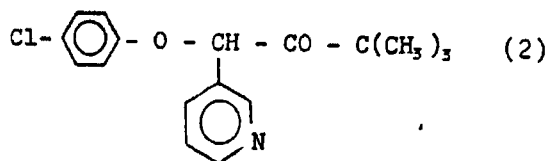
Ejemplo IV-1 (Nuevo producto intermedio de fórmula general IV):



15 A una solución agitada de 22,6 g (0,1 moles) de  
1-(4-clorofenoxi)-3,3-dimetil-butan-2-ona y 21,4 g (0,2 moles) de  
3-piridinaldehído en 500 cc de metanol se agregan 100 cc de agua  
seguido de 28 cc de lejía sódica acuosa al 10 %. La solución se  
sigue agitando durante 4 días a temperatura ambiente, el metanol se

5       retira en vacío y el residuo acuoso se recoge en éter. La fase acuosa se separa, la fase orgánica se extrae tres veces con ácido clorhídrico 1-n, los extractos ácido clorhídricos se neutralizan con hidrogenocarbonato sódico sólido y se extrae tres veces con éster acético. De la fase éster acética se obtienen 22,8 g (72 % de la teoría) de 2-(4-clorofenoxi)-4,4-dimetil-1-piridin-3-il-1-pentan-3-ona del punto de fusión 74 - 76°C.

Ejemplo 2

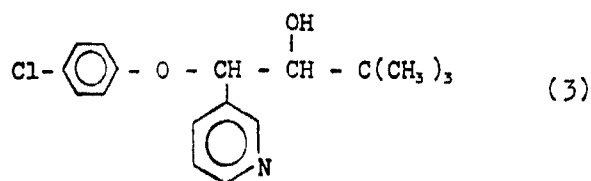


10       (Procedimiento a)

15       Una solución de 38,6 g (0,3 moles) de 4-clorofenol se mezcla en 200 cc de metanol absoluto con 6,9 g (0,3 moles) de metal sódico. Después de disolverse totalmente el sodio se calienta la solución bajo reflujo y se mezcla con 33,7 g (0,1 moles) de hidrobromuro de 1-bromo-3,3-dimetil-1-piridin-3-il-butan-2-ona. La mezcla de reacción se calienta durante la noche bajo reflujo. Se deja enfriar y se concentra en vacío. El residuo se recoge en dietiléter, se lava dos veces con lejía sódica 2-n, una vez con agua y

una vez con solución saturada de cloruro sódico, se seca sobre sulfato sódico y se concentra. El residuo se recristaliza en n-hexano. Se obtienen 18,8 g (62 % de la teoría) de 1-(4-clorofenoxi-3,3-dimetil-1-piridin-3-il-butan-2-ona del punto de fusión 50°C.

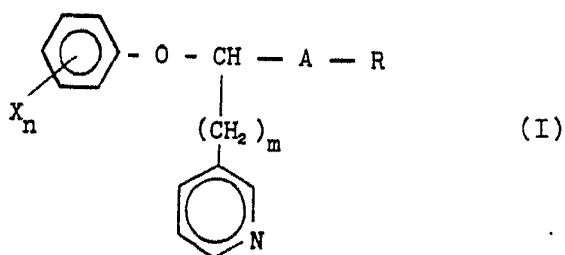
5 Ejemplo 3




(Reducción)

Una solución de 15,2 g (0,05 moles) de 1-(4-clorofenoxi)-3,3-dimetil-1-piridin-3-il-butan-2-ona (Ejemplo 2) en 10 100 cc de etanol absoluto se mezcla con 1,9 g (0,05 moles) de hidruro de sodio-boro. La mezcla de reacción se agita durante la noche, después se mezcla con agua y con algo de ácido clorhídrico diluido. Se concentra por separación por destilación del etanol en vacío. El residuo acuoso se pone alcalino con una solución saturada 15 de hidrogenocarbonato sódico y se extrae tres veces con éster acético. Las fases éster acéticas reunidas se secan sobre sulfato sódico y se concentran. Después de recristalizar el residuo en ciclohexano se obtienen 7,2 g (47 % de la teoría) de 1-(4-clorofenoxi)-3,3-dimetil-1-piridin-3-il-butan-2-ol del punto de fusión 116 - 117°C.

En forma análoga se obtienen los siguientes compuestos de fórmula general



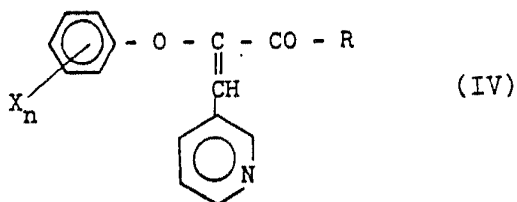
Ejemplo Nr.	X <sub>n</sub>	A	R	m	Punto de fusión (°C)
4	2,4-Cl <sub>2</sub>	CO	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0	74
5	2-CH <sub>3</sub>	CO	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0	212 (x1/2NDS)
6	2-CH <sub>3</sub> , 4-Cl	CO	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0	226-27(x1/2NDS)
7	2-Cl	CO	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0	230-31(x1/2NDS)
8	4--Cl	CO	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0	131
9	2,4-Cl <sub>2</sub>	CO		0	151-53
10	2-CH <sub>3</sub> , 4-Cl	CO		0	137-38
11	3,4-Cl <sub>2</sub>	CO	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1	87-88
12	2-CH <sub>3</sub>	CO	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1	198-200(x1/2NDS)
13	2,4-Cl <sub>2</sub>	CO	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1	212-14(x1/2NDS)
14	4--Cl	CO	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1	93-94
15	2-Cl	CO	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1	217(x1/2NDS)
16	-	CO	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1	52-54

Ejem- plo Nr.	X <sub>n</sub>	A	R	m	Punto de fusión (°C)
17	4-CH <sub>3</sub>	CO	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1	54-56
18	2-CH <sub>3</sub> , 4-Cl	CO	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1	199-201(x1/2NDS)
19	4-O-CH <sub>2</sub> - 	CO	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1	113-14
20	2,4-Cl <sub>2</sub>	CO	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1	155-57,5 (x HCl)










NDS = ácido 1,5-naftalendisulfónico

Según el ejemplo IV-1 se obtienen los nuevos productos intermedios de fórmula general

5



Ejemplo Nr.	X <sub>n</sub>	R	Punto de fusión (°C)
IV-2	2-CH <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	91-93
IV-3	2,4-Cl <sub>2</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	253-55(x1/2NDS)

Ejemplo Nr.	X <sub>n</sub>	R	Punto de fusión (°C)
IV-4	3,4-Cl <sub>2</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	85-86
IV-5	4-F	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	71-73
IV-6	4-OCH <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	87-88
IV-7	2-Cl	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	71-73
IV-8	2-CH <sub>3</sub> , 4-Cl	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	249-51(x1/2NDS)
IV-9	-	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	46-48
IV-10	2,4-Cl <sub>2</sub>		117-18
IV-11	4-F		98-100
IV-12	2-CH <sub>3</sub> , 4-Cl		118-20
IV-13	-		112-14
IV-14	4-CH <sub>3</sub>		80-81,5
IV-15	4-OCH <sub>3</sub>		96,5-98
IV-16	2-CH <sub>3</sub>		132-33
IV-17	2-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		65-66
IV-18	4-O-CH <sub>2</sub> 	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	172-75(x1/2NDS)

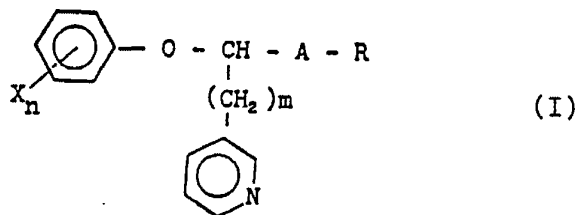
NDS = ácido 1,5-naftalendisulfónico

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de derivados de piridina 3-sustituidos de efecto fungicida, de fórmula general

5



donde

A significa -CO- ó el grupo -CH(OH),

R significa alquilo ó fenilo, en caso dado sustituido,

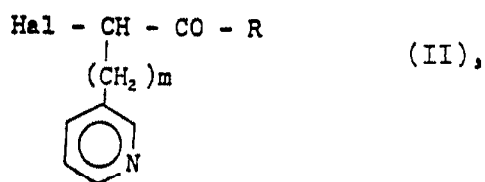
10 X significa halógeno, alquilo, cicloalquilo, alcoxi, alquiltio, helogenoalquilo, fenilo, en caso dado sustituido, fenoxi, en caso dado sustituido, fenilalquilo, en caso dado sustituido, ó fenilalcoxi, en caso dado sustituido,

n representa los números enteros de 0 hasta 3 y

m está por 0 ó 1,

15 así como sus sales de adición de ácido y complejos de sal metálica fisiológicamente compatibles, caracterizado porque

a) halógeno-piridin-cetonas de fórmula



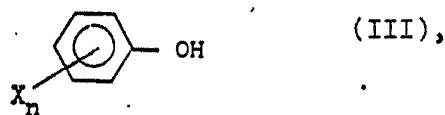
donde

R y m tienen el significado arriba indicado y

Hal significa halógeno, especialmente cloro ó bromo,

5

se hacen reaccionar con fenoles de fórmula



donde

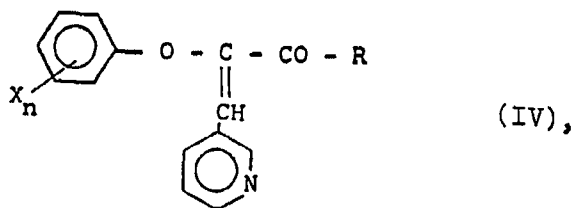
X y n tienen el significado arriba indicado,

en presencia de un diluyente y en presencia de un aceptor de ácido,

10

ó

b) cetonas  $\alpha, \beta$ -insaturadas de fórmula



donde

R, X y n tienen el significado arriba indicado, en forma en sí conocida se hacen reaccionar

- 5      α) con hidrógeno, en presencia de un catalizador y, en caso dado, en presencia de un diluyente polar, ó
- β) con una mezcla de metal/ácido, tal como especialmente zinc/ácido acético glacial y,

10      en caso dado, los derivados ceto de fórmula (I) obtenidos según las variantes de procedimiento (a) y (b) se reducen según métodos conocidos en la forma usual a los alcoholes secundarios de fórmula (I), y, en caso dado, a continuación se agrega un ácido ó una sal metálica.

15      2.- Procedimiento para la obtención de derivados de piridina 3-sustituidos de efecto fungicida, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 39 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 7 MAR 1930

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. M. GOMEZ ACEBO Y PUMBU  
P. D. Firmado y Sucesor