

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGESESSKRIFT



(11) 158350 B

(21) Patentansøgning nr.: 3185/78

(51) Int.Cl.⁵ C 07 D 213/80
A 01 N 43/40

(22) Indleveringsdag: 14 jul 1978

(41) Alm. tilgængelig: 16 jan 1979

(44) Fremlagt: 07 maj 1990

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 15 jul 1977 US 816051

(71) Ansøger: *ROHM AND HAAS COMPANY; Independence Mall West; Philadelphia; Pa., US

(72) Opfinder: Glen Richard *Carlson; US

(74) Fuldmægtig: Th. Ostenfeld Patentbureau A/S

(54) **Plantevækstregulerende 2-pyridoner og fremgangsmåde til regulering af plantevækst**

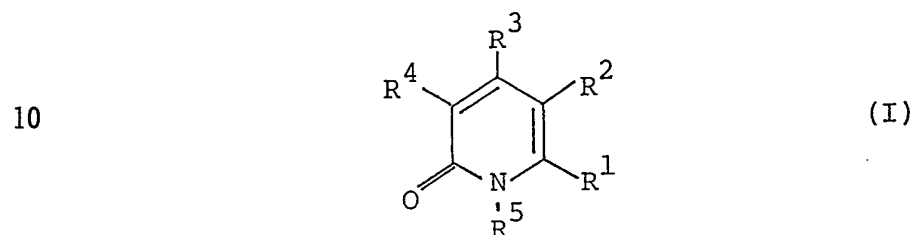
(56) Fremdragne publikationer

US pat. nr. 3761240, 4028084

DK 158350 B

Den foreliggende opfindelse angår hidtil ukendte plantevækstregulerende 2-pyridoner, navnlig til fremkaldelse af hankønssterilitet i planter af kornsorter samt en fremgangsmåde til regulering af plantevækst i en kornplante.

- 5 De plantevækstregulerende 2-pyridoner ifølge opfindelsen er ejendommelige ved, at de har den almene formel



15 hvori

- R^1 betegner C_{1-4} alkyl
 R^2 betegner carboxy (eller et agronomisk acceptabelt salt deraf) eller carb(C_{1-4})alkoxy,
 R^3 betegner hydrogen eller (C_{1-4}) alkyl,
 20 R^4 betegner hydrogen, (C_{1-4}) alkyl eller halogen, og
 R^5 betegner phenyl substitueret med 1 eller 2 ens eller forskellige substituenten udvalgt blandt halogen, (C_{1-4}) alkyl, (C_{1-4}) alkoxy og trifluormethyl, eller naphthyl substitueret med op til to ens eller forskellige halogenatomer.

25

Fra beskrivelsen til US patent nr. 3.761.240 kendes forbindelser med gametocid virkning, som til forskel fra forbindelserne ifølge opfindelsen har en carboxygruppe eller et derivat deraf i 3-stillingen i stedet for i 5-stillingen. De kendte forbindelser har imidlertid den bivirkning, at de frembringer en betydelig akslængdeinhibering. Det har overraskende vist sig, at denne bivirkning i form af akslængdeinhibering praktisk taget undgås, når carboxygruppen eller derivatet deraf flyttes fra forbindelsernes 3-stilling til deres 5-stilling.

Blandt 2-pyridonerne med formel I foretrækkes de forbindelser, hvori R_5 betegner phenyl substitueret med 1 eller 2 halogenatomer. Specielt foretrukne er de forbindelser, hvori R_1 betegner methyl, R_2 betegner carboxy eller et alkalimetalsalt deraf, R_3 betegner hydrogen eller methyl, R_4 betegner hydrogen, og R_5 betegner phenyl substitueret med

chlor eller brom, navnlig 4-bromphenyl.

Opfindelsen angår desuden en fremgangsmåde til regulering af plantevækst i en kornplante, som er ejendommelig ved, at man tilfører den voksende plante, plantefrøene eller plantelokaliteten en effektiv mængde af en forbindelse med den almene formel I. Forbindelsen tilføres fortrinsvis den voksende plante forud for meiose og i en mængde, der er effektiv til at fremkalde hankønssterilitet i planten.

Når R^2 betegner et salt af en carboxygruppe, kan et alkalimetal, et jordalkalimetal eller et overgangsgruppemetal tilvejebringe kationen.

10 Kationen kan også være ammonium eller substitueret ammonium. Repræsentative metalsaltkationer indbefatter alkalimetalkationer, såsom natrium, kalium, lithium eller lignende, jordalkalimetalkationer, såsom calcium, magnesium, barium, strontium eller lignende, eller tungmetalkationer, såsom zink, mangan, cupri, cupro, ferri, ferro, titan, aluminium eller

15 lignende. Blandt ammoniumsaltene er sådanne, hvori ammoniumkationen har formelen $NZ^1Z^2Z^3Z^4$, hvori hvert Z^1 , Z^2 , Z^3 og Z^4 individuelt betegner et hydrogenatom, en hydroxygruppe, en (C_{1-4}) alkoxygruppe, en (C_{1-30}) alkylgruppe, en (C_{3-8}) alkenylgruppe, en (C_{3-8}) alkynylgruppe, en (C_{2-8}) hydroxyalkylgruppe, en (C_{2-8}) alkoxyalkylgruppe, en (C_{2-6}) aminoalkylgruppe, en

20 (C_{2-6}) halogenalkylgruppe, en substitueret eller usubstitueret phenylgruppe, en substitueret eller usubstitueret phenylalkylgruppe med op til 4 carbonatomer i alkyl delen, en amino- eller alkylsubstitueret amino- gruppe, eller to vilkårlige af grupperne Z^1 , Z^2 , Z^3 og Z^4 kan sammen med nitrogenatomet danne en 5- eller 6-leddet heterocyklisk ring, eventuelt

25 med indtil et yderligere heterooxygen-, nitrogen- eller svovlatom i ringen, og fortrinsvis en mættet ring, såsom en piperidin-, morpholin-, pyrrolidin- eller piperazinring eller lignende. Eller tre vilkårlige af grupperne Z^1 , Z^2 , Z^3 og Z^4 kan sammen med nitrogenatomet danne en 5- eller 6-leddet aromatisk heterocyklisk ring, såsom en pyrazol- eller pyridinring.

30 Når ammoniumgruppen indeholder en substitueret alkyl-, substitueret phenyl- eller substitueret phenylalkylgruppe, vil substituenterne sædvanligvis være udvalgt blandt halogenatomer, (C_{1-8}) alkylgrupper, (C_{1-4}) alkoxygrupper, hydroxygrupper, nitrogrupper, trifluormethylgrupper, cyanogru- per, aminogru- per, (C_{1-4}) alkylthiogru- per og lignende. Sådanne substituerede phenylgrupper har fortrinsvis op til 2 sådanne substituent- er. Repræsentative ammoniumkationer indbefatter ammonium, dime- thylammonium, 2-ethylhexylammonium, bis(2-hydroxyethyl)ammonium, tris(2-hydroxyethyl)ammonium, dicyclohexylammonium, t-octylammonium, 2-hydroxy-

ethylammonium, morpholinium, piperdinium, 2-phenethylammonium, 2-methylbenzylammonium, n-hexylammonium, triethylammonium, trimethylammonium, tri(n-butyl)ammonium, methoxyethylammonium, diisopropylammonium, pyridinium, diallylammonium, pyrazolium, propargylammonium, dimethylhydrazinium, hydroxyammonium, methoxyammonium, dodecylammonium, octadecylammonium, 4-dichlorophenylammonium, 4-nitrobenzylammonium, benzyltrimethylammonium, 2-hydroxyethyl dimethyloctadecylammonium, 2-hydroxyethyldiethyloctylammonium, decyltrimethylammonium, hexyltriethylammonium, 4-methylbenzyltrimethylammonium og lignende.

10 Blandt substituenterne, som R⁵ kan indeholde og som kan være ens eller forskellige, er alkylgrupper med op til 4 carbonatomer, alkoxygrupper med op til 4 carbonatomer, halogenatomer, såsom fluor-, chlor-, brom- og iodatomer, og trifluormethylgrupper.

De mest foretrukne substituent er halogenatomer, fortrinsvis med
15 mindst ét i 4-stillingen, (C₁₋₄)alkylgrupper, fortrinsvis 4-methyl, (C₁₋₄)alkoxygrupper, fortrinsvis 4-methoxy og trifluormethylgrupper, fortrinsvis 4-trifluormethyl.

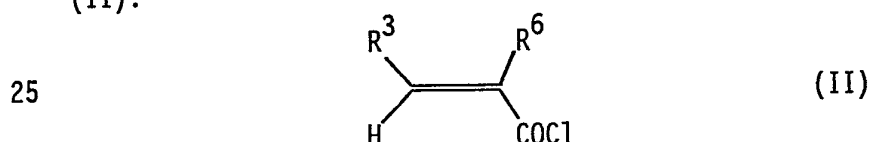
Typiske forbindelser med formel I omfatter:

- N-(4-chlorphenyl)-5-carboxy-4,6-dimethylpyrid-2-on,
- 20 N-(3-chlorphenyl)-5-carboxy-4,6-dimethylpyrid-2-on,
- N-(4-bromphenyl)-5-carboxy-4,6-dimethylpyrid-2-on,
- N-(2-chlorphenyl)-5-carboxy-4,6-dimethylpyrid-2-on,
- N-(4-iodphenyl)-5-carboxy-4,6-dimethylpyrid-2-on,
- N-(2-fluorphenyl)-5-carboxy-4,6-dimethylpyrid-2-on,
- 25 N-(4-trifluormethylphenyl)-5-carboxy-4,6-dimethylpyrid-2-on,
- N-(4-methoxyphenyl)-5-carboxy-4,6-dimethylpyrid-2-on,
- N-(4-chlorphenyl)-5-carboxy-6-methylpyrid-2-on,
- N-(3-ethoxyphenyl)-5-carboxy-6-methylpyrid-2-on,
- N-(4-methylphenyl)-5-carboxy-6-methylpyrid-2-on,
- 30 N-(3,4-dichlorphenyl)-5-carboxy-6-methylpyrid-2-on,
- N-(4-methyl-3-chlorphenyl)-5-carboxy-6-methylpyrid-2-on,
- N-(4-chlorphenyl)-5-carboxy-3,4,6-trimethylpyrid-2-on,
- N-(4-bromphenyl)-5-carboxy-4,6-diethylpyrid-2-on,
- N-(4-chlorphenyl)-5-carboxy-4,6-diethylpyrid-2-on,
- 35 N-(4-bromphenyl)-5-carboxy-4,6-dipropylpyrid-2-on,
- N-(4-chlorphenyl)-5-carboxy-4-ethyl-6-methylpyrid-2-on,
- N-(4-trifluormethylphenyl)-5-carboxy-6-ethyl-4-methylpyrid-2-on,
- N-(4-chlorphenyl)-5-carboxy-6-ethylpyrid-2-on,

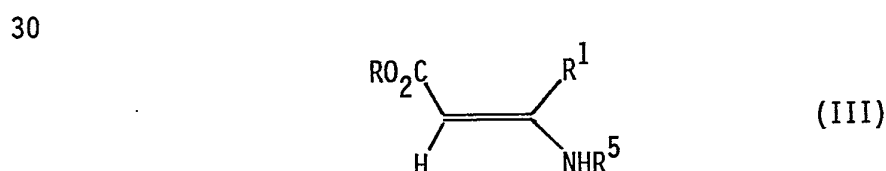
- N-(4-bromphenyl)-5-carboxy-6-propylpyrid-2-on,
 N-(4-chlorphenyl)-5-carboxy-3,6-dimethylpyrid-2-on,
 N-(4-trifluormethylphenyl)-5-carboxy-3,6-dimethylpyrid-2-on,
 N-(4-bromphenyl)-5-carboxy-6-methylpyrid-2-on,
 5 N-(3,4-dichlorphenyl)-5-carboxy-4,6-dimethylpyrid-2-on,
 N-(2-chlor-4-methylphenyl)-5-carboxy-4,6-dimethylpyrid-2-on,
 3-brom-N-(4-chlorphenyl)-5-carboxy-4,6-dimethylpyrid-2-on,
 3-brom-N-(4-fluorphenyl)-5-carboxy-4,6-dimethylpyrid-2-on,
 3-chlor-N-(2,4-dichlorphenyl)-5-carboxy-4,6-dimethylpyrid-2-on,
 10 3-fluor-N-(3-chlorphenyl)-5-carboxy-4,6-dimethylpyrid-2-on,
 3-brom-N-(4-trifluormethylphenyl)-5-carboxy-6-methylpyrid-2-on, og agro-
 nomisk acceptable salte af ovennævnte syrer,
 N-(4-chlorphenyl)-5-carbomethoxy-4,6-dimethylpyrid-2-on,
 N-(4-fluorphenyl)-5-carbomethoxy-4,6-dimethylpyrid-2-on,
 15 N-(3-methylphenyl)-5-carbobutoxy-4,6-dimethylpyrid-2-on og
 N-(3,4-dichlorphenyl)-5-carbomethoxy-6-methylpyrid-2-on.

Skønt forbindelserne med formel (I) kan fremstilles ved hjælp af en
 i og for sig kendt fremgangsmåde, f.eks. som beskrevet i litteraturen
 20 til fremstilling af analoge forbindelser, er der i det efterfølgende an-
 ført bekvemme reaktionsveje.

Ved en første fremgangsmåde kondenseres et syrechlorid med formelen
 (II):

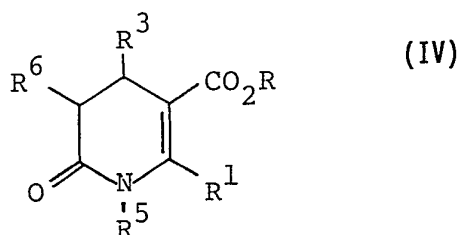


hvori R^6 betegner et hydrogenatom eller en alkylgruppe, og R^3 har den
 ovenfor definerede betydning, med en enamin med formelen (III):



35 hvori R betegner (C_{1-4}) alkyl, og R^1 og R^5 har den ovenfor definerede
 betydning, til frembringelse af en dihydropyridon med formelen (IV):

5

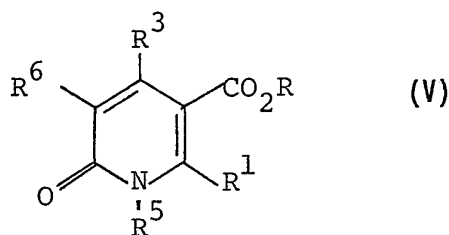


5

hvor R , R^1 , R^3 , R^5 og R^6 har den ovenfor definerede betydning. Denne omsætning gennemføres sædvanligvis i et inert opløsningsmiddel, såsom ethylether, methylenchlorid, benzen eller toluen, ved en temperatur på 0 - 100°C. Dihydropyridonen dehydrogeneres dernæst i nærværelse af et dehydrogeneringsmiddel, såsom 2,3-dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzoquinon eller en lignende quinon, palladium på trækul eller N-bromsuccinimid. Dehydrogeneringsreaktionen gennemføres sædvanligvis i et inert opløsnings-

15 middel, såsom benzen, xylene eller chlorbenzen, og ved en temperatur på 50°C - 250°C til dannelse af en pyridon med formlen (V):

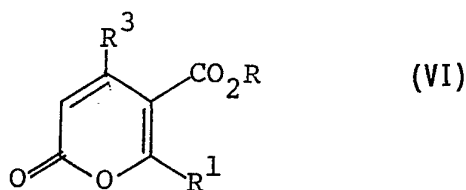
20



25 hvor R , R^1 , R^3 , R^5 og R^6 har den ovenfor definerede betydning. Esteren kan derefter omdannes til den tilsvarende syre eller det tilsvarende salt ved konventionel hydrolyse, f.eks. ved anvendelse af et middel, såsom natrium- eller kaliumhydroxid, kalium eller lignende, ved omgivel-

30 Ved en anden reaktionsvej, som fører til forbindelser ifølge opfindelsen, omsættes en pyron med formlen (VI):

35



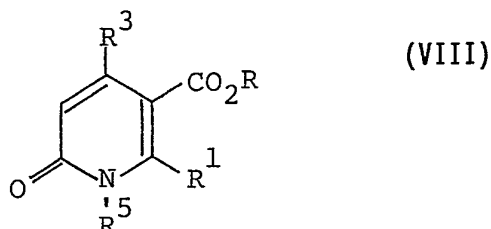
hvor R , R^1 og R^3 har den ovenfor definerede betydning, med en amin med formelen (VII):



5

hvor R^5 har den ovenfor definerede betydning. Denne omsætning gennemføres sædvanligvis i nærværelse af en syrekatalysator, såsom p-toluen-sulfonsyre, methansulfonsyre, saltsyre eller svovlsyre, i et inert opløsningsmiddel, såsom chlorbenzen, toluen, xylen eller cumen, eller ved anvendelse af 50% vandig eddikesyre som reaktionsmedium, til dannelse af en pyridon med formelen (VIII):

15



20 hvor R , R^1 , R^3 og R^5 har den ovenfor definerede betydning. Omsætningen gennemføres sædvanligvis ved en temperatur på 50°C - 250°C . Den fri syre og dens salte kan derefter fremstilles ved konventionelle teknikker.

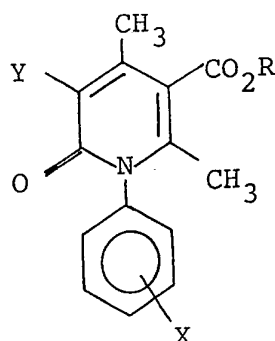
Forbindelserne med formel I, hvor R^4 betegner et halogenatom, kan fremstilles ved at omsætte tilsvarende 4-pyridoner, hvor R^4 betegner et hydrogenatom, med et halogeneringsmiddel, såsom brom, chlor, sulfurylbromid eller sulfurylchlorid. Denne omsætning gennemføres sædvanligvis i et passende inert opløsningsmiddel, såsom ethylenchlorid eller methanol og ved en temperatur på 0 - 100°C .

Fremstillede, illustrerende forbindelser med formel I er anført i tabel I nedenfor, som også indeholder smeltepunkter og grundstofanalyser. De efter tabel I anførte udførelseseksempler viser fremstillingen af nogle af forbindelserne i tabel I. I disse eksempler er alle temperaturer i $^\circ\text{C}$, og dele og procenter på vægtbasis, med mindre andet er anført.

35

TABEL I

5



10

Forbin-
delseGrundstofanalyse (beregnete
værdier øverst, fundne vær-
dier nederst)

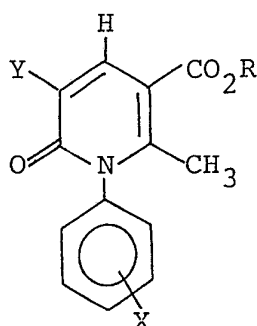
	nr.	X	Y	R	Smp.	C	H	N	X
15	1	4-Cl	H	H	358-9	60,55	4,36	5,06	12,77
						60,85	4,42	4,99	13,07
	2	4-Cl	H	Na	>300	56,10	3,70	4,67	11,83
						55,29	3,78	4,73	11,65
	3	H	H	H	250-1	69,12	5,39	5,76	-
20						69,57	5,40	5,61	-
	4	H	H	Na	>300	63,39	4,56	5,28	-
						61,54	4,78	5,18	-
	5	4-CH ₃	H	H	238-40	70,02	5,88	5,45	-
						70,14	6,02	5,29	-
25	6	4-CH ₃	H	Na	>300	64,51	5,05	5,02	-
						63,45	5,18	5,09	-
	7	3,4-diCl	H	H	276-7	53,87	3,55	4,49	22,72
						54,02	3,54	4,32	22,68
	8	3,4-diCl	H	Na	296-7	50,32	3,02	4,19	21,22
30						45,25	3,17	4,05	21,40
	9	4-F	H	H	260-1	64,36	4,63	5,36	7,27
						63,89	4,59	5,53	7,07
	10	4-F	H	Na	>300	59,36	3,92	4,95	6,71
						58,83	3,88	5,03	4,95
35	11	3-Cl	H	H	254-5	60,55	4,36	5,04	12,77
						60,03	4,31	5,05	13,63

TABEL I (fortsat)

5	Forbin- delse					Grundstofanalyse (beregnete værdier øverst, fundne vær- dier nederst)			
		nr.	X	Y	R	Smp.	C	H	N
10	12	3-Cl	H	Na	>300	56,10	3,70	4,67	11,83
						53,57	3,75	4,46	11,45
	13	4-CH ₃ ,3-Cl	H	H	247-51	61,75	4,84	4,80	12,16
						61,61	4,88	5,27	12,24
15	14	4-CH ₃ ,3-Cl	H	Na	>300	54,29	4,56	4,22	10,66
						54,88	4,23	4,39	11,05
	15	4-OCH ₃	H	H	219-21	65,92	5,53	5,13	-
						65,52	5,39	5,18	-
20	16	4-OCH ₃	H	Na	295-8	-	-	-	-
	17	4-CF ₃	H	H	230-2	57,88	3,89	4,50	18,31
						58,31	3,93	4,66	18,04
	18	4-CF ₃	H	Na	>300	-	-	-	-
25	19	4-Br	H	H	244-6	52,19	3,76	4,35	24,81
						52,67	3,85	4,60	24,84
	20	4-Br	H	Na	>300	-	-	-	-
	21	4-Cl naph- thyl	H	H	264-6	65,96	4,31	4,27	10,82
30						65,68	4,27	4,41	11,03
	22	4-Cl naph- thyl	H	Na	>300	-	-	-	-
	23	4-Cl	Br	H	243-6	47,14	3,11	3,93	-
						47,65	3,13	4,29	-
	24	4-Cl	Br	Na	>220	-	-	-	-
	25	4-Br	Br	H	248-50	41,92	2,77	3,49	39,85
						42,06	2,72	3,91	40,33
	26	4-Br	Br	Na	290	-	-	-	-

TABEL I (fortsat)

5	Forbin- delse	X	Y	R	Smp.	Grundstofanalyse (beregnete værdier øverst, fundne vær- dier nederst)			
						C	H	N	X
10	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
15									
20	28	4-Cl	H	H	271-73	59,21 59,17	3,82 3,76	5,31 5,71	13,45 13,49

Eksempel 1

25 Fremstilling af N-(4-chlorphenyl)-5-carboxy-4,6-dimethylpyrid-2-on
 (forbindelse 1, tabel I)

(a) 4-chloranilin (48,4 g), p-toluensulfonsyre (4,7 g) og ethylisodehydracetat (65 g) suspenderes i cumen (260 ml). Reaktionsblandingen bringes til tilbagesvaling, og vand opsamles i en Dean-Stark fælde.

30 Efter 18 timers forløb afkøles reaktionsblandingen og vaskes med fortynnet saltsyre til fjernelse af overskydende 4-chloranilin. Cumen fjernes dernæst i vakuum, hvorved den rå 5-carbethoxy-N-(4-chlorphenyl)-4,6-dimethylpyrid-2-on efterlades som en mørkebrun olie.

(b) Den under (a) ovenfor fremstillede rå ester suspenderes i en opløsning fremstillet ved blanding af methanol (500 ml), vand (500 ml)

35 og 50% vandig natriumhydroxid (50 g). Suspensionen tilbagesvales i 6 timer. Opløsningsmidlet fjernes dernæst i vakuum og erstattes med vand (1000 ml). Uopløseligt materiale frafiltreres og bortkastes. Det klare,

vandige lag gøres dernæst surt med saltsyre, og det resulterende bundfald frafiltreres og tørres til frembringelse (efter omkrystallisation fra acetone) af 55 g produkt, N-(4-chlorphenyl)-4,6-dimethylpyrid-2-on-5-carboxylsyre, med et smeltepunkt på 258-9⁰ (dek.).

5

Eksempel 2

Fremstilling af N-(4-bromphenyl)-5-carboxy-4,6-dimethylpyrid-2-on
(forbindelse 19, tabel I)

10 Ethyldehydracetat (20 g, 0,102 mol) og 4-bromanilin (19,3 g, 0,112 mol) opløses i 50% vandig eddikesyre (100 ml). Blandingen tilbagesvales i 12 timer, opløsningsmidlet fjernes, og den rå ester isoleres som en brunlig olie.

Den ovenfor isolerede rå ester opvarmes i 6 timer med 300 g 5% NaOH i 1:1 methanol/vand. Blandingen afkøles, fortyndes med vand (100 ml) og 15 filtreres til fjernelse af uopløseligt materiale. En del af methanolen fjernes i vakuum, og en yderligere portion vand tilsættes. Den klare basiske opløsning gøres så sur, og det resulterende bundfald frafiltreres og tørres. Omkrystallisation fra acetonitril giver ren N-(4-bromphenyl)-5-carboxy-4,6-dimethylpyrid-2-on (5,3 g, 16,1% udbytte) med et 20 smeltepunkt på 244-6⁰ (dek.).

Eksempel 3

Fremstilling af N-(4-bromphenyl)-3-brom-5-carboxy-4,6-dimethylpyrid-2-on
(forbindelse 25, tabel I)

25 Natrium N-(4-bromphenyl)-4,6-dimethylpyrid-2-on-5-carboxylat (285 g 0,00828 mol) opløses i tør methanol (50 ml). Brom (1,59 g, 0,00994 mol, 1,2 ækvivalenter) opløses i methanol (50 ml) og sættes langsomt dråbevis til den kraftigt omrørte saltopløsning i løbet af et tidsrum på 15 - 20 minutter. Opløsningsmidlet fjernes dernæst, og remanensen tages op i 30 fortyndet base.

Efter frafiltrering af det uopløselige materiale gøres den klare basiske vandige opløsning sur med saltsyre. Det resulterende bundfald frafiltreres og tørres og omkrystalliseres fra acetonitril til frembringelse af N-(4-bromphenyl)-3-brom-5-carboxy-4,6-dimethylpyrid-2-on 35 (2,25 g, 67,8%) med et smeltepunkt på 248-250⁰.

Eksempel 4Fremstilling af N-(4-chlorphenyl)-5-carboxy-6-methylpyrid-2-on
(forbindelse 28, tabel I)

(a) Ethyl- β -anilinocrotonat (23,9 g) opløses i tør benzen (200 ml) og anbringes i en kolbe under nitrogenatmosfære. Acryloylchlorid (10 g) opløses i yderligere tør benzen (200 ml) og tilsættes dråbevis via en sidearm-tilsætningstragt i løbet af 1 1/2 time. Reaktionsblandingen henstår ved ca. 25° i 1 time og hældes derefter i vand og ekstraheres med methylenchlorid. Afdampning af opløsningsmidlet giver rå 5-carbethoxy-N-(4-chlorphenyl)-6-methyl-3,4-dihydropyrid-2-on (23,3 g) med et smeltepunkt på 124-6° (fra hexan/ether).

(b) Den under (a) ovenfor fremstillede ester (15 g) opløses i chlorbenzen (500 ml). 2,3-dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzoquinon (DDQ) (23,2 g) tilsættes, og blandingen tilbagesvales i 3 timer. Reaktionsblandingen afkøles dernæst, filtreres og fortyndes med et lige så stort volumen methylenchlorid og vaskes udtømmende med fortyndet vandig natriumbicarbonat. Opløsningsmidlet fjernes i vakuum, og råproduktremanensen omkrystalliseres fra hexan-ether til frembringelse af ren 5-carbethoxy-N-(4-chlorphenyl)-6-methylpyrid-2-on (8,3 g) med et smeltepunkt på 53-4°.

(c) Den under (b) ovenfor fremstillede pyridon (7,0 g) suspenderes i 5% vandig natriumhydroxid (200 ml). Blandingen opvarmes på dampbad i 1 time, afkøles og gøres sur med vandig saltsyre til frembringelse af N-(4-chlorphenyl)-5-carboxy-6-methylpyrid-2-on (4,0 g), som omkrystalliseret fra acetonitril har et smeltepunkt på 271-3° med dekomponering.

Forbindelserne med formel I er særligt egnede som kemiske gametocider ved cerealieafgrøder, såsom hvede, byg, majs, ris, durra, hirse, havresorter, rug og lignende. Anvendt som kemiske gametocider inducerer forbindelserne effektivt en høj grad af sterilitet i de behandlede planter uden at forårsage vækstinhibering af betydning hos de behandlede planter. Forbindelserne med formel I frembringer også andre plantevækstregulerende reaktioner, såsom f.eks. inhibering af frødannelse hos uønskede monocotarter til regulering af ukrudtsgræs, regulering af blomstring, regulering af frugtsætning og inhibering af frødannelse i ikke-cerealiearter, regulering af modning og andre beslægtede vækstregulerende reaktioner.

Forbindelserne med formel I tilføres, når de anvendes som plantevækstregulerende midler, i enhver mængde, som vil være tilstrækkelig til

at bevirke den ønskede planterekation uden at forårsage nogen uønsket eller phytotoxisk reaktion. F.eks. tilføres forbindelserne, når de anvendes som kemiske gametocider, almindeligvis planterne, som skal behandles i en mængde på ca. 0,035 til ca. 22,4 kg/ha, og fortrinsvis ca. 0,14 til ca. 11,2 kg/ha. Mængden, der tilføres vil variere i afhængighed af plantearterne, som behandles, forbindelsen, der anvendes til behandlingen og lignende faktorer.

En foretrukket metode til tilførsel af en forbindelse med formel I som plantevækstregulerende middel er ved bladtilførsel. Når denne metode benyttes, frembringes gametocid aktivitet mest effektivt, når forbindelser tilføres forud for meiose og fortrinsvis efter blomsterinitiering. Forbindelserne med formel I kan også tilføres i form af en frøbehandling ved udblødning af frøene i et flydende præparat indeholdende den aktive forbindelse eller ved overtrækning af frøene med forbindelsen. Ved frøbehandlingstilførsel vil forbindelserne sædvanligvis blive tilført i en mængde på ca. 1/4 til ca. 10 kg pr. 112 kg frø. Forbindelserne kan også tilføres jorden eller ved risafgrøder vandoverfladen.

Forbindelserne med formel I kan anvendes som plantevækstregulatorer enten enkeltvis eller i blanding. De kan f.eks. anvendes i kombination med andre plantevækstregulatorer, såsom auxiner, gibberelliner, morphactiner, ethylen-afgivende midler, såsom ethephon, pyridoner, cytokininer, maleinsyrehydrazid, ravsyre-2,2-dimethylhydrazid, cholin og dets salte, (2-chlorethyl)-trimethylammoniumchlorid, triiodobenzoesyre, tributyl-2,4-dichlorbenzylphosphoniumchlorid, polymere N-vinyl-2-oxazolidinoner, tri(dimethylaminoethyl)-phosphat og dets salte og N-dimethylamino-1,2,3,6-tetrahydrophthalamidsyre og dens salte, 2,3-dichlorisomørsyre og dens salte og 3-(4-chlorphenyl)-6-methoxy-s-triazin-2,4-(1H,3H)-dion. Under visse betingelser kan forbindelserne med formel I med fordel anvendes sammen med andre jordbrugskemikalier, såsom herbicider, fungicider, insekticider og plantebaktericider.

En forbindelse med formel I kan tilføres vækstmediet eller planterne, som skal behandles, enten i sig selv eller som det almindeligvis sker, som komponent i et vækstregulerende præparat eller sammensætning, som også omfatter en agronomisk acceptabel bærer. Med "agronomisk acceptabel bærer" menes enhver substans, som kan anvendes til opløsning, dispergering eller spredning af en forbindelse i præparatet uden at svække effektiviteten af forbindelsen, og som i sig selv ikke har nogen skadelig virkning af betydning på jorden, apparaturet, afgrøderne eller det

agronomiske milieu. Også blandinger af forbindelser med formel I kan anvendes i en hvilken som helst af disse sammensætninger. Præparaterne kan være af enten fast eller flydende sammensætning, eller de kan være opløsninger. F.eks. kan forbindelserne formuleres som befugtelige pulvere, emulgerbare koncenter, puddere, granulater, aerosoler eller letflydende emulsionskoncenter. I sådanne sammensætninger strækkes forbindelserne med en flydende eller fast bærer, og om ønsket inkorporeres passende overfladeaktive midler.

Detaljer vedrørende egnede sammensætninger og andre oplysninger, som er relevante for den foreliggende opfindelse, kan findes i dansk patentansøgning nr. 1060/78, som svarer til U.S.A. patentansøgning nr. 776.394, der er indleveret den 10. marts 1977.

Forbindelserne med formel I kan tilføres som sprøjtemidler ved almindeligt anvendte metoder, såsom i form af konventionelle hydrauliske sprøjtemidler, forstøvede sprøjtemidler og puddere. Ved lav-volumen tilførsler anvendes sædvanligvis en opløsning af forbindelsen. Fortyndingen og tilførselsvolumenet vil sædvanligvis afhænge af sådanne faktorer som typen af udstyr, der anvendes, tilførselsmåden, arealet, som skal behandles, og typen og udviklingsstadiet af afgrøden, som skal behandles.

De i tabel II nedenfor anførte data viser gametocid aktivitet af typiske forbindelser med formel I. Disse data opnåedes ved hjælp af følgende fremgangsmåde.

En stakvarietet (Fielder) og en stakfri varietet (Mayo-64) af vårhvede plantedes i en mængde på 6-8 frø pr. 15,24 cm potte indeholdende et sterilt medium af 3 vægtdele jord og 1 vægtdele humus. Planterne dyrkes under kortdagsbetingelser (9 timer) i de første 4 uger for at opnå god vegetativ vækst før blomsterinitiering. Planterne flyttes derefter til langdagsbetingelser (16 timer), som frembringes ved hjælp af højintensitetslyskilder i væksthuset. Planterne gødes 2, 4 og 8 uger efter plantning med en vandopløselig gødning (N 16%, P 25%, K 16%) i en mængde på 1 teskefuld (ca. 5 ml) pr. 3,8 liter vand og sprøjtes hyppigt med det under varemærket "Isotox" solgte insekticid til bladlusbekæmpelse og pudres med svovl til meldugbekæmpelse.

Forbindelserne, som skal undersøges, tilføres bladvæksten på de med stakke forsynede hunkønsplanter, når disse planter når flagblads-emergensstadiet (stadium 8 på Feekes' skala). Alle forbindelser tilføres i et bærervolumen på 468 l/ha indeholdende et overfladeaktivt middel, såsom "Triton X-100" i en mængde på 30 g/100 l.

Efter aksemergens men før anthesis indesluttet 4-6 aks pr. potte i en pose for at forhindre udkrydsning. Ved de første tegn på blomsteråbning, krydsbestøves to aks pr. potte med den stakfri hankønsstamvækst under anvendelse af tilnærmelsesmetoden. Så snart frøene bliver tydeligt synlige, måles akslængden, og frøene pr. småaks tælles i såvel indesluttet som krydsede aks. Hankønssterilitet kan så beregnes som procentvis inhibering af frøsætning i indesluttet aks på behandlede planter. Efter fuld udvikling kan frøene fra krydsede aks udplantes til bestemmelse af hybridiseringsprocent.

Procent sterilitet beregnes ud fra følgende formel:

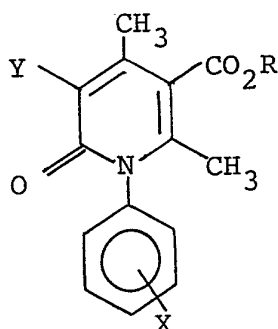
$$\% \text{ sterilitet} = \frac{S_c - S_t}{S_c} \times 100$$

S_c = frø/småaks i indesluttet aks på kontrolplanter.

S_t = frø/småaks i indesluttet aks på behandlede planter.

I tabel II opsummerer typiske resultater opnået ved undersøgelse af forbindelser med formel I. En "-" betyder, at der ikke blev foretaget nogen undersøgelse ved den angivne mængde.

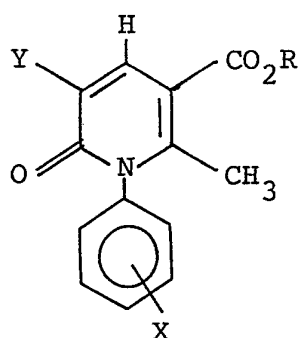
Tabel II



TABEL II (fortsat)

5	X	Mængde (1b/A)*		% sterilitet						
		Y	R	8	4	2	1	1/2	1/4	1/8
	4-Cl	H	H	100	100	100	96	-	-	-
	4-Cl	H	Na	100	100	100	100	92	52	-
10	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
15	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	-	-	-	-
20	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	-	-
25	4-Br	H	H	100	100	100	-	-	-	-
	4-Br	H	Na	100	100	100	100	100	100	100
	4-Cl naphthyl	H	H	2	-	-	-	-	-	-
	4-Cl naphthyl	H	Na	14	4	0	0	-	-	-
30	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

TABEL II (fortsat)



Mængde
(lb/A)*

% sterilitet

15	X	Y	R	8	4	2	1	1/2	1/4	1/8
	4-Cl	H	H	100	88	49	19	-	-	-
	4-Cl	H	Na	100	100	90	39	-	-	-

20 *) 1 lb/A = 1,12 kg/ha.

Sammenligningsforsøg

Under anvendelse af samme procedure som beskrevet i forbindelse med tabel II afprøvedes forbindelsen ifølge eksempel 30 i US patentskrift
 25 nr. 3.761.240, det vil sige natriumsaltet af 1-(4-chlorphenyl)-3-carboxy-4,6-dimethylpyrid-2-on, på en typisk kornplante, nemlig hvede med følgende resultater:

TABEL III

30

Dosis (kg/ha)	% hankøns- sterilitet	% akslængde- inhibering ¹
35 0,145	90	33
0,29	100	37
0,58	100	27
1,16	100	40

$$1. \quad \% \text{ akslængdeinhibering} = \frac{H_c - H_t}{H_c} \times 100$$

hvor H_c = akslængde hos kontrolplanter,
og H_t = akslængde hos behandlede planter.

10 Som det fremgår af disse resultater sker der en vidtgående akslængdeinhibering. Ved tilsvarende afprøvning af forbindelser ifølge opfindelsen fås følgende resultater (tallene i parentes er de tilsvarende resultater fra tabel III):

15 TABEL IV

Forbindelse nr. ifølge opfindelsen	Dosis (kg/ha)	% hankøns- sterilitet	% akslængde- inhibering
2	0,58	92 (100)	3 (27)
20	1,16	100 (100)	0 (40)
20	0,145	90 (90)	3 (33)
	0,29	99 (100)	5 (37)
	0,58	100 (100)	10 (27)

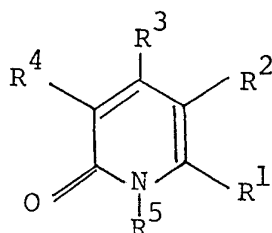
25 Som det fremgår af disse resultater giver forbindelserne ifølge opfindelsen god hankønssterilitet og så godt som ingen akslængdeinhibering.

PATENTKRAV

30

1. Plantevækstregulerende 2-pyridoner, navnlig til fremkaldelse af hankønssterilitet i planter af kornsorter, KENDETEGNET ved, AT de har den almene formel

35



40

hvor

R^1 betegner (C_{1-4}) alkyl,

R^2 betegner carboxy (eller et agronomisk acceptabelt salt deraf)

5 eller carb(C_{1-4})alkoxy,

R^3 betegner hydrogen eller (C_{1-4}) alkyl,

R^4 betegner hydrogen, (C_{1-4}) alkyl eller halogen, og

10 R^5 betegner phenyl substitueret med 1 eller 2 ens eller forskellige substituenter udvalgt blandt halogen, (C_{1-4}) alkyl, (C_{1-4}) alkoxy og tri-fluormethyl, eller naphthyl substitueret med op til to ens eller forskellige halogenatomer.

2. Forbindelse ifølge krav 1 KENDETEGNET ved, AT

R^5 betegner phenyl substitueret med 1 eller 2 halogenatomer.

15

3. Forbindelse ifølge krav 2 KENDETEGNET ved, AT

R^1 betegner methyl,

R^2 betegner carboxy eller et alkalimetalsalt deraf,

R^3 betegner hydrogen eller methyl,

20 R^4 betegner hydrogen, og

R^5 betegner phenyl substitueret med chlor eller brom.

4. Forbindelse ifølge krav 3 KENDETEGNET ved, AT

R^5 betegner 4-bromphenyl.

25

5. Fremgangsmåde til regulering af plantevækst i en kornplante KENDETEGNET ved, AT man tilfører den voksende plante, plantefrøene eller plantelokaliteten en effektiv mængde af en forbindelse ifølge et hvilket som helst af kravene 1-4.

30

6. Fremgangsmåde ifølge krav 5 KENDETEGNET ved, AT forbindelsen tilføres den voksende plante forud for meiose og i en mængde, der er effektiv til at fremkalde hankønssterilitet i planten.

35