



(11) FREMLÆGGELSESSKRIFT 142314

DANMARK



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

C 07 C 119/14
(51) Int. Cl.³ C 07 D 213/53 A 01 N 35/10
C 07 D 215/24 A 01 N 43/40

(21) Ansøgning nr. 582/72 (22) Indleveret den 9. feb. 1972

(24) Løbedag 9. feb. 1972

(44) Ansøgningen fremlagt og
fremlæggelseesskriftet offentliggjort den 13. okt. 1980

(30) Prioritet begæret fra den

9. feb. 1971, 5389/71, JP
9. feb. 1971, 5390/71, JP
9. feb. 1971, 5393/71, JP
31. mar. 1971, 19410/71, JP

(71) SHIONOGI & CO. LTD., 12, 3-chome, Dosho-machi, Higashi-ku, Osaka, JP.

(72) Opfinder: Hideo Kano, 1-17-5, Mizuno, Ibaraki-shi, Osaka Pref., JP:
Masaru Ogata, 1871-1, Akatsukayama, Sumiyoshi-cho, Higashinada-ku, Kobe-
shi, Hyogo Pref., JP: Hisajiro Yukinaga, 2-4-41, Kusatsu, Kusatsu-
shi, Shiga Pref., JP.

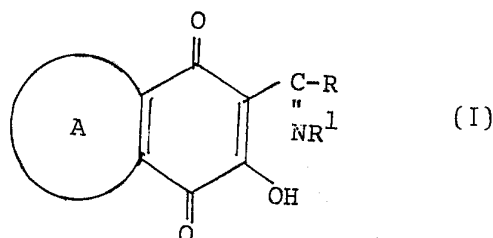
(74) Fuldmægtig under sagens behandling:

Th. Ostenfeld Patentbureau A/S.

(54) Plantevækstregulerende, navnlig plantevækstfremmende quinonderivater.

Den foreliggende opfindelse angår hidtil ukendte plantevækst-
regulerende, navnlig plantevækstfremmende quinonderivater.

De omhandlede quinonderivater er ejendommelige ved, at de har den
almene formel:



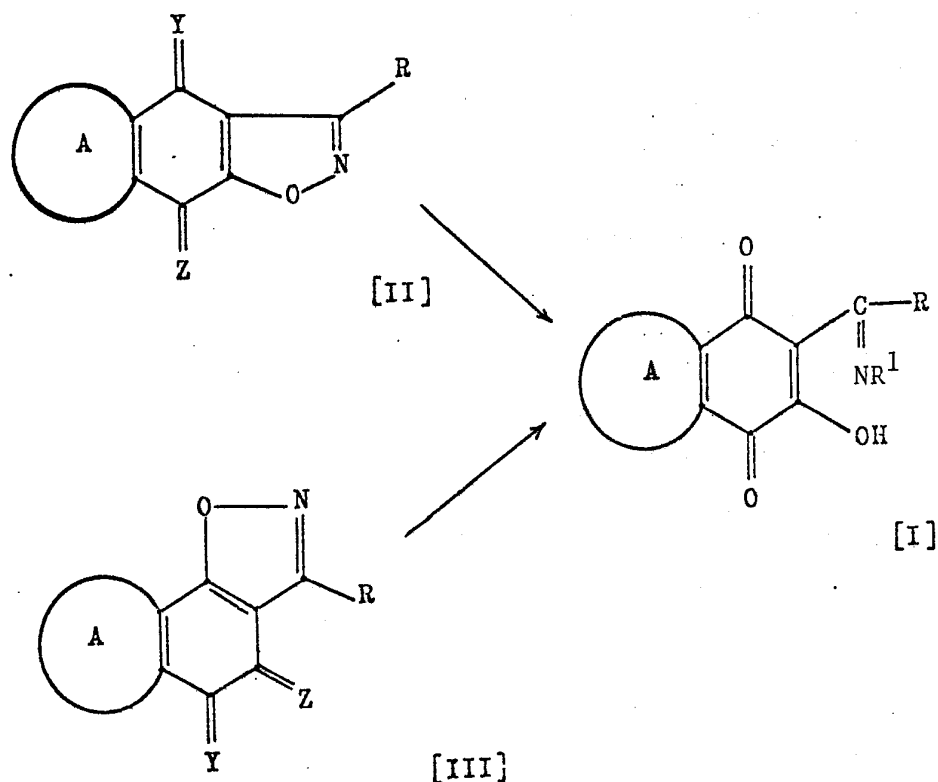
hvor R betegner (C_{1-5}) alkyl, pyridyl eller phenyl, der eventuelt er substitueret med 1-3 substituenten i form af (C_{1-5}) alkyl, (C_{1-4}) alkoxy eller halogen, R^1 betegner hydrogen eller (C_{1-5}) alkyl, A er en tilkondenseret benzenring eller pyridinring, og hvor A som tilkondenseret benzenring kan være substitueret med 1-3 substituenten i form af (C_{1-5}) alkyl eller (C_{1-4}) alkoxy.

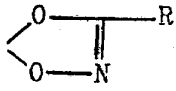
Disse forbindelser har uventet vist sig at besidde plantevækstregulerende, navnlig plantevækstfremmende aktivitet. Den plantevækstregulerende aktivitet er generel og omfatter foruden vækststimulering herbicid og algicid aktivitet. En særlig vigtig plantevækstregulerende virkning af de omhandlede forbindelser består i, at de udviser partenokarpi-stimulerende aktivitet.

En særlig foretrukken forbindelse ifølge opfindelsen er 2-benzimidoyl-3-hydroxy-1,4-naphthoquinon. Denne forbindelse udmærker sig ved en særlig høj grad af partenokarpi-stimulerende aktivitet.

Fra beskrivelserne til de tyske fremlæggelsesskrifter nr. 1.104.756 og nr. 1.112.340 samt beskrivelsen til dansk patentansøgning nr. 666/71 er det kendt, at visse quinon-derivater udviser herbicid og algaicid aktivitet, men ikke at de udviser plantevækststimulerende aktivitet. Det er derfor uventet, at de hidtil ukendte forbindelser ifølge den foreliggende opfindelse udviser de anførte aktiviteter.

Fremstillingen af de omhandlede forbindelser (I) kan ske enten ved lysbestråling eller ved katalytisk reduktion af udgangsforbindelser II og III som belyst ved følgende reaktionsskema:



hvor Y og Z hver for sig er et oxygenatom eller gruppen  og R, R¹ og A hver for sig har den ovenfor angivne betydning.

1. Lysbestråling

Lysbestrålingen af udgangsstofferne [II] eller [III] udføres i nærværelse af en hydrogen-donor. Til fremstilling af N-usubstituerede imidoylprodukter bruges en hydrogen-donor, som f.eks. vand, en alkohol (f.eks. methanol, ethanol, propanol eller cyclohexanol). Mange andre stoffer (f.eks. trialkylaminer) kan også benyttes til dette formål, såfremt de afgiver hydrogenatomer til udvirkning af den reducerende spaltning af isoxazolringen af udgangsstofferne [II] eller [III] under lysbestrålingen. Hvis det tilstræbes at fremstille N-alkylerede imidoylprodukter, kan en primær eller sekundær alkylamin (f.eks. methylamin, ethylamin, propylamin, dimethylamin, diethylamin, dipropylamin) benyttes som hydrogen-donerende middel. I hvert fald må mængden af hydrogen-donor, der skal benyttes, være tilstrækkelig til at yde hydrogen til den tilsigtede reducerende spaltning, men et overskud af hydrogen-donor forårsager ikke en uønsket effekt på reaktionen.

Skønt den flydende hydrogen-donor, såfremt den bruges i overskud, også kan tjene som reaktionsopløsningsmiddel, kan der foruden hydrogen-donoren bruges et inaktivt opløsningsmiddel, som f.eks. benzen, toluen, ether, tetrahydrofuran, dioxan, ethylacetat eller lignende.

Det kan bemærkes, at reaktionen kan foretages i dampfase ved en konventionel teknik for dampfasereaktioner.

Det benyttede lys er ikke begrænset til et specifikt bølgelængde-område, men det mest effektive område er fra omkring 1800 Å til omkring 4000 Å. Såfremt det ønskes, kan passende filtre bruges til at bortskære lys af ugunstige bølgelængder. Som lyskilde kan f.eks. benyttes en højtryksskviksølvslampe, en lavtryksskviksølvslampe, en sterilisationslampe (en slags lavtryksskviksølvslampe), en xenonbuelampe eller lignende. Sollys kan også anvendes.

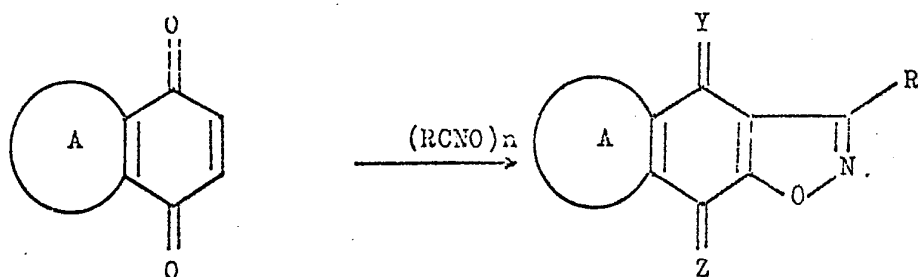
Kontrol af reaktionstemperaturen er ikke væsentlig, men det foretrækkes i almindelighed at udføre reaktionen i et temperaturområde fra omkring 0°C til omkring 80°C. Der vil i reaktionerne ved en højere temperatur være en tendens til en forøgelse af uønskede biprodukter. Eftersom uønskede sidereaktioner også fremkaldes af oxygen, anbefales det i almindelighed at udføre reaktionen i en inaktiv atmosfære, som f.eks. nitrogen, argon eller lignende. Sædvanligvis kan reaktionen fuldendes inden for en periode af 1 til 20 timer, men det afhænger af reaktionstemperaturen, lyskilden og andre betingelser.

2. Katalytisk reduktion

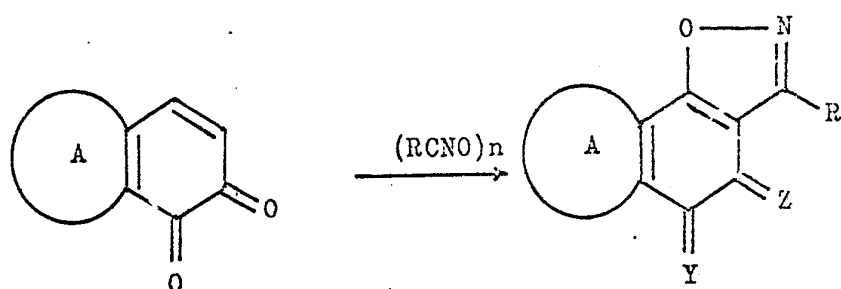
Ved den katalytiske reduktionsmetode kan kun fremstilles N-usubstituerede imidoylforbindelser. Den katalytiske reduktion kan udføres på konventionel måde. I almindelighed udføres den i et temperaturområde fra omkring 0°C til omkring 100°C under ordinært (atmosfære) tryk, indtil en tilnærmet teoretisk mængde hydrogen er optaget. Til denne reduktion kan der anvendes enhver af de konventionelle katalysatorer til katalytisk reduktion. De indbefatter f.eks. palladium, platin, nikkel, kobalt, jern og kobberkatalysatorer, som kan bruges i form af kolloider, oxider, Raney katalysatorer og lignende med eller uden bærestof. Reaktionsopløsningsmidlet kan udvælges blandt f.eks. vand, methanol, ethanol, ethylenglycol, eddikesyre, ethylacetat, ether, tetrahydrofuran, dioxan, benzen og cyclohexan, afhængig af opløseligheden af udgangsstofferne såvel som egenskaberne af den anvendte katalysator.

Udgangsstofferne [II] eller [III] kan fremstilles f.eks. ved at kondensere quinonderivater med nitriloxid i henhold til metoderne beskrevet i Gazz. Chim. Ital., 80, 140 (1950), Gazz. Chim. Ital. 98, 891 (1968) og Gazz. Chim. Ital. 99, 565 (1969), som illustreret nedenfor.

(A) Fremstilling af forbindelser af 1,4-quinontypen:



(B) Fremstilling af forbindelser af 1,2-quinontypen:



hvor R, A, Y og Z hver har den samme betydning som angivet ovenfor og n er et helt tal fra 1 til 3.

Til fremstilling af plantevækstregulerende præparater kan en effektiv mængde af quinonderivatet (I) kombineres med passende landbrugsmæssige bærestoffer og andre bestanddele, hvorved præparatet tilpasses anvendelsen til forskellige former for regulering af plantevækst.

Det er blevet bekræftet, at quinonderivaterne har plantevækststimulerende virkning ved de opretstående vækstprøver på Avena koleoptiler, i hvilke de viste en tilsyneladende vækststimulering ved koncentrationer fra omkring 0,1 $\mu\text{g/ml}$ til omkring 10 $\mu\text{g/ml}$. Således viste de auxinaktivitet ved koncentrationer i dette område.

Quinonderivater (I) undersøgtes endvidere ved Avena-væksttest på en ren linie "Victory nr. 1" af Avena Sativa L.

Frø af Avena, hvorfra avnerne var fjernet, neddyppedes i vand i 3 timer, hvorefter frøene dyrkedes på havsand ved 25°C i 24 timer under bestråling med svagt rødt lys og dernæst på havsand ved 25°C i 48 timer i mørke. Koleoptilerne (25-30 mm) blev afskåret 3 mm fra blad-apex til opnåelse af emner af kotyledem. Emnerne bragtes til at flyde på en vandig opløsning af magnesiumsulfat (1 dpm) i 1 time og underkastedes testen. Ti koleoptil-emner bragtes til at flyde på en vandig opløsning (1 ml) indeholdende en forudbestemt mængde testforbindelse, som anbragtes i et reagensglas og dyrkedes ved 25°C i mørke. Efter 20 timer målttes længden af koleoptil-prøverne og middelværdien beregnedes. Som kontrol anvendtes 1 ml destilleret vand. Resultaterne fremgår af tabel I nedenfor.

Tabel I

Test-forb.	Koncentration (dpm)	Længde (mm)	Forhold
A	Kontrol*	4,38	100,0
	0,01	4,52	103,2
	0,1	4,71	107,3
	1	4,61	105,3
	(1AA)**	4,31	98,4
	1	5,05	115,3
B	Kontrol	4,42	100,0
	0,01	4,61	104,3
	0,1	4,75	107,5
	1	4,75	107,5
	(1AA)	4,67	105,7
	1	5,18	117,2
C	Kontrol	4,41	100,0
	0,01	4,40	99,8
	0,1	4,38	99,3
	1	4,52	102,5
	(1AA)	4,65	105,4
	1	4,95	112,2

* kontrol = vand

** IAA = β -Indoleddikesyre (reference-forbindelse)

A = 2-(4-chlorbenzimidoyl)-3-hydroxy-1,4-naphthoquinon

B = 2-(4-methylbenzimidoyl)-3-hydroxy-1,4-naphthoquinon

C = 2-acetimidoyl-3-hydroxy-1,4-naphthoquinon

Desuden viser quinonderivaterne (I) herbicid eller algicid aktivitet overfor forskellige ukrudter og alger indbefattende fx. *Monochoria vaginalis*, *Rotala indica*, *Vandellia augustifolia*, *Cyperus difformis*, *Spirogyra arcla* og *Oedogonium* sp., ved påføring i mængder på omkring 10 g pr. ar til omkring 80 g pr. ar, men er inaktive over for græsplanter selv ved samme eller lidt højere mængde. De kan derfor benyttes i denne mængde som selektivt herbicid eller algicid.

Skønt quinonderivaterne (I) har de ovennævnte vækstregulerende aktiviteter som et plantehormon, er det vigtigste og karakteristiske træk, at de viser partenokarpi-stimulerende aktivitet.

Som det er bekendt, er partenokarpi-stimulerende reagenser vigtige ved frugtdyrkning i drivhus. Det er blevet opdaget, at quinonderivaterne [I] viser udmærkede partenokarpi-stimulerende aktivitet over for forskellige frugter, som f.eks. tomat, ægplante, agurk, melon, vandmelon og lignende. For at illustrere den partenokarpi-stimulerende effekt vises forsøgsresultaterne med tomat i den følgende tabel II.

Tabel II

Partenokarpi-stimulerende virkninger for nogle typiske quinonderivater (I)

Forsøgsforbindelse	Forsøgs-varietet af tomat	Koncentration (µg/ml)	Antal behandlede blomster	Antal udviklede frugter	Procent partenokarpi
2-benzimidoyl-3-hydroxy-1,4-naphthoquinon	"Miniature"	50	43	10	23,3
"	"	100	44	20	45,5
"	"	250	32	24	75,0
"	"Fukuju nr. 2"	50	20	8	40,0
"	"	100	24	23	95,8
"	"	250	25	24	96,0
2-(N-methylbenzimidoyl)-3-hydroxy-1,4-naphthoquinon	"Miniature"	100	49	26	53,1
2-(4-methoxybenzimidoyl)-3-hydroxy-1,4-naphthoquinon	"Fukuju nr. 2"	50	18	17	94,4
6-hydroxy-7-benzimidoyl-5,8-dihydroquinolin-5,8-dion*	"	50	12	7	58,3
2-(3-pyridylcarbimidoyl)-3-hydroxy-1,4-naphthoquinon	"	50	10	7	70,0
2-(4-methylbenzimidoyl)-3-hydroxy-1,4-naphthoquinon		0 50 100 250	10 20 20 20	0 2 6 5	0 10,0 30,0 25,0
2-benzimidoyl-3-hydroxy-6,7-dimethoxy-1,4-naphthoquinon		0 50 100 250	10 20 20 20	0 5 5 6	0 25,0 25,0 30,0

* Eller 6-benzimidoyl-7-hydroxy-5,8-dihydroquinolin-5,8-dion

142314

Forsøgsmetoder

(1) Med "Miniature" tomat: Når to eller tre af de første blomsterklaser begyndte at blomstre, fjernedes deres støvdragere, og klaserne dækkedes med papirposer for at hindre bestøvning fra ikke-svækkede blomster. Forsøgsopløsningen tilberedtes ved at opløse forsøgsforbindelsen i en forud bestemt koncentration i vand sammen med 100 μ g/ml af Tween 20. Dagen efter fjernelsen af støvdragerne sprøjtedes forsøgsopløsningen på blomsterklaserne. Antallet af udviklede frugter taltes, efter at frugten var blevet moden, og partenokarpi bekræftedes ud fra den kendsgerning, at frugten ikke havde nogen frø.

(2) Med "Fukuju nr. 2" tomat: Når to eller tre af de første blomsterklaser begyndte at blomstre, fjernedes deres støvdragere og støvfang. Så blev blomsterne gennemvædet med forsøgsopløsningen tilberedt på samme måde som beskrevet ovenfor. Antallet af udviklet frugt taltes, efter at frugten var blevet moden, og partenokarpi bekræftedes ved den kendsgerning, at frugten ikke havde nogen frø.

Af tabellen fremgår det, at de undersøgte forbindelser har udpræget partenokarpi-stimulerende aktivitet. Yderligere er det blevet bekræftet, at de ikke viser nogen fyto-toksicitet overfor forsøgsplanten og at den høstede frugt ikke er ringere end den, der fås ved naturlig bestøvning, hverken i størrelse eller i vægt.

Da de andre quinonderivater ifølge den foreliggende opfindelse (ikke anført i tabellen) også viser lignende biologisk aktivitet, er alle quinonderivaterne [I] yderst nyttige som partenokarpi-stimulerende reagenser.

Plantevækstregulerende sammensætninger indeholdende forbindelserne ifølge den foreliggende opfindelse kan fremstilles i forskellige konventionelle former, som f.eks. aerosoler, opløsninger, emulsioner, emulgerbare koncentreter, befugtelige pulvere, pastaer, pudder, granuler, piller, tabletter eller lignende alt afhængig af den ønskede brug. Sammensætningen kan normalt indeholde fra omkring 0,00001% efter vægt til omkring 90% efter vægt af quinonderivatet [I] som en aktiv bestanddel, idet mængden, der er indeholdt, afhænger af form af sammensætning såvel som den ønskede brug. For at formulere sammensætningen benyttes passende gasser, væske eller faste bærestoffer og andre bestanddele indbefattende overfladeaktive reagenser foruden et eller flere af quinonderivaterne [I] og konventionel teknik for sammenblanding, blanding, knusning, granulering eller tablettering kan frit vælges.

De overfladeaktive reagenser, der benyttes til at fremstille

de omhandlede sammensætninger, kan være vædende, dispergerende eller emulgerende reagenser. De kan f.eks. virke som vædende reagenser for befugtelige pulvere og pudder, som dispergerende reagenser for befugtelige pulvere og suspensioner og som emulgerende reagenser for emulsioner og emulgerbare koncentreter. Overfladeaktive midler kan også forbedre den biologiske aktivitet af de aktive bestanddele.

Passende overfladeaktive reagenser for brug i sammensætningerne indbefatter polyethylenglycolestere med fede syrer, polyethylenglycol-ethere med alkylphenoler eller med langkædede alifatiske alkoholer, polyethylenglycolethere med sorbitan-fedtsyreestere og polyoxyethylen-thioethere. Andre passende overfladeaktive midler indbefatter ammonium-, alkalimetal- eller jordalkalimetalsalte af alkylarylsulfonsyrer, ammonium-, alkalimetal- eller jordalkalimetal-fedtalkoholsulfater, fede syreestere af ammonium-, alkalimetal- eller jordalkalimetalisothionater eller taurater, ammonium-, alkalimetal- eller jordalkalimetalsalte af ligninsulfonsyrer, methyleret eller hydroxyethyleret cellulose, polyvinylalkoholer, alkylsubstituerede polyvinylpyrrolidoner, ammonium-, alkalimetal- eller jordalkalimetalsalte af polymeriserede alkyl-naphthalensulfonsyrer og langkædede kvaternære ammoniumforbindelser.

Eksempler på gasformige bærestoffer indbefatter butan, nitrogen, carbondioxid, freon og andre inaktive gasser. Flydende bærestoffer for den omhandlede sammensætning kan være vand eller passende inaktive organiske opløsningsmidler, som f.eks. alifatiske carbonhydrider (f.eks. pentan, hexan, cyclohexan, petroleumsether, benzin, kerosen), aromatiske carbonhydrider (f.eks. benzen, toluen, xylen), halogenerede carbonhydrider (f.eks. methylenchlorid, chloroform, carbontetrachlorid, trichlorethan), ketoner (f.eks. acetone, methylethylketon), ethere (f.eks. ether, isopropylether, tetrahydrofuran, dioxan), estere (f.eks. ethylacetat, amylacetat) eller alkoholer (f.eks. metnaol, ethanol, butanol). Faste bærestoffer kan f.eks. være mineralske pulvere (f.eks. ler, talk, kaolin, bentonit, diatoméjerd, silicagel), vegetabiliske pulvere (f.eks. sojabønnepulver, hvedepulver) eller andre pulvere brugt konventionelt som landbrugsmæssige faste bærestoffer eller fortyndingsmidler.

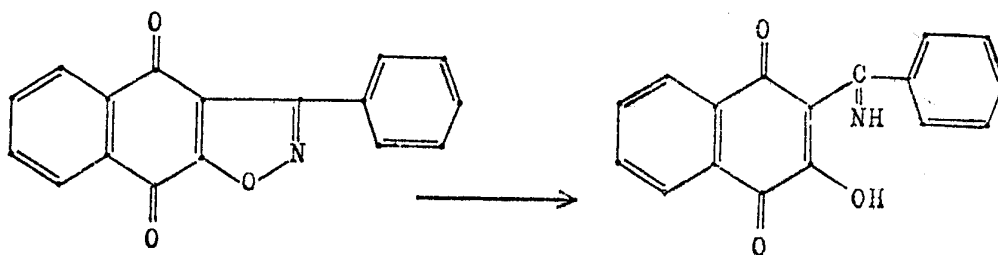
Særligt foretrukne former af den omhandlede sammensætning til brug som et partenokarpi-stimulerende middel kan være opløsninger, emulsioner, emulgerbare koncentreter eller befugtelige pulvere. De kan fortyndes før anvendelsen til en koncentration fra omkring 1 $\mu\text{g/ml}$ til omkring 1.000 $\mu\text{g/ml}$ og påsprøjtes de pågældende planter på blomstringsstadiet. For at sikre en sådan effekt kan det anbefales at

gentage behandlingen to eller tre gange på samme dag eller over to eller tre dage, skønt den fulde virkning sædvanligvis kan opnås ved en enkelt behandling.

Såfremt det ønskes, kan de omhandlede sammensætninger foruden et eller flere af quinonderivaterne [i] indeholde andre planteregulatorer, plantehormoner, germicider, pesticider, insecticider, acaricider, nematocidicer, gødningsmidler eller lignende.

De følgende eksempler belyser fremstillingen af de omhandlede quinonderivater.

Eksempel 1



[A] En opløsning af 500 mg 3-phenyl-4,9-dihydronaphtho[2,3-d]isoxazol-4,9-dion (smeltepunkt 133-135°C) i 400 ml methanol bestråles med lys fra en 35 W lavtryksskvislvslampe ved stuetemperatur (20-30°C) i 3 timer i argonatmosfære. Efter fjernelse af methanol, ekstraheres remanensen med chloroform. Ekstrakten kromatograferes på aluminiumoxid. Den chloroformuopløselige rest opløses i en blanding af chloroform og methanol, og denne opløsning kromatograferes også på aluminiumoxid. Fraktionerne, der indeholder det pågældende stof, sammenblandes, fordampes og remanensen omkrystalliseres fra 70% eddikesyre for at give 2-benzimidoyl-3-hydroxy-1,4-naphthoquinon (315 mg) som blege gule skaller, smeltepunkt: 258-259°C.

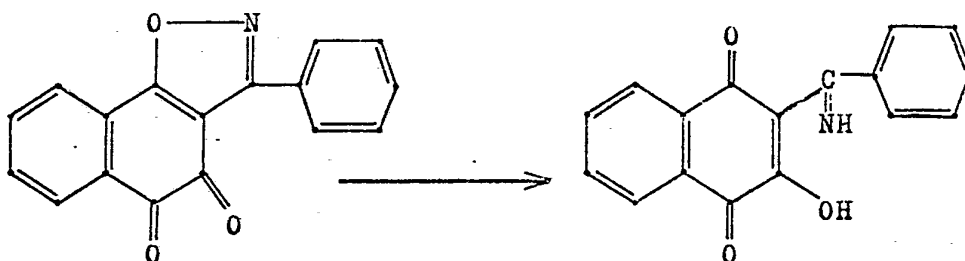
Analyse beregnet for $C_{17}H_{11}O_3N$: C, 73,64; H, 4,00; N, 5,05.

Fundet: C, 73,83; H, 3,73; N, 4,89.

[B] Til en opløsning af 2,0 g 3-phenyl-4,9-dihydronaphtho[2,3-d]isoxazol-4,9-dion (smeltepunkt: 133-135°C) i 200 ml ethanol tilsættes Raney nikkel tilberedt ud fra 50% Raney nikkel legering (3 g). Blandingen underkastes katalytisk reduktion ved stuetemperatur

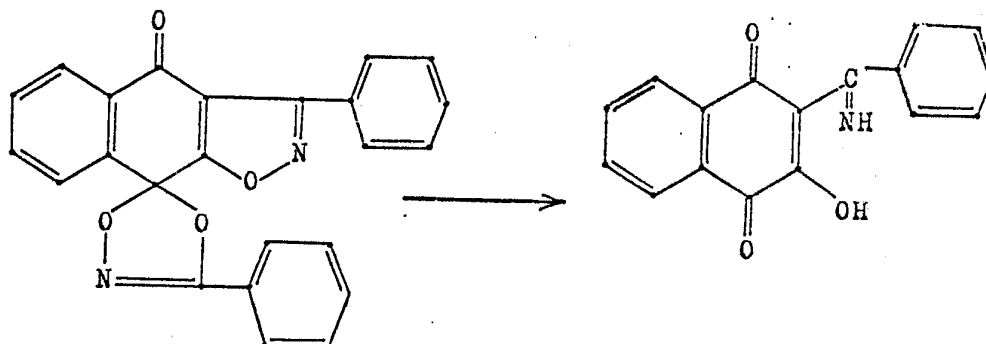
(20-30°C) under atmosfæretryk. Efter afslutning af hydrogenabsorptionen fjernes katalysatoren ved filtrering, og ethanolen fordampes. Resten kromatograferes på aluminiumoxid og elueres med methylenchlorid-methanol (95:5). De udvundne gullige krystaller udvaskes med etherethylacetat og omkrystalliseres fra 80% eddikesyre for at give 2-benzimidoyl-3-hydroxy-1,4-naphthoquinon (1,01 g) som blege, gule skaller, smeltepunkt 258-259°C, som er identisk med produktet fra [A] ovenfor.

Eksempel 2



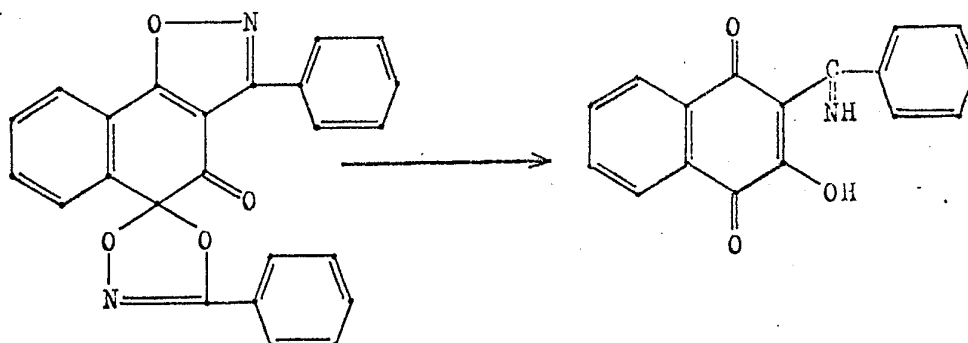
[A] En opløsning af 40 mg 3-phenyl-4,5-dihydronaphtho[2,1-d]isoxazol-4,5-dion i 40 ml methanol bestråles med lys fra en 1 kW højtryk-kviksølvslampe ved stuetemperatur (20-30°C) i ca. 1 time. Efter fjernelse af opløsningsmidlet, kromatograferes resten på aluminiumoxid og elueres med methylenchlorid-methanol (20:1). Eluatet fordampes, og resten udvaskes med isopropylether-ether for at give 2-benzimidoyl-3-hydroxy-1,4-naphthoquinon (23 mg). Omkrystallisering fra eddikesyre giver blege, gule skæl, smeltepunkt 258-259°C, identisk med produktet fra eksempel 1.

[B] Til en suspension af 100 mg 3-phenyl-4,5-dihydronaphtho[2,1-d]-isoxazol-4,5-dion i 20 ml ethylacetat tilsættes 50 mg platinoxid, og blandingen underkastes katalytisk reduktion ved stuetemperatur (20-30°C) under atmosfæretryk i 2 timer. Efter fjernelse af katalysatoren, fordampes ethylacetatet. Resten kromatograferes på aluminiumoxid. Eluering med methylenchlorid giver 25 mg udgangsmateriale. Efter følgende eluering med methylenchlorid-methanol (20:1) fulgt af behandling med isopropylether giver 2-benzimidoyl-3-hydroxy-1,4-naphthoquinon (8 mg). Omkrystallisering fra 80% eddikesyre giver blege, gule skæl, smeltepunkt 258-259°C, identisk med produktet i eksempel 1.

Eksempel 3

[A] En opløsning af 200 mg 3,5'-diphenyl-4,9-dihydronaphtho-[2,3-d]-isoxazol-9-spiro-2'-1',3',4'-dioxazol-4-on i 400 ml methanol bestråles med lys fra en 450W højtryksskvikslampe gennem et pyrexfilter ved stuetemperatur (20-30°C) i 1 time i argonatmosfære. Efter fjernelse af methanolen, kromatograferes resten på aluminiumoxid og elueres med benzen og benzen-methylenchlorid (1:1) for at give et mellemprodukt, 2 mg 3-phenyl-4,9-dihydronaphtho-[2,3-d]isoxazol-4,9-dion. Efterfølgende eluering med methylenchlorid-methanol (20:1) giver 20 mg 2-benzimidoyl-3-hydroxy-1,4-naphthoquinon, identisk med produktet i eksempel 1.

[B] Til en opløsning af 500 mg 3,5'-diphenyl-4,9-dihydronaphtho-[2,3-d]isoxazol-9-spiro-2'-1',3',4'-dioxazol-4-on i 84 ml ethylacetat tilsættes 100 mg platinoxid, og blandingen underkastes katalytisk reduktion ved stuetemperatur (20-30°C) under atmosfæretryk. Efter afslutning af hydrogenabsorptionen fjernes katalysatoren ved filtrering, og ethylacetatet afdampes. Resten kromatograferes på aluminiumoxid og elueres med methylenchlorid-methanol (20:1). Eluatet afdampes, resten vaskes med ethylacetat, og bundfaldet opsamles ved filtrering. OmkrySTALLISERING fra methanol giver 2-benzimidoyl-3-hydroxy-1,4-naphthoquinon (38 mg), som er identisk med produktet i eksempel 1.

Eksempel 4

[A] En opløsning af 500 mg af 3,5'-diphenyl-4,5-dihydronaphtho-
/2,1-d/ isoxazol-5-spiro-2'-1',3',4'-dioxazol-4-on i 150 ml methanol
bestråles med lys fra en højtrykssølvslampe gennem et pyrex-
filter ved stuetemperatur (20-30°C) i 7 timer i argonatmosfære. Op-
arbejdning på lignende måde som beskrevet i eksempel 1 [A] giver
2-benzimidoyl-3-hydroxy-1,4-naphthoquinon (25 mg), identisk med pro-
duktet i eksempel 1.

[B] Til en opløsning af 124 mg af 3,5'-diphenyl-4,5-dihydronaphtho-
/2,1-d/ isoxazol-5-spiro-2'-1',3',4'-dioxazol-4-on i 25 ml ethylacetat
tilsættes 40 mg platinoxid, og blandingen underkastes katalytisk re-
duktion ved stuetemperatur (20-30°C) under atmosfæretryk. Efter af-
slutningen af hydrogenabsorptionen, fjernes katalysatoren ved filtre-
ring, ethylacetatet afdampes, og resten kromatograferes på aluminium-
oxid. Oparbejdning på lignende måde som beskrevet i eksempel 1 [B]
giver 2-benzimidoyl-3-hydroxy-1,4-naphthoquinon (20 mg), identisk
med produktet fra eksempel 1.

Eksemplerne 5-9

Produkterne anført nedenfor kan fremstilles ved i det væsentlige
samme fremgangsmåde som eksempel 1 [A] fra de tilsvarende udgangs-
stoffer.

Eksem- pel nr.	Udgangsstof	Lyskilde (opløs- nings- middel)	Produkt Smeltepunkt
5	3-phenyl-4,9-dihydro- naphtho/2,3-d/ isoxazol- 4,9-dion	Højtrykssølv- slampe (1kW) gennem et pyrex- filter (trimethyl- amin-dioxan)	2-benzimidoyl- 3-hydroxy-1,4- naphthoquinon 258-259°C
6	3-(4-methylphenyl)- 4,9-dihydronaphtho- /2,3-d/ isoxazol-4,9- dion	Lavtrykssølv- slampe (35 W) (methanol)	2-(4-methyl- benzimidoyl)- 3-hydroxy-1,4- naphthoquinon 250-254°C
7	3-methyl-4,9-dihydro- naphtho/2,3-d/ isoxazol- 4,9-dion	Højtrykssølv- slampe (1kW) gennem et pyrex- filter (methanol)	2-acetimidoyl- 3-hydroxy-1,4- naphthoquinon 284°C (dekomponering)

Eksemplerne 5-9 (fortsat)

Eksempel nr.	Udgangsstof	Lyskilde (opløsningsmiddel)	Produkt Smeltepunkt
8	3-(3-pyridyl)-4,9-dihydronaphtho[2,3-d]-isoxazol-4,9-dion	Højtryksskvik-sølvslampe (450 W) gennem et pyrex-filter (methanol)	2-(3-pyridylcarbimidoyl)-3-hydroxy-1,4-naphthoquinon 280-287°C
9	3-phenyl-4,9-dihydroisoxazol[4,5 eller 5,4-g]quinolin-4,9-dion	Højtryksskvik-sølvslampe (450 W) gennem et pyrex-filter (methanol)	6- (eller 7)-benzimidoyl-7- (eller 6-)hydroxy-5,8-dihydroquinolin-5,8-dion* 291-295°C

* Det er ikke blevet bestemt, hvilken af de to strukturelle isomere produktet er.

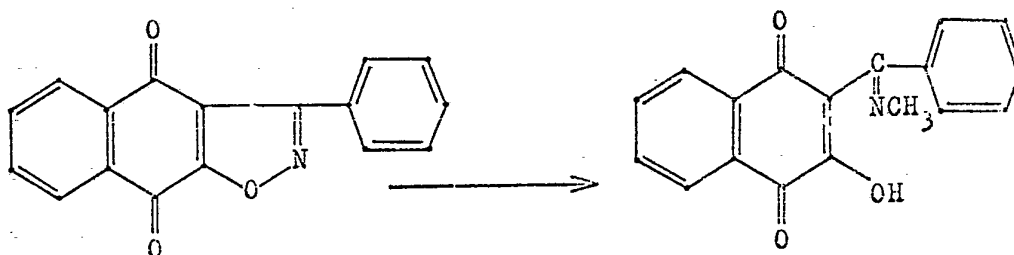
Eksemplerne 10-15

Produkterne anført nedenfor kan fremstilles ved i det væsentlige den samme fremgangsmåde som eksempel 1 [B] fra de tilsvarende udgangsstoffer.

Eksempel nr.	Udgangsstof	Opløsningsmiddel og katalysator	Produkt Smeltepunkt
10	3-(4-methylphenyl)-4,9-dihydronaphtho[2,3-d]-isoxazol-4,9-dion	Ethylacetat Platinoxid	2-(4-methylbenzimidoyl)-3-hydroxy-1,4-naphthoquinon 262°C
11	3-(4-methoxyphenyl)-4,9-dihydronaphtho[2,3-d]isoxazol-4,9-dion	Ethylacetat Platinoxid	2-(4-methoxybenzimidoyl)-3-hydroxy-1,4-naphthoquinon 223-224,5°C

Eksemplerne 10-15 (fortsat)

Eksempel nr.	Udgangsstof	Opløsningsmiddel og katalysator	Produkt Smeltepunkt
12	3-(4-chlorphenyl)-4,9-dihydronaphtho[2,3-d]-isoxazol-4,9-dion	Ethylacetat Platinoxid	2-(4-chlorbenzimidoyl)-3-hydroxy-1,4-naphthoquinon 276-277°C
13	3-(4-chlorphenyl)-6,7-dimethyl-4,9-dihydronaphtho[2,3-d]-isoxazol-4,9-dion	Ethylacetat Platinoxid	2-(4-chlorbenzimidoyl)-3-hydroxy-6,7-dimethyl-1,4-naphthoquinon 298-300°C
14	3-(2,4-dichlorphenyl)-6,7-dimethyl-4,9-dihydronaphtho[2,3-d]-isoxazol-4,9-dion	Ethylacetat Platinoxid	2-(2,4-dichlorbenzimidoyl)-3-hydroxy-6,7-dimethyl-1,4-naphthoquinon 214-219°C
15	3-phenyl-6,7-dimethoxy-4,9-dihydronaphtho[2,3-d]-isoxazol-4,9-dion	Ethylacetat Platinoxid	2-benzimidoyl-3-hydroxy-6,7-dimethoxy-1,4-naphthoquinon 281-282°C (dekomponering)

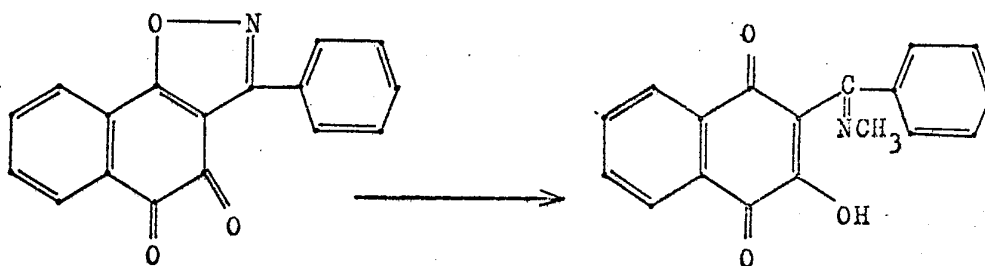
Eksempel 16

En opløsning af 1,0 g 3-phenyl-4,9-dihydronaphtho[2,3-d]isoxazol-4,9-dion i 100 ml 6,6% dimethylamin-dioxanopløsning bestråles med lys fra en 1 kW højtryksskviksølvslampe gennem et pyrexfilter ved stuetemperatur (20-30°C) i argonatmosfære i 3,3 timer. Efter fjernelse af opløsningsmidlet opløses resten i methylenchlorid. Opløsningen vaskes med vand, tørres med vandfri natriumsulfat og indampes. Resten vaskes med benzen for at give 252 mg 2-(N-methylbenzimidoyl)-3-hydroxy-1,4-naphthoquinon. Omkrystallisering fra methanol giver gule prismar, smeltepunkt 235-237°C.

Analyse beregnet for $C_{18}H_{13}O_3N$: C, 74,21; H, 4,50; N, 4,81

Fundet: C, 74,49; H, 4,57; N, 4,65.

Eksempel 17



En opløsning af 500 mg 3-phenyl-4,5-dihydronaphtho[2,1-d]isoxazol-4,5-dion i 100 ml 8% dimethylamin-dioxanopløsning bestråles med lys fra 1 kW højtryksskviksølvslampe gennem et pyrexfilter ved stuetemperatur (20-30°C) i argonatmosfære i ca. 1,5 time. Efter fjernelse af opløsningsmidlet opløses resten i methylenchlorid, vaskes med vand, tørres med vandfri natriumsulfat og indampes. Resten vaskes med benzen for at give 2-(N-methylbenzimidoyl)-3-hydroxy-1,4-naphthoquinon (158 mg), som er identisk med produktet i eksempel 16.

Eksempel 18

Et emulgerbart koncentrat af følgende sammensætning fremstilles:

2-benzimidoyl-3-hydroxy-1,4-naphthoquinon	10% efter vægt
Polyoxyethylenalkylarylether	10% efter vægt
Acetone	80% efter vægt

Det emulgerbare koncentrat fortyndes 200-1.000 gange med vand før anvendelse til partenokarpisk stimulering.

Eksempel 19

Et emulgerbart koncentrat af følgende sammensætning fremstilles:

2-(4-methoxybenzimidoyl)-3-hydroxy-1,4-naphthoquinon	10% efter vægt
Polyoxyethylenalkylarylether	10% efter vægt
Methylnaphthalen	80% efter vægt

Det emulgerbare koncentrat fortyndes 200-10.000 gange med vand .
før anvendelse til partenokarpisk stimulering.

Eksempel 20

Et emulgerbart koncentrat af følgende sammensætning fremstilles:

2-(4-methylbenzimidoyl)-3-hydroxy-1,4-naphthoquinon	10% efter vægt
Alkylphenylethylenoxid	5% efter vægt
Acetone	50% efter vægt
Benzen	35% efter vægt

Det emulgerbare koncentrat fortyndes 200-10.000 gange med vand
før anvendelse til partenokarpisk stimulering.

Eksempel 21

Et pudder af følgende sammensætning fremstilles:

2-(3-pyridylcarbimidoyl)-3-hydroxy-1,4-naphthoquinon	1 del efter vægt
En blanding af talk og kaolin	99 dele efter vægt

Blandingen blandes og males for at opnå et pudder.

Eksempel 22

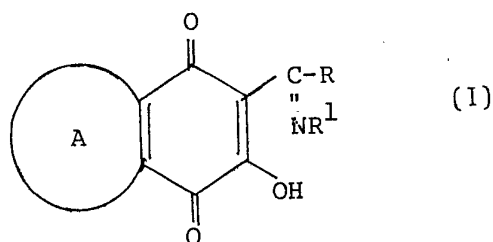
En blanding af følgende sammensætning fremstilles:

6-hydroxy-7-benzimidoyl-5,8-dihydroquinolin-5,8-dion	20% efter vægt
Betonitpulver	80% efter vægt

Efter sammenblanding æltes blandingen med vand, granuleres og tørres for at opnå granulater.

PATENTKRAV

1. Plantevækstregulerende, navnlig plantevækstfremmende quinon-derivater, k e n d e t e g n e t ved, at de har den almene formel:



hvor R betegner (C₁₋₅)alkyl, pyridyl eller phenyl, der eventuelt er substitueret med 1-3 substituent i form af (C₁₋₅)alkyl, (C₁₋₄)alkoxy eller halogen, R¹ betegner hydrogen eller (C₁₋₅)alkyl, A er en tilkondenseret benzenring eller pyridinring, og hvor A som tilkondenseret benzenring kan være substitueret med 1-3 substituent i form af (C₁₋₅)alkyl eller (C₁₋₄)alkoxy.

2. Quinonderivat ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det er 2-benzimidoyl-3-hydroxy-1,4-naphthoquinon.

Fremdragne publikationer:

Dansk patentansøgning nr. 666/71

Tyske fremlæggeskrifter nr. 1104756, 1112340.