

341454

P.- 35.277

P 1366 Sp



Memoria descriptiva

341454

para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ
N.V.

entidad / de nacionalidad holandesa

con domicilio en 30, Carel van Bylandtlaan, La Haya, Holan-
da.

por: "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ANILINOALCOHILCARBOXAMI
DAS"

5.6.67.

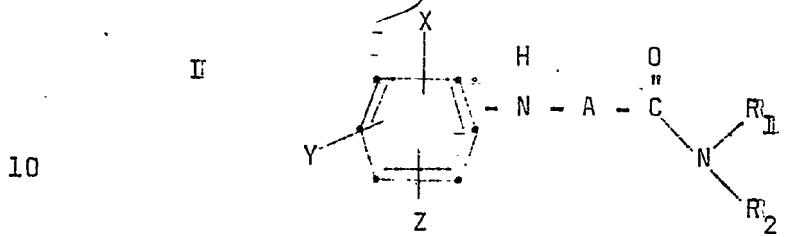
- 1 -

**POOR
QUALITY**



La presente invención se refiere a nuevas anilinoalcoholcarboxamidas herbicidas, a métodos para prepararlas, a composiciones herbicidas que las contienen, y a métodos para combatir malas hierbas.

5 Las nuevas anilinoalcoholcarboxamidas según la invención tienen la fórmula general:



20 donde A representa un grupo alcoholeno sustituido o no sustituido, que contiene de 1 a 6 átomos de carbono; R₁ y R₂, que pueden ser iguales o diferentes, representan, cada una, un átomo de hidrógeno, un grupo alcoholo, arilo o alqueno sustituidos o no sustituidos, o un grupo NR₃R₄, donde R₃ y R₄ representan individualmente, cada una, un átomo de hidrógeno o un grupo alcoholo de 1 a 4 átomos de carbono, con la salvedad de que R₁ y R₂ no sean ambas átomos de hidrógeno ni grupos NR₃R₄, o R₁ y R₂, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidas, forman un sistema de anillo heterocíclico, que contienen opcionalmente otro heteroátomo; X, Y y Z, que pueden ser iguales o diferentes, representan, cada una, un átomo de hidrógeno o

25



halógeno, un grupo ciano o nitro, un grupo alcoholo o arilo sustituido o no sustituido, un grupo alcohol sulfonilo o un grupo amino o carbamoilo, o sus derivados mono- o di-N-alcohólicos, con la salvedad de que no todos los radicales X, Y y Z representan átomos de hidrógeno.

El grupo alcoholeno A es preferiblemente un grupo alcoholeno no sustituido, tal como un grupo metileno o etileno; un grupo alcoholeno sustituido con alcoholo, tal como un grupo metileno sustituido con alcoholo (alcoholideno); o un grupo alcoholideno sustituido con alcoholtio, tal como $=CH(CH_2CH_2SCH_3)$.

El grupo alcoholo, arilo o alqueno que puede estar representado por R_1 o R_2 tiene preferiblemente de 1 a 20 átomos de carbono, y más específicamente de 1 a 10 átomos de carbono, y puede estar sustituido con uno o más grupos hidroxilo o átomos de halógeno. Así, entre los grupos alcoholo adecuados se incluyen los grupos acíclicos metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, octilo, nonilo y octadecilo, los grupos cicloalifáticos ciclopentilo y ciclohexilo, y grupos aralcoholo tales como bencilo. Entre los grupos arilo adecuados se incluyen el grupo fenilo y grupos alcárico tales como toliilo, y entre los grupos alqueno adecuados se incluyen los grupos alilo, butenilo y hexe-



nilo:

El grupo NR_3R_4 que puede estar representado, por R_1 o R_2 es preferiblemente un grupo dimetilamino, y preferiblemente solo está presente cuando el otro 5 sustituyente en N es un átomo de hidrógeno. Cuando R_1 y R_2 representan, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidas, un sistema de anillo heterocíclico, éste es preferiblemente un sistema de 6 miembros, tal como un anillo de piperidina o morfolina.

10 Por tanto, los compuestos preferidos de la invención son aquellos en los que A representa un grupo alcohileno no sustituido o sustituido con alcohilo o alcohilitio; X representa un átomo de halógeno, un grupo nitro o un grupo alcohilo; y Z representa X o un 15 átomo de hidrógeno. En particular, se prefieren aquellos compuestos en los que A contiene de 1 a 4 átomos de carbono; siendo preferiblemente un grupo alcohilideno sustituido con alcohileno, alcohilideno o metil- 20 NR_3R_4 solo cuando el otro representa un átomo de hidrógeno; y preferiblemente R_1 representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo o etilo y R_2 representa un grupo alcohilo de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo fenilo, alilo o dimetilamino, o R_1 y R_2 , junto con 25 el átomo de nitrógeno al que están unidas, forman un

26.5.67

- 4 -

341454



anillo heterocíclico de 6 miembros; X representa un átomo de halógeno o un grupo nitro; Z representa un átomo de hidrógeno o halógeno, o un grupo nitro; e Y representa un átomo de hidrógeno o halógeno, o un grupo alcoholo sustituido o no sustituido.

Preferiblemente, X representa un átomo de cloro o un grupo nitro o metilo; Z representa un átomo de hidrógeno o cloro, o un grupo nitro; e Y representa un átomo de hidrógeno o cloro, o un grupo ciano, nitro, metilo, trifluorometilo, etilo, propilo, butilo, octilo, metilsulfonilo, mono- o dimetilamino, carbamoilo o N-metilcarbamoilo, o fenilo. Son compuestos herbicidas particularmente activos aquellos en los que R₁ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alcoholo o alquenoilo de hasta 4 átomos de carbono; R₂ representa un grupo alcoholo o alquenoilo de hasta 4 átomos de carbono; A representa un grupo etilideno; X y Z son grupos nitro unidos en las posiciones 2 y 6 del núcleo de benceno; e Y representa un átomo de hidrógeno o cloro, o un grupo metilo o trifluorometilo, unidos en la posición 4 del núcleo de benceno.

Son ejemplos específicos de los compuestos de este tipo la 2-(2,6-dinitroanilino)-N-metilpropionamida, 2-(2,6-dinitro-4-metilanilino)-N-metilpropionamida, 2-(2,6-dinitro-4-trifluorometilanilino)-N-metilpropio



namida, 2-(2,6-dinitro-4-cloroanilino)-N-metilpropionamida, 2-(2,6-dinitroanilino)-N,N-dimetilpropionamida, 2-(2,6-dinitroanilino)-N-etilpropionamida, 2-(2,6-dinitroanilino)-N-alilpropionamida.

5 Se reconocerá que cuando A está sustituida de forma asimétrica, los compuestos contienen un átomo de carbono asimétrico. Este átomo de carbono asimétrico origina la existencia de isómeros ópticos de los compuestos, y estos isómeros individuales, y las mez-
10 clas de ellos, están incluidos en el ámbito de la presente invención.

Se apreciará que la parte estructural -NH-A-
 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C-NR}_1\text{R}_2 \end{array}$ de la anterior fórmula I puede considerarse como derivada de un aminoácido $\text{NH}_2\text{-A-}\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C-OH} \end{array}$. Por ejemplo,
15 si A representa el grupo >CH-CH_3 , el aminoácido correspondiente es la alfa-alanina; si A representa $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$, el aminoácido es la beta-alanina; si A representa $\begin{array}{c} \text{CH}_1\text{CH}_2\text{SCH}_3 \\ \parallel \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3 \\ \parallel \\ \text{CH}_3 \end{array}$, el aminoácido es la metionina. Dado que, según
-CH-

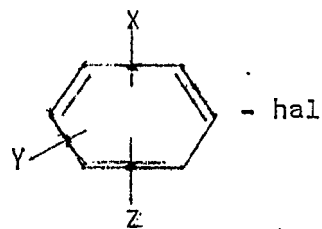
20 un procedimiento descrito más adelante, los compuestos de la invención pueden ser preparados a partir de aminoácidos, el grupo alcohileno sustituido o no sustituido, A, es preferiblemente un grupo tal que la parte
 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-NH-A-C-NR}_1\text{R}_2 \end{array}$ de la fórmula I se derive de
25 un aminoácido del que se disponga fácilmente, tal como



alanina, ácido aspártico, ácido glutámico, leucina, lisina, valina o metionina.

Según otro aspecto de la invención, los compuestos que tienen la anterior fórmula general I, donde al menos uno de los grupos X; Y y Z es un grupo fuertemente aceptor de electrones, tal como un grupo metilsulfonilo, trifluorometilo o nitro, se pueden preparar por un procedimiento que comprende hacer reaccionar un compuesto que tiene la fórmula general:

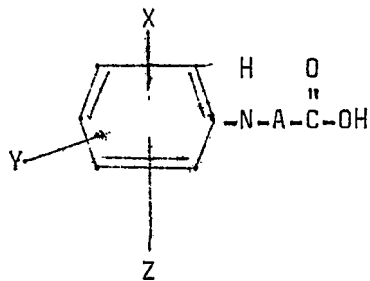
10



III

15 con un aminoácido $\text{NH}_2\text{-A-COOH}$, dando un ácido que tiene la fórmula general:

20



III

convertir este ácido en el correspondiente cloruro de ácido, y hacer reaccionar el cloruro de ácido con una



amina HNR_1R_2 , teniendo X, Y, Z, A, R_1 y R_2 los significados anteriores, con la salvedad de que al menos uno de los grupos X, Y y Z sea un grupo fuertemente aceptor de electrones, y hal representa un átomo de fluor, 5 cloro o bromo.

La reacción entre el compuesto que tiene la fórmula II y el aminoácido $\text{NH}_2\text{-A-COOH}$ se efectúa preferiblemente en presencia de una base adecuada para unirse al ácido Hhal formado durante la reacción. Son 10 bases adecuadas, por ejemplo, los bicarbonatos, carbonatos o hidróxidos de metales alcalinos, tales como sodio y potasio, y de metales alcalinotérreos, y las bases nitrogenadas tales como, por ejemplo, piridina. La reacción se efectúa preferiblemente a una temperatura de 50 a 150°C , más preferiblemente de 70 a 120°C , 15 en un disolvente, o mezcla de disolventes, adecuado, por ejemplo etanol o etano acuoso.

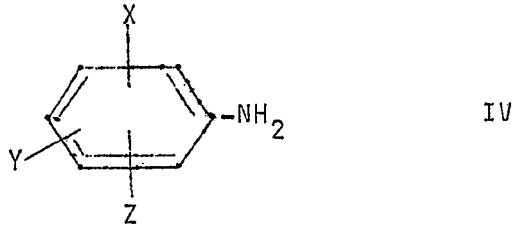
El ácido III puede ser convertido en el correspondiente cloruro de ácido mediante cualquier método usual. Se obtienen buenos resultados tratando a 20 reflujo el ácido con cloruro de tionilo en benceno.

La reacción entre el cloruro de ácido y la amina HNR_1R_2 se efectúa preferiblemente en un medio de reacción líquido inerte, siendo particularmente 25 adecuado el cloruro de metileno. Sin embargo, también

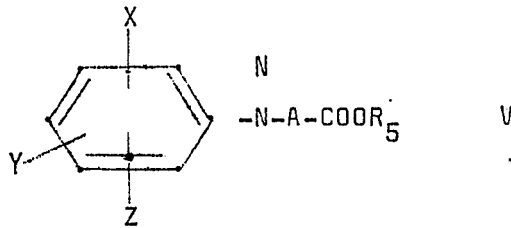
se pueden usar otros disolventes tales como, por ejemplo, tetracloruro de carbono, benceno, tolueno y éter dietílico. La reacción se efectúa preferiblemente a una temperatura de -20 a +30°C, pero también se pueden usar temperaturas mayores, por ejemplo de hasta 100°C. La mezcla de reacción puede ser elaborada de cualquier forma usual, y el producto puede ser purificado por cristalización o cromatografía, si se desea.

Según aún otro aspecto de la invención, los compuestos que tienen la anterior fórmula general I, pero que no tienen grupos fuertemente aceptoros de electrones en el anillo de benceno, se pueden preparar por un procedimiento que comprende hacer reaccionar un compuesto que tiene la fórmula general:

15



20 con un compuesto hal-A-COOR₅, dando un éster que tiene la fórmula:





y hacer reaccionar este éster con una amina HNR_1R_2 , don
X, Y, Z y A, R_1 y R_2 tienen los significados antes es-
pecificados, con la salvedad de que ninguno de los gru-
5 de electrones, hal representa un átomo de fluor, cloro
o bromo, y R_5 representa un grupo alcohilo que contiene
de 1 a 4 átomos de carbono.

La reacción del compuesto IV con el compuesto
hal-A-COOR₅ se puede efectuar a temperatura ambiente,
10 pero preferiblemente se efectúa a una temperatura de
50 a 200°C, usualmente a una temperatura de 80 a 120°C.
El éster V puede ser aislado de la mezcla de reacción
de cualquier forma usual, por ejemplo por destilación
bajo presión reducida.

15 La conversión del éster V en la amida corres-
pondiente se puede efectuar a temperatura ambiente,
pero preferiblemente se efectúa calentando el éster
junto con la amina HNR_1R_2 , en un disolvente adecuado
tal como, por ejemplo, etanol. La reacción se efectúa
20 preferiblemente a una temperatura de 80 a 180°C, más
preferiblemente de 100 a 150°C. La amida puede ser
aislada de la mezcla de reacción de cualquier forma
usual; puede ser purificada por cristalización con un
disolvente adecuado, o por cromatografía, si es necesa-
25 sario.

26.5.67

- 10 -

341454



Los compuestos de la invención se pueden usar de la forma conocida para los herbicidas, es decir, pueden ser aplicados en mezcla con un diluyente inerte que puede contener un agente tensoactivo. Por tanto, en 5 la invención se incluyen también las composiciones herbicidas que comprenden un compuesto de la invención y un vehículo o un agente tensoactivo, o tanto un vehículo como un agente tensoactivo.

El término vehículo, tal como aquí se usa, 10 significa un material, que puede ser inorgánico u orgánico, y de origen sintético o natural, con el que se mezcla o formula el compuesto activo, para facilitar su aplicación a la planta, semilla, terreno u otro objeto a tratar, o su almacenamiento, transporte o manipu- 15 lación. El vehículo puede ser sólido o fluido. Se puede usar como vehículo cualquiera de los materiales aplicados usualmente en la formulación de pesticidas.

BPD/.

341454

26.5.67

- II -



Son ejemplos de vehículos sólidos adecuados los silicatos, arcillas, por ejemplo caolín, óxidos de silicio hidratados sintéticos, silicatos cálcicos sintéticos, elementos tales como, por ejemplo, carbono y azufre, resinas sintéticas y naturales tales como, por ejemplo, resinas de cumarona, resina, copal, goma laca, dammar, policloruro de vinilo y polímeros y copolímeros de estireno, policlorofenoles sólidos, asfalto, asfaltita, ceras tales como, por ejemplo, cera de abejas, cera parafínica, cera montana y ceras minerales cloradas, y abonos sólidos, por ejemplo superfosfatos.

Son ejemplos de vehículos fluidos adecuados el agua, alcoholes tales como, por ejemplo, isopropanol, cetonas tales como, por ejemplo, acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona y ciclohexanona, éteres, hidrocarburos aromáticos tales como, por ejemplo, benceno y tolueno, fracciones de petróleo tales como, por ejemplo, queroseno, hidrocarburos clorados tales como, por ejemplo, tetracloruro de carbono, incluyendo compuestos gaseosos licuados que son normalmente gaseosos. A menudo son adecuadas las mezclas de diferentes líquidos.

El agente tensoactivo puede ser un agente humectante, un agente emulsificante o un agente dispersante; puede ser no iónico o iónico. Se puede usar cualquiera de los agentes tensoactivos usualmente aplicados en la formulación de herbicidas o insecticidas. Son ejemplos de agentes tensoactivos adecuados las sales sódica o cálcica de los ácidos poliacrílicos; los -

26.5.67

341454



5 productos de condensación de ácidos grasos o aminas o amidas alifáticas que contengan al menos 12 átomos de carbono en la molécula, con óxido de etileno y/o óxido de propileno; ésteres parciales de los anteriores ácidos grasos con glicerina, sorbitan, sacarosa o pentaeritrita; productos de condensación de alcoholfenoles, por ejemplo p-actilfenol o p-octilcresol, con óxi
10 do de etileno y/o óxido de propileno; sulfatos o sulfonatos de estos productos de condensación; y sales de metal alcalino, preferiblemente sales sódicas, de ésteres de ácido sulfúrico, o ácidos sulfónicos, que contengan al menos 10 átomos de carbono en la molécula, por ejemplo laurilsulfato sódico, alcoholisulfa
15 tos sódicos secundarios; sales sódicas de aceite de ricino sulfonado; y alcoholarilsulfonatos sódicos tales como dodecilbenzenosulfonato sódico.

15 Las composiciones de la invención se pueden formular como polvos humedecibles, polvos, gránulos, soluciones, concen
20 trados emulsificables, emulsiones y pastas. Los polvos humedecibles son elaborados usualmente de tal forma que contengan - 25 50 ó 75% del producto tóxico, y usualmente contienen, además de vehículo sólido, de 3 a 10% de un agente dispersante, y, cuando es necesario, de 0 a 10% de estabilizador(es) y/o otros
25 aditivos tales como penetradores o adhesivos. Los polvos se formulan usualmente en forma de concentrado en polvo que tiene una composición similar a la del polvo humedecible, pero sin
26.5.67 dispersante, y son diluídos en el campo con más vehículo sólido,

341454



dando una composición que contiene usualmente de 0,5 a 10% de producto tóxico. Los gránulos se preparan usualmente de forma que tengan un tamaño de 0,122 a 2,16 mm, y se pueden manufacturar por técnicas de aglomeración o impregnación. En general, los gránulos contendrán de 0,5 a 25% de producto tóxico y de 0 a 25% de aditivos tales como estabilizadores, modificadores de desprendimiento lento, agentes aglutinantes, etc. Los concentrados emulsificables contienen usualmente, además del disolvente, y codisolvente, cuando es necesario, de 10 a 50% en peso/vol de producto tóxico, de 2 a 20% en peso/vol de emulsificantes, y de 0 a 20% de aditivos apropiados tales como estabilizadores, penetradores e inhibidores de corrosión. Las pastas son elaboradas de forma que se obtenga un producto estable que pueda fluir, y usualmente contienen de 10 a 60% de producto tóxico, de 2 a 20% de los aditivos apropiados, y, como vehículo, agua o un líquido orgánico en el que el producto tóxico sea - sustancialmente insoluble.

Las composiciones de la invención pueden contener otros ingredientes, por ejemplo coloides protectores tales como gelatina, cola, caseína, gomas y polialcohol vinílico; polifosfatos sódicos; éteres de celulosa; estabilizadores tales como ácido etiléndiaminotetraacético; otros herbicidas o pesticidas; y adhesivos, por ejemplo aceites no volátiles.

También están dentro del ámbito de la presente invención las dispersiones y emulsiones acuosas, por ejemplo compo-

26.5.67

341454

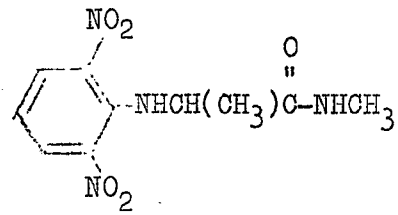


siciones obtenidas diluyendo con agua un polvo humedecible o un concentrado emulsificable según la invención. Dichas emulsiones pueden ser del tipo de agua en aceite o de aceite en agua, y pueden tener una consistencia espesa, tipo "mayonesa".

5 En la invención se incluye también un método para combatir las malas hierbas, que comprende aplicar a dichas malas hierbas, o al terreno en el que están creciendo o se espera que crezcan las malas hierbas, un compuesto de la invención, o una composición herbicida que lo contenga, y a un método para perfeccionar los rendimientos de las cosechas, que comprende aplicar un compuesto o una composición de la invención a un área de cosechas.

Ejemplo 1.-- Preparación de N-metil-2-(2,6-dinitroanilino)-propionamida

15



20

Una mezcla de 1-cloro-2,6-dinitrobenceno (810 partes en peso), DL-alfa-alanina (384 partes en peso) y bicarbonato sódico (840 partes en peso) fué agitada y tratada a reflujo en etanol del 95% (8000 partes en volumen) durante 18 horas. La mezcla fué diluída con agua (4000 partes en volumen), filtrada, y el etanol fué destilado bajo presión reducida. Se añadió

25
26.5.67

341454



más agua (4000 partes en volumen) durante la destilación, para mantener los sólidos en solución. La solución acjosa fué enfriada por adición de hielo (2000 partes en peso), y acidificada con ácido clorhídrico concentrado (rojo congo), con agitación. El precipitado pegajoso formado inicialmente cristalizó al agitar continuamente, formando un sólido amarillo oscuro que se separó por filtración, se lavó con agua y se secó al aire. Rendimiento de ácido 2-(2,6-dinitroanilino)-propiónico, 980 partes en peso (95%); p.f., de 137 a 138°C.

10 Se agitó una solución de ácido 2-(2,6-dinitroanilino)-propiónico (490 partes en peso) en benceno (2500 partes en volumen), y se añadió cloruro de tionilo (570 partes en volumen), a tal velocidad que hubo un desprendimiento suave de gases. Una vez completada la adición se continuó la agitación, y se
15 trató la mezcla de reacción a reflujo durante 12 horas. Luego se filtró la mezcla de reacción, y el benceno y el exceso de cloruro de tionilo fueron destilados bajo presión reducida. El cloruro de ácido quedó en forma de aceite rojo oscuro.

 Este aceite fué disuelto en cloruro de metileno -
20 (2500 partes en volumen), y se enfrió la solución a 0°C. Se disolvió metilamina (160 partes en peso) en cloruro de metileno (1000 partes en volumen), y se añadió la solución a la solución del cloruro de ácido, con agitación, a de 0 a 5°C. El
25 precipitado fué separado por filtración, y lavado con cloruro de metileno (500 partes en volumen). Luego se evaporó el fil-
26.5.67

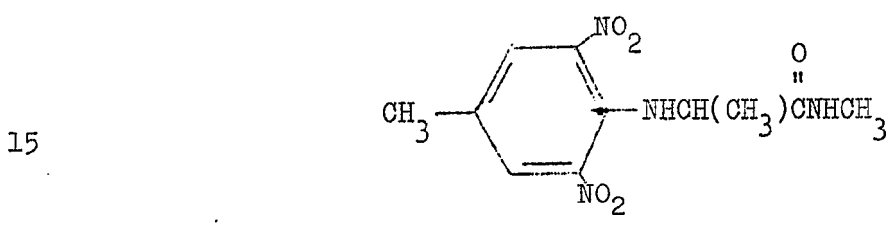
341454



trado hasta sequedad, y el residuo fué agitado con alcohol metálico industrial (1000 partes en volumen). El producto fué separado por filtración, lavado con alcohol metálico industrial (tres veces con 200 partes en volumen) y secado al aire. La
 5 N-metil-2-(2,6-dinitroanilino)-propionamida fué obtenida en forma de polvo amarillo; p.f. de 148°C; rendimiento total, 310 partes en peso, 61%.

Análisis.- Calc. para $C_{10}H_{12}N_4O_5$: C, 44,7; H, 4,5%
 Hallado: C, 44,6; H, 4,5%.

10 Ejemplo 2.- Preparación de N-metil-2-(4-metil-2,6-dinitroanilino)-propionamida



Este compuesto fué preparado aplicando un método similar al descrito en el ejemplo 1, pero usando como material de partida 4-cloro-3,5-dinitrotolueno, en vez de 1-cloro-2,6-dinitrobenceno. El rendimiento global del producto deseado fué 67%, basado en el 4-cloro-3,5-dinitrotolueno. El punto de fusión del ácido 2-(4-metil-2,6-dinitroanilino)-propiónico intermedio fué de 158 a 161°C; el punto de fusión de la N-metil-
 20 2-(4-metil-2,6-dinitroanilino)-propionamida fué de 149 a 151°C.

25 26.5.67

341454



Análisis.- Calc. para $C_{11}H_{14}N_4O_5$: C, 46,8; H, 4,9%
Hallado: C, 47,0; H, 4,7%

Ejemplo 3

Usando el método descrito en el ejemplo 1, o modificaciones apropiadas del mismo, se prepararon los derivados de anilinopropionamida indicados en las tablas 1 y 2, preparando el ácido anilinopropiónico $RNHCH(CH_3)COOH$ apropiado, haciendo reaccionar este ácido con cloruro de tionilo, dando el cloruro de ácido, y haciendo reaccionar luego el cloruro de ácido con metilamina (tabla 1) o dimetilamina (tabla 2), dando la propionamida desecada.

26.5.67

341454



Tabla 1

R _{NHCH(CH₃)CONHCH₃}	p.f., °C	Alanina	Análisis	
			Hellado	C. lioado
R = 2,4-dinitrofenilo	208 - 209	DL	C 44,4; H 4,3%	C 44,7; H 4,5%
R = 2-nitrofenilo	140 - 141	DL	C 53,5; H 5,9%	C 53,7; H 5,8%
R = 4-metilsulfonil-2-nitrofenilo	198 - 199	DL	C 43,5; H 5,0; N 13,6; S 10,6%	C 43,8; H 5,0; N 14,0; S 10,6%
R = 2-nitro-4-trifluorometilfenilo	225 - 226	DL	C 45,5; H 3,9%	C 45,3; H 4,1%
R = 5-metilamino-2,4-dinitrofenilo	271 - 273	DL	C 44,4; H 5,1%	C 44,5; H 5,0%
R = 2,6-dinitro-4-trifluorometilfenilo	162 - 163	DL	C 39,6; H 3,6%	C 39,3; H 3,3%
R = 2,6-dinitrofenilo	136 - 137	L	C 44,8; H 4,5%	C 44,7; H 4,5%
R = 2,6-dinitrofenilo	136 - 137	D	C 44,6; H 4,5%	C 44,7; H 4,5%
R = 2,6-dinitro-4-trifluorometilfenilo	190 - 191	L	C 39,4; H 3,5%	C 39,3; H 3,3%
R = 4-metilcarbamoil-2,6-dinitrofenilo	238 - 239	DL	C 44,3; H 4,8%	C 44,3; H 4,6%
R = 4-metilsulfonil-2,6-dinitrofenilo	204 - 206	DL	C 37,9; H 3,8; S 9,9%	C 38,2; H 4,0; S 9,3%
R = 2,6-dinitro-4-trifluorometilfenilo	189 - 190	D	C 39,6; H 3,5%	C 39,3; H 3,3%
R = 4-etil-2,6-dinitrofenilo	130 - 131	DL	C 48,5; H 5,4; N 18,9%	C 48,6; H 5,4; N 18,85%
R = 4-etil-3,6-dinitrofenilo	143 - 144	D	C 48,5; H 5,4; N 18,9%	C 48,6; H 5,4; N 18,85%
R = 4-etil-2,6-dinitrofenilo	142 - 143	L	C 48,5; H 5,4; N 18,9%	C 48,6; H 5,4; N 18,85%
R = 4-cloro-2-nitrofenilo	187 - 188	DL	C 46,6; H 4,6%	C 46,5; H 4,7%
R = 4-cloro-2,6-dinitrofenilo	183 - 185	DL	C 39,9; H 3,8; Cl 11,9%	C 39,7; H 3,6; Cl 11,8%

26 5 67

341454

341454

POOR QUALITY

Tabla 1

RNHCH(CH ₃)CONHCH ₃	p.f., °C	Alanina	Halla
R = 2,4-dinitrofenilo	208 - 209	DL	C 44,4; H 4,3%
R = 2-nitrofenilo	140 - 141	DL	C 53,5; H 5,9%
R = 4-metilsulfonil-2-nitrofenilo	198 - 199	DL	C 43,5; H 5,0; N
R = 2-nitro-4-trifluorometilfenilo	225 - 226	DL	C 45,5; H 3,9%
R = 5-metilamino-2,4-dinitrofenilo	271 - 273	DL	C 44,4; H 5,1%
R = 2,6-dinitro-4-trifluorometilfenilo	162 - 163	DL	C 39,6; H 3,6%
R = 2,6-dinitrofenilo	136 - 137	L	C 44,8; H 4,5%
R = 2,6-dinitrofenilo	136 - 137	D	C 44,6; H 4,5%
R = 2,6-dinitro-4-trifluorometilfenilo	190 - 191	L	C 39,4; H 3,5%
R = 4-metilcarbamoil-2,6-dinitrofenilo	238 - 239	DL	C 44,3; H 4,8%
R = 4-metilsulfonil-2,6-dinitrofenilo	204 - 206	DL	C 37,9; H 3,8; S
R = 2,6-dinitro-4-trifluorometilfenilo	189 - 190	D	C 39,6; H 3,5%
R = 4-etil-2,6-dinitrofenilo	130 - 131	DL	C 48,5; H 5,4; N
R = 4-etil-3,6-dinitrofenilo	143 - 144	D	C 48,5; H 5,4; N
R = 4-etil-2,6-dinitrofenilo	142 - 143	L	C 48,5; H 5,4; N
R = 4-cloro-2-nitrofenilo	187 - 188	DL	C 46,6; H 4,6%
R = 4-cloro-2,6-dinitrofenilo	183 - 185	DL	C 39,9; H 3,8; C

26.5 67

341454



Análisis

Hallado	Calculado
C 44,4; H 4,3%	C 44,7; H 4,5%
C 53,5; H 5,9%	C 53,7; H 5,8%
C 43,5; H 5,0; N 13,6; S 10,6%	C 43,8; H 5,0; N 14,0; S 10,6%
C 45,5; H 3,9%	C 45,3; H 4,1%
C 44,4; H 5,1%	C 44,5; H 5,0%
C 39,6; H 3,6%	C 39,3; H 3,3%
C 44,8; H 4,5%	C 44,7; H 4,5%
C 44,6; H 4,5%	C 44,7; H 4,5%
C 39,4; H 3,5%	C 39,3; H 3,3%
C 44,3; H 4,8%	C 44,3; H 4,6%
C 37,9; H 3,8; S 9,9%	C 38,2; H 4,0; S 9,3%
C 39,6; H 3,5%	C 39,3; H 3,3%
C 48,5; H 5,4; N 18,9%	C 48,6; H 5,4; N 18,85%
C 48,5; H 5,4; N 18,9%	C 48,6; H 5,4; N 18,85%
C 48,5; H 5,4; N 18,9%	C 48,6; H 5,4; N 18,85%
C 46,6; H 4,6%	C 46,5; H 4,7%
C 39,9; H 3,8; Cl 11,9%	C 39,7; H 3,6; Cl 11,8%

341454



Tabla 1 (Continuación)

RNECH(CH ₃)CONHCH ₃	P.f., °C	Alanine	Análisis	
			Hallado	Calculado
R = 4-cloro-2,6-dinitrofenilo	149 - 150	L	C 39,9; H 3,6; Cl 11,9%	C 39,7; H 3,6; Cl 11,8%
R = 4-cloro-2,6-dinitrofenilo	149 - 150	D	C 39,9; H 3,9; Cl 11,8%	C 39,7; H 3,6; Cl 11,8%
R = 4-cloro-2,6-dinitrofenilo	132 - 134	L	C 47,0; H 5,3%	C 46,8; H 5,0%
R = 4-metil-2,6-dinitrofenilo	135 - 136	D	C 47,0; H 4,3%	C 46,8; H 5,0%
R = 4-n-propil-2,6-dinitrofenilo	121 - 122	DL	C 50,3; H 5,7; N 11,1%	C 50,3; H 5,8; N 11,0%
R = 4-sec-butil-2,6-dinitrofenilo	99 - 100	DL	C 51,7; H 6,2%	C 51,8; H 6,2%
R = 4-terc-butil-2,6-dinitrofenilo	138 - 139	DL	C 51,7; H 6,2%	C 51,8; H 6,2%
R = 2,6-dinitro-4-terc-octilfenilo	125 - 126	DL	C 56,7; H 7,5%	C 56,8; H 7,4%
R = 4-ciano-2,6-dinitrofenilo	155 - 156	DL	C 45,3; H 3,7%	C 45,0; H 3,0%
R = 4-fenil-2,6-dinitrofenilo	135 - 136	DL	C 55,8; H 4,4%	C 55,8; H 4,6%

341654

341654

Tabla 1 (Continuaci

$RNHCH(CH_3)CONHCH_3$	p.f., °C	Alanina	Hallado
R = 4-cloro-2,6-dinitrofe - nilo	149 - 150	L	C 39,9; H 3,6; C
R = 4-cloro-2,6-dinitrofenilo	149 - 150	D	C 59,7; H 3,9; C
R = 4-cloro-2,6-dinitrofe - nilo	132 - 134	L	C 47,0; H 5,3%
R = 4-metil-2,6-dinitrofe- nilo	135 - 136	D	C 47,0; H 4,2%
R = 4-n-propil-2,6-dinitrofeni lo	121 - 122	DL	C 50,3; H 5,7; N
R = 4-sec-butil-2,6-dinitrofeni lo	99 - 100	DL	C 51,7; H 6,2%
R = 4-terc-butil-2,6-dinitro - fenilo	138 - 139	DL	C 51,7; H 6,2%
R = 2,6-dinitro-4-terc-octil- fenilo	125 - 126	DL	C 56,7; H 7,5%
R = 4-ciano-2,6-dinitrofeni - lo	155 - 156	DL	C 45,3; H 3,7%
R = 4-fenil-2,6-dinitrofeni - lo	135 - 136	DL	C 55,8; H 4,4%

26 5.67

341454



Análisis

Hallado	Calculado
39,9; H 3,6; Cl 11,9%	C 39,7; H 3,6; Cl 11,8%
49,7; H 3,9; Cl 11,8%	C 39,7; H 3,6; Cl 11,8%
47,0; H 5,3%	C 46,8; H 5,0%
47,0; H 4,1%	C 46,8; H 5,0%
50,3; H 5,7; N 17,8%	C 50,3; H 5,8; N 18,0%
51,7; H 6,2%	C 51,8; H 6,2%
51,7; H 6,2%	C 51,8; H 6,2%
56,7; H 7,5%	C 56,8; H 7,4%
45,3; H 3,7%	C 45,0; H 3,8%
55,8; H 4,4%	C 55,8; H 4,6%

341454



Tabla 2

$RNECH(CH_3)CON(CH_3)_2$	P.f., °C	Alanina	Análisis	
			Hallado	Calculado
R = 2,4-dinitrofenilo	183 - 184	DL	C 46,7; H 5,1%	C 46,8; H 5,0%
R = 2,6-dinitrofenilo	81 - 83	DL	C 46,7; H 4,7%	C 46,8; H 5,0%
R = 5-dimetilamino-2,4-dinitrofenilo	185 - 186	DL	C 47,9; H 5,9%	C 48,0; H 5,9%
R = 4-metilsulfonil-2-nitrofenilo	231 - 232	DL	C 45,7; H 5,2; S 10,1%	C 45,7; H 5,4; S 10,2%
R = 2-nitro-4-trifluorometilfenilo	156 - 158	DL	C 47,3; H 4,7%	C 47,2; H 4,6%
R = 2,6-dinitro-4-trifluorometilfenilo	80 - 82	DL	C 41,2; H 3,6%	C 41,2; H 3,7%
R = 2-nitrofenilo	129 - 131	DL	C 55,8; H 6,4%	C 55,7; H 6,3%
R = 4-metilsulfonil-2,6-dinitrofenilo	173 - 175	DL	C 40,2; H 4,5; S 9,3%	C 40,0; F 4,5; S 8,9%

26.5.67

341454

341454

Tabla 2

$RNHCH(CH_3)CON(CH_3)_2$	p.f., °C	Alanina	He
R = 2,4-dinitrofenilo	183 - 184	DL	C 46,7; H 5,1%
R = 2,6-dinitrofenilo	81 - 83	DL	C 46,7; H 4,7%
R = 5-dimetilamino-2,4-dinitrofenilo	185 - 186	DL	C 47,9; H 5,9%
R = 4-metilsulfonil-2-nitrofenilo	231 - 232	DL	C 45,7; H 5,2;
R = 2-nitro-4-trifluorometilfenilo	156 - 158	DL	C 47,3; H 4,7%
R = 2,6-dinitro-4-trifluorometilfenilo	80 - 82	DL	C 41,2; H 3,6%
R = 2-nitrofenilo	129 - 131	DL	C 55,8; H 6,4%
R = 4-metilsulfonil-2,6-dinitrofenilo	173 - 175	DL	C 40,2; H 4,5;

26.5.67

341454



Análisis	
Hallado	Calculado
C 46,7; H 5,1%	C 46,8; H 5,0%
C 46,7; H 4,7%	C 46,8; H 5,0%
C 47,9; H 5,9%	C 48,0; H 5,9%
C 45,7; H 5,2; S 10,1%	C 45,7; H 5,4; S 10,2%
C 47,3; H 4,7%	C 47,2; H 4,6%
C 41,2; H 3,6%	C 41,2; H 3,7%
C 55,8; H 6,4%	C 55,7; H 6,3%
C 40,2; H 4,5; S 9,3%	C 40,0; H 4,5; S 8,9%

341454



Ejemplo 4

Se obtuvo un cierto número de 2-(2,6-dinitroanilino)-propionamidas haciendo reaccionar cloruro de 2-(2,6-dinitroanilino)-propionilo (preparado como se describe en el ejemplo 1) con varias aminas, de la forma descrita en el ejemplo 1 para la reacción con metilamina. Los puntos de fusión y los datos analíticos de los compuestos de que se trata están indicados en la tabla 3.

26.5.67

341454



Tabla 3

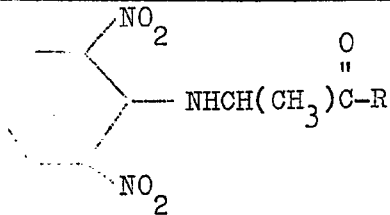
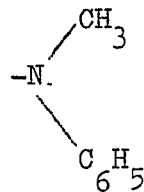
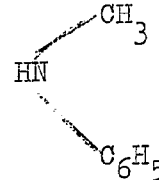
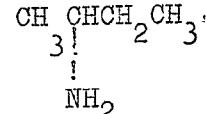
R =	p.f., °C	Amina usada en la preparación	Análisis	
			Hallado	C. calculado
$\begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \\ \text{---} \text{C} \text{---} \\ \\ \text{NHCH}(\text{CH}_3)\text{C-R} \\ \\ \text{NO}_2 \end{array}$				
R = - NHCH ₂ CH ₃	105 - 106	H ₂ NCH ₂ CH ₃	C 46,9; H 5,0%	C 46,8; H 5,0%
R = - N(CH ₂ CH ₃) ₂	93 - 94	HN(CH ₂ CH ₃) ₂	C 50,3; H 5,8%	C 50,3; H 5,8%
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-N-} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	152 - 153	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HN} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	C 55,9; H 4,6%	C 55,8; H 4,7%
R = - NHC ₆ H ₅	204 - 205	H ₂ NHC ₆ H ₅	C 54,4; H 4,3%	C 54,5; H 4,2%
R = - NHCH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	113 - 114	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH-CHCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	C 50,6; H 5,6%	C 50,3; H 5,6%
R = - NHCH ₂ CH = CH ₂	92 - 93	NH ₂ CH ₂ CH = CH ₂	C 48,9; H 4,7%	C 48,9; H 4,8%

26.5.67

341454

341454

Tabla 3

	p.f., °C	Amina usada en la preparación	
R = - NHCH ₂ CH ₃	105 - 106	H ₂ NCH ₂ CH ₃	C 46
R = - N(CH ₂ CH ₃) ₂	93 - 94	HN(CH ₂ CH ₃) ₂	C 49
	152 - 153		C 55
R = - NHC ₆ H ₅	204 - 205	H ₂ NC ₆ H ₅	C 54
R = - NHCH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	113 - 114		C 50
R = - NHCH ₂ CH = CH ₂	92 - 93	NH ₂ CH ₂ CH = CH ₂	C 48

26.5.67

341454



Análisis

Hallado	C. leulado
C 46,9; H 5,0%	C 46,8; H 5,0%
C 49,9; H 5,8%	C 50,3; H 5,8%
C 55,9; H 4,6%	C 55,8; H 4,7%
C 54,4; H 4,3%	C 54,5; H 4,2%
C 50,6; H 5,8%	C 50,3; H 5,8%
C 48,9; H 4,7%	C 48,9; H 4,8%

341454



6

Tabla 3 (Continuación)

NO_2	$\text{NHCH}(\text{CH}_3)\text{C}-\text{R}$	p.f., °C	Amina usada en la preparación
NO_2		116 - 117	piperidina
R =	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$	81 - 83	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$
R =	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	63 - 64	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$
R =		155 - 156	morfolina
R =	$-\text{NHC}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$	173 - 178	$\text{H}_2\text{NC}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$

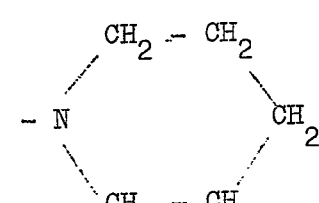
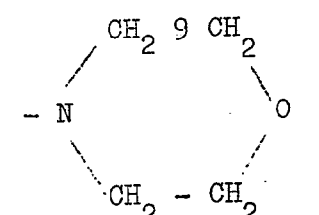
26.5.67

341454

Hallado	Análisis	Calculado
C 52,1; H 5,6%		C 52,2; H 5,6%
C 64; H 9,2%		C 64,1; H 9,2%
56,7; H 7,4%		C 56,9; H 7,4%
C 47,8; H 4,9%		C 48,1; H 4,9%
48,7; H 4,8; N 22,0%		C 48,6; H 4,7; N 21,8%

341454

Tabla 3 (Continuación)

NO_2 $\text{NHCH}(\text{CH}_3)\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{R}$ NO_2	p.f., °C	Amina usada en la preparación	
$\text{R} =$ 	116 - 117	piperidina	C 52
$\text{R} = -\text{NH}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$	81 - 83	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$	C 64
$\text{R} = -\text{NH}(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	63 - 64	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	756
$\text{R} =$ 	155 - 156	morfolina	C 47
$\text{R} = -\text{NHC}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$	173 - 178	$\text{H}_2\text{NC}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$	48,7;

26.5.67

341454



6

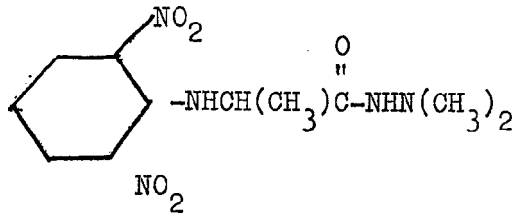
Análisis	
Hallado	Calculado
C 52,1; H 5,6%	C 52,2; H 5,6%
C 64,2; H 9,2%	C 64,1; H 9,2%
C 56,7; H 7,4%	C 56,9; H 7,4%
C 47,8; H 4,9%	C 48,1; H 4,9%
C 48,7; H 4,8; N 22,0%	C 48,6; H 4,7; N 21,8%

3

341454



Ejemplo 5.- Preparación de 1,1-dimetil-2-(2,6-dinitroanilino)-propionil-hidrazina.



26.5.67

341454



Se trató a reflujo durante 4 horas una solución de ácido 2-(2,6-dinitroanilino)-propiónico (5 partes en peso) en una mezcla de benceno (50 partes en volumen) y cloruro de tiónilo (20 partes en volumen). Luego se evaporó la mezcla de reacción hasta sequedad, y el residuo fué disuelto en cloruro de metileno (50 ml). Se enfrió la solución hasta 0°C, y se añadió una solución de 1,1-dimetilhidrazina (6 partes en peso) en cloruro de metileno (20 partes en volumen). Después de concentrar la solución, fué lavada con agua y secada sobre sulfato de magnesio. El residuo obtenido al separar el disolvente por destilación fué purificado por cromatografía sobre alúmina, usando cloruro de metileno como eluyente. El producto fué recristalizado con una mezcla de benceno y éter de petróleo (p.eb. de 60 a 80°C). Rendimiento, 1,5 partes en peso; p.f., de 102 a 103°C.

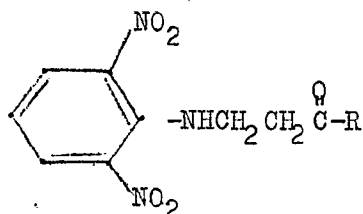
26.5.67

341454



Análisis.- Calculado para $C_{11}H_{15}N_5O_5$: C, 44,4; H, 5,0 %
Hallado/ C, 44,6; H, 4,7 %.

Ejemplo 6.- Preparación de 3-(2,6-dinitroanilino)-N-metilpropionamida (I) y 3-(2,6-dinitroanilino)-N,N-dimetilpropionamida (II)



I R = -NH(CH₃); II R = -N(CH₃)₂

Estos compuestos fueron preparados usando el método descrito en el ejemplo I, haciendo reaccionar 1-cloro-2,6-dinitrobenzenceno con beta-alanina en presencia de bicarbonato sódico, dando ácido 3-(2,6-dinitroanilino)-propiónico, convirtiendo este ácido en el cloruro de ácido, y haciendo reaccionar el cloruro de ácido con metilamina y dimetilamina, respectivamente.

Compuesto I: p.f. de 109 a 110°C

Análisis.- Calc. para $C_{10}H_{12}N_4O_5$: C, 44,7; H, 4,5%
Hallado: C, 44,7; H, 4,2%.

Compuesto II: p.f. de 95 a 96°C

Análisis.- Calc. para $C_{11}H_{14}N_4O_5$: C, 46,8; H, 5,0%
Hallado: C, 47,1 ; H, 4,9 %.

Ejemplo 7

Los compuestos indicados en la tabla 4 fueron preparados de forma similar a la descrita en el ejemplo 6.

341454



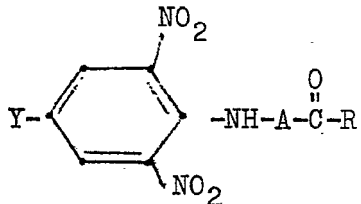
TABLA 4

		Punto de Fusión ° C	A n á l i s i s		
			Hallado	Calculado	
Y = CH ₃ SO ₂	A = -CH ₂ CH ₂ -	R = NH(CH ₃)	227 - 230	C 38,4; H 4,2; S 9,3%	C 38,2; H 4,0; S 9,3%
Y = CF ₃	A = -CH ₂ CH ₂ -	R = NH(CH ₃)	122 - 124	C 39,7; H 3,4; F 16,7%	C 39,3; H 3,3; F 17,0%
Y = CF ₃	A = -CH ₂ CH ₂ -	R = N(CH ₃) ₂	128 - 129	C 41,0; H 3,9; F 16,2%	C 41,2; H 3,7; F 16,3%
Y = H	A = -CH ₂ -	R = NH(CH ₃)	171 - 172	C 42,9; H 3,9%	C 42,5; H 3,9%
Y = CH ₃ SO ₂	A = -CH ₂ CH ₂ -	R = N(CH ₃) ₂	150 - 170	C 40,2; H 4,1; S 8,7%	C 40,0; H 4,4; S 8,9%
Y = H	A = -CH(C ₄ H ₉)-	R = NH(CH ₃)	(DL)86- 87	C 50,3; H 5,6%	C 50,3; H 5,8%
Y = H	A = -CH(C ₃ H ₇)-	R = NH(CH ₃)	(DL)144-146	C 48,9; H 5,6%	C 48,6; H 5,4%

341454

341454

TABLA 4

			Punto de Fusión ° C	
Y = CH ₃ SO ₂	A = -CH ₂ CH ₂ -	R = NH(CH ₃)	227 - 230	C 38
Y = CF ₃	A = -CH ₂ CH ₂ -	R = NH(CH ₃)	122 - 124	C 39
Y = CF ₃	A = -CH ₂ CH ₂ -	R = N(CH ₃) ₂	128 - 129	C 41
Y = H	A = -CH ₂ -	R = NH(CH ₃)	171 - 172	C 42
Y = CH ₃ SO ₂	A = -CH ₂ CH ₂ -	R = N(CH ₃) ₂	150 - 170	C 40
Y = H	A = -CH(C ₄ H ₉)-	R = NH(CH ₃)	(DL)86- 87	C 50
Y = H	A = -CH(C ₃ H ₇)-	R = NH(CH ₃)	(DL)144-146	C 48

341454



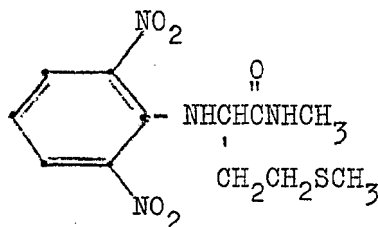
A n á l i s i s

Hallado	Calculado
C 38,4; H 4,2; S 9,3%	C 38,2; H 4,0; S 9,3%
C 39,7; H 3,4; F 16,7%	C 39,3; H 3,3; F 17,0%
C 41,0; H 3,9; F 16,2%	C 41,2; H 3,7; F 16,3%
C 42,9; H 3,9%	C 42,5; H 3,9%
C 40,2; H 4,1; S 8,7%	C 40,0; H 4,4; S 8,9%
C 50,3; H 5,6%	C 50,3; H 5,8%
C 48,9; H 5,6%	C 48,6; H 5,4%

341454



Ejemplo 8.- Preparación de N-metil-4-metiltio-2-(2,6-dinitroanilino)-butiramida.

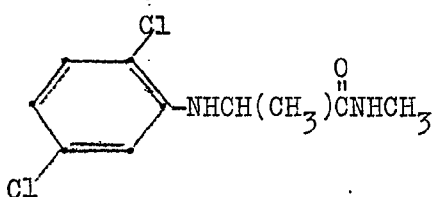


Este compuesto fué preparado usando un método similar al descrito en el ejemplo 1, haciendo reaccionar 1-cloro-2,6-dinitrobenceno con DL-metionina, convirtiendo el ácido resultante en el cloruro de ácido, y haciendo reaccionar el cloruro de ácido con metilamina. El producto fué purificado por cromatografía sobre alúmina, usando cloruro de metileno como eluyente; p.f. de 88 a 89°C.

Análisis.- Calculado para $C_{12}H_{16}N_4SO_5$: C, 43,8; H, 4,9; S, 9,8%

Hallado: C, 44,0; H, 4,8; S, 10,4%.

Ejemplo 9.- Preparación de 2-(2,5-dicloroanilino)-N-metilpropionamida



Se calentó a 100°C durante 5 horas una mezcla de 2,5-dicloroanilina (32,4 partes en peso) y 2-bromopropionato de etil

341454



lo (18,1 partes en peso). Se añadió agua a la masa fundida caliente, y la capa orgánica fué recogida en éter. La solución etérea fué secada sobre $MgSO_4$, y el éter fué evaporado. El residuo fué destilado bajo presión reducida. La fracción (7 partes en peso), de punto de ebullición de 127 a 130°C (0,9 mm Hg) fué recogida como 2-(2,5-dicloroanilino)-propionato de etilo.

Análisis.- Calculado para $C_{11}H_{13}Cl_2NO_2$: C, 50,4; H, 5,0; N, 5,4;
Cl, 27,2%

Hallado: C, 50,4; H, 4,8; N, 5,4; Cl, 27,3%.

Se calentó 2-(2,5-dicloroanilino)-propionato de etilo (10 partes en peso) en un tubo cerrado herméticamente, con metilamina etanólica (33% en peso/volumen, 50 partes en volumen) a 120°C durante 15 horas. La mezcla de reacción fué concentrada, filtrada en caliente, y dejada enfriar. El producto deseado, que cristalizó de la solución, fué separado por filtración. Después de recrystalizar con etanol, el punto de fusión fué de 168 a 169°C. Rendimiento, 6,6 partes en peso (70%).

Análisis.- Calculado para $C_{10}H_{12}Cl_2N_2O$: C, 48,6; H, 4,9; N, 11,3;
Cl, 28,8%

Hallado: C, 48,8; H, 5,0; N, 11,1; Cl, 28,4%.

Ejemplo 10

Usando el mismo método descrito en el ejemplo 9 se prepararon los compuestos siguientes, haciendo reaccionar la -

341454



anilina R_1NH_2 apropiada, sustituida con halógeno o alcoholo -
(el significado de R_1 está indicado en la siguiente tabla 5),
con 2-bromopropionato de etilo, dando el 2-(haloanilino)-propio
nato de etilo (o el correspondiente compuesto alcoholanilino, o
compuesto mixto haloalcoholanilino), y haciendo reaccionar lue
go este compuesto con metilamina o dimetilamina, dando la amida.

341454



6

Tabla

ANÁLISIS DE LOS COMPUESTOS DE LA SERIE DE LOS NITRÓGENOS

R ₁	R ₂	Punto de Fusión °C	ANÁLISIS	
			Hallado	Calculado
R ₁ = 4-clorofenilo	R ₂ = N(CH ₃) ₂	142 - 143	C 58,2; H 6,8; N 12,6; Cl 15,8%	C 58,3; H 6,6; N 12,4; Cl 15,7%
R ₁ = 2-clorofenilo	R ₂ = NH(CH ₃)	120 - 121	C 56,4; H 6,3; N 13,6; Cl 17,2%	C 56,5; H 6,1; N 13,2; Cl 16,7%
R ₁ = 4-clorofenilo	R ₂ = NH(CH ₃)	168 - 169	C 56,4; H 6,0; N 13,2; Cl 17,0%	C 56,5; H 6,1; N 13,2; Cl 16,7%
R ₁ = 2,4-diclorofenilo	R ₂ = NH(CH ₃)	186 - 187	N 11,3; Cl 29,0%	N 11,4; Cl 28,8%
R ₁ = 3,4-diclorofenilo	R ₂ = NH(CH ₃)	158 - 159	N 11,5; Cl 28,6%	N 11,4; Cl 28,8%
R ₁ = 2,3-diclorofenilo	R ₂ = NH(CH ₃)	149 - 150	C 48,5; H 4,9; N 11,2; Cl 29,0%	C 48,6; H 4,9; N 11,4; Cl 28,8%
R ₁ = 3-clorofenilo	R ₂ = N(CH ₃) ₂	92 - 93	C 58,4; H 6,4; Cl 15,9%	C 58,3; H 6,6; Cl 15,7%
R ₁ = 3-clorofenilo	R ₂ = NH(CH ₃)	93 - 94	C 56,7; H 6,3; N 13,3; Cl 16,5%	C 56,5; H 6,1; N 13,2; Cl 16,7%
R ₁ = 2-clorofenilo	R ₂ = N(CH ₃) ₂	aceite	C 58,1; H 6,3%	C 58,3; H 6,6%
R ₁ = 3,5-diclorofenilo	R ₂ = NH(CH ₃)	115 - 116	C 48,5; H 4,6; N 11,5; Cl 28,2%	C 48,6; H 4,9; N 11,4; Cl 28,8%
R ₁ = 2,4,5-triclorofenilo	R ₂ = NH(CH ₃)	182 - 183	C 42,5; H 4,0%	C 42,6; H 3,9%
R ₁ = 2,6-diclorofenilo	R ₂ = NH(CH ₃)	55 - 56	C 48,6; H 5,0; N 11,3; Cl 28,6%	C 48,6; H 4,9; N 11,4; Cl 28,8%
R ₁ = 2,6-diclorofenilo	R ₂ = NH(CH ₃) ₂	57 - 58	C 50,6; H 5,3; N 10,7; Cl 26,9%	C 50,6; H 5,4; N 10,7; Cl 27,2%
R ₁ = 2,6-dimetilfenilo	R ₂ = NH(CH ₃)	68 - 69	C 69,8; H 8,7; N 13,8%	C 69,9; H 8,8; N 13,6%
R ₁ = 3,4-dimetilfenilo	R ₂ = NH(CH ₃)	134 - 135	69,7; H 8,9; N 13,6%	C 69,9; H 8,8; N 13,6%
R ₁ = 2,6-dimetilfenilo	R ₂ = NH(CH ₃)	68 - 69	69,8; H 8,7; N 13,8%	C 69,9; H 8,8; N 13,6%
R ₁ = 2,4-dimetilfenilo	R ₂ = NH(CH ₃)	137 - 138	70,1; H 8,8; N 13,3%	C 69,9; H 8,8; N 13,6%
R ₁ = 2,3-dimetilfenilo	R ₂ = NH(CH ₃)	134 - 135	69,7; H 8,7; N 13,5%	C 69,9; H 8,8; N 13,6%
R ₁ = 2-metilfenilo	R ₂ = NH(CH ₃)	116 - 117	68,7; H 8,2; N 14,5%	C 68,7; H 8,3; N 14,6%
R ₁ = 3,4-diclorofenilo	R ₂ = N(CH ₃) ₂	33 - 35	50,7; H 5,2; N 10,7; Cl 26,9%	C 50,6; H 5,4; N 10,7; Cl 27,2%
R ₁ = 2,4,5-triclorofenilo	R ₂ = N(CH ₃) ₂	115 - 116	44,4; H 4,5; N 9,2; Cl 35,8%	C 44,7; H 4,4; N 9,5; Cl 36,0%

341454

341454

Tabla 5

$R_1\text{-NHCH}(\text{CH}_3)\text{COR}_2$		Punto de Fusión °C	
$R_1 =$ 4-clorofenilo	$R_2 =$ $\text{N}(\text{CH}_3)_2$	142 - 143	C 58,2; H
$R_1 =$ 2-clorofenilo	$R_2 =$ $\text{NH}(\text{CH}_3)$	120 - 121	C 56,4; H
$R_1 =$ 4-clorofenilo	$R_2 =$ $\text{NH}(\text{CH}_3)$	168 - 169	C 56,4; H
$R_1 =$ 2,4-diclorofenilo	$R_2 =$ $\text{NH}(\text{CH}_3)$	186 - 187	
$R_1 =$ 3,4-diclorofenilo	$R_2 =$ $\text{NH}(\text{CH}_3)$	158 - 159	
$R_1 =$ 2,3-diclorofenilo	$R_2 =$ $\text{NH}(\text{CH}_3)$	149 - 150	C 48,5; H
$R_1 =$ 3-clorofenilo	$R_2 =$ $\text{N}(\text{CH}_3)_2$	92 - 93	C 58,4; H
$R_1 =$ 3-clorofenilo	$R_2 =$ $\text{NH}(\text{CH}_3)$	93 - 94	C 56,7; H
$R_1 =$ 2-clorofenilo	$R_2 =$ $\text{N}(\text{CH}_3)_2$	aceite	C 58,1; H
$R_1 =$ 3,5-diclorofenilo	$R_2 =$ $\text{NH}(\text{CH}_3)$	115 - 116	C 48,5; H
$R_1 =$ 2,4,5-triclorofenilo	$R_2 =$ $\text{NH}(\text{CH}_3)$	182 - 183	C 42,5; H
$R_1 =$ 2,6-diclorofenilo	$R_2 =$ $\text{NH}(\text{CH}_3)$	55 - 56	C 48,6; H
$R_1 =$ 2,6-diclorofenilo	$R_2 =$ $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$	57 - 58	C 50,6; H
$R_1 =$ 2,6-dimetilfenilo	$R_2 =$ $\text{NH}(\text{CH}_3)$	68 - 69	C 69,8; H
$R_1 =$ 3,4-dimetilfenilo	$R_2 =$ $\text{NH}(\text{CH}_3)$	134 - 135	C 69,7; H
$R_1 =$ 2,6-dimetilfenilo	$R_2 =$ $\text{NH}(\text{CH}_3)$	68 - 69	C 69,8; H
$R_1 =$ 2,4-dimetilfenilo	$R_2 =$ $\text{NH}(\text{CH}_3)$	137 - 138	C 70,1; H
$R_1 =$ 2,3-dimetilfenilo	$R_2 =$ $\text{NH}(\text{CH}_3)$	134 - 135	C 69,7; H
$R_1 =$ 2-metilfenilo	$R_2 =$ $\text{NH}(\text{CH}_3)$	116 - 117	C 68,7; H
$R_1 =$ 3,4-diclorofenilo	$R_2 =$ $\text{N}(\text{CH}_3)_2$	33 - 35	C 50,7; H
$R_1 =$ 2,4,5-triclorofenilo	$R_2 =$ $\text{N}(\text{CH}_3)_2$	115 - 116	C 44,4; H

341454



A n á l i s i s

Hallado	Calculado
C 58,2; H 6,8; N 12,6; Cl 15,8%	C 58,3; H 6,6; N 12,4; Cl 15,7%
C 56,4; H 6,3; N 13,6; Cl 17,2%	C 56,5; H 6,1; N 13,2; Cl 16,7%
C 56,4; H 6,0; N 13,2; Cl 17,0%	C 56,5; H 6,1; N 13,2; Cl 16,7%
N 11,3; Cl 29,0%	N 11,4; Cl 28,8%
N 11,5; Cl 28,6%	N 11,4; Cl 28,8%
C 48,5; H 4,9; N 11,2; Cl 29,0%	C 48,6; H 4,9; N 11,4; Cl 28,8%
C 58,4; H 6,4; Cl 15,9%	C 58,3; H 6,6; Cl 15,7%
C 56,7; H 6,3; N 13,3; Cl 16,5%	C 56,5; H 6,1; N 13,2; Cl 16,7%
C 58,1; H 6,3%	C 58,3; H 6,6%
C 48,5; H 4,6; N 11,5; Cl 28,2%	C 48,6; H 4,9; N 11,4; Cl 28,8%
C 42,5; H 4,0%	C 42,6; H 3,9%
C 48,6; H 5,0; N 11,3; Cl 28,6%	C 48,6; H 4,9; N 11,4; Cl 28,8%
C 50,6; H 5,3; N 10,7; Cl 26,9%	C 50,6; H 5,4; N 10,7; Cl 27,2%
C 69,8; H 8,7; N 13,8%	C 69,9; H 8,8; N 13,6%
C 69,7; H 8,9; N 13,6%	C 69,9; H 8,8; N 13,6%
C 69,8; H 8,7; N 13,8%	C 69,9; H 8,8; N 13,6%
C 70,1; H 8,8; N 13,3%	C 69,9; H 8,8; N 13,6%
C 69,7; H 8,7; N 13,5%	C 69,9; H 8,8; N 13,6%
C 68,7; H 8,2; N 14,5%	C 68,7; H 8,3; N 14,6%
C 50,7; H 5,2; N 10,7; Cl 26,9%	C 50,6; H 5,4; N 10,7; Cl 27,2%
C 44,4; H 4,5; N 9,2; Cl 35,8%	C 44,7; H 4,4; N 9,5; Cl 36,0%

341454

Tabla 5 (Cont.)

R NHCH(OH) COR		Punto de Fusión °C	A n á l i s i s	
			Hallado	Calculado
R ₁ = 4-metilfenilo	R ₂ = NH(CH ₃)	175 - 176	C 69,2; H 8,2%	C 68,7; H 8,3%
R ₁ = 3-metilfenilo	R ₂ = NH(CH ₃)	79 - 80	N 14,4%	N 14,6%
R ₁ = 3,4-dimetilfenilo	R ₂ = N(CH ₃) ₂	104 - 105	C 71,0; H 9,1; N 12,4%	C 70,9; H 9,1; N 12,7%
R ₁ = 2,5-dimetilfenilo	R ₂ = N(CH ₃) ₂	72 - 80	C 70,4; H 8,9; N 12,6%	C 70,9; H 9,1; N 12,7%
R ₁ = 2,5-diclorofenilo	R ₂ = NH(CH ₃)	168 - 169	N 11,1; Cl 28,4%	N 11,4; Cl 28,8%
R ₁ = 2,6-dimetilfenilo	R ₂ = N(CH ₃) ₂	aceite	C 71,6; H 9,0; N 10,1%	C 70,9; H 9,1; N 12,7%
R ₁ = 2,4-diclorofenilo	R ₂ = N(CH ₃) ₂	47 - 48	C 50,5; H 5,3; N 10,8; Cl 27,1%	C 50,6; H 5,4; N 10,7; Cl 27,2%
R ₁ = 3,5-diclorofenilo	R ₂ = N(CH ₃) ₂	136 - 138	C 50,5; H 5,3; Cl 27,1%	C 50,6; H 5,4; Cl 27,2%
R ₁ = 4-cloro-2-metilfenilo	R ₂ = NH(CH ₃) ₂	158 - 160	C 58,3; H 6,7; N 12,3; Cl 15,6%	C 58,3; H 6,6; N 12,4; Cl 15,7%
R ₁ = 3-cloro-4-metilfenilo	R ₂ = NH(CH ₃)	156 - 157	N 12,5; Cl 15,5%	N 12,4; Cl 15,7%
R ₁ = 3-cloro-2-metilfenilo	R ₂ = NH(CH ₃)	136 - 137	C 58,4; H 6,7; N 12,4; Cl 15,6%	C 58,3; H 6,6; N 12,4; Cl 15,7%
R ₁ = 2-cloro-6-metilfenilo	R ₂ = NH(CH ₃)	58 - 60	C 58,3; H 6,6; N 12,4%	C 58,3; H 6,6; N 12,4%
R ₁ = 5-cloro-2-metilfenilo	R ₂ = NH(CH ₃)	200 - 202	N 12,4%	N 12,4%
R ₁ = 4-cloro-2-metilfenilo	R ₂ = N(CH ₃) ₂	50 - 52	C 59,9; H 7,1; Cl 15,0%	C 59,9; H 7,1; Cl 14,8%
R ₁ = 5-cloro-2-metilfenilo	R ₂ = N(CH ₃) ₂	101 - 102	C 60,1; H 6,9; N 11,4; Cl 14,9%	C 59,9; H 7,1; N 11,6; Cl 14,8%
R ₁ = 3-cloro-4-metilfenilo	R ₂ = N(CH ₃) ₂	137 - 139	C 60,2; H 7,2; N 11,5; Cl 14,8%	C 59,9; H 7,1; N 11,6; Cl 14,8%
R ₁ = 3-cloro-2-metilfenilo	R ₂ = N(CH ₃) ₂	130 - 131	C 60,2; H 6,9; N 11,3; Cl 15,0%	C 59,9; H 7,1; N 11,6; Cl 14,8%
R ₁ = 3-metilfenilo	R ₂ = N(CH ₃) ₂	70 - 72	70,8; H 8,6; N 13,3%	C 70,0; H 8,7; N 13,6%

341454

341454

Tabla 5 (Cont.)

R NHCH(CH ₃)COR		Punto de Fusión °C	
R ₁ = 4,-metilfenilo	R ₂ = NH(CH ₃)	175 - 176	C 69
R ₁ = 3-metilfenilo	R ₂ = NH(CH ₃)	79 - 80	
R ₁ = 3,4-dimetilfenilo	R ₂ = N(CH ₃) ₂	104 - 105	C 71
R ₁ = 2,5-dimetilfenilo	R ₂ = N(CH ₃) ₂	79 - 80	C 70
R ₁ = 2,5-diclorofenilo	R ₂ = NH(CH ₃)	168 - 169	
R ₁ = 2,6-dimetilfenilo	R ₂ = N(CH ₃) ₂	aceite	C 71,
R ₁ = 2,4-diclorofenilo	R ₂ = N(CH ₃) ₂	47 - 48	C 50,
R ₁ = 3,5-diclorofenilo	R ₂ = N(CH ₃) ₂	136 - 138	C 50,
R ₁ = 4-cloro-2-metilfenilo	R ₂ = NH(CH ₃) ₂	158 - 160	C 58,
R ₁ = 3-cloro-4-metilfenilo	R ₂ = NH(CH ₃)	156 - 157	
R ₁ = 3-cloro-2-metilfenilo	R ₂ = NH(CH ₃)	136 - 137	C 58,
R ₁ = 2-cloro-6-metilfenilo	R ₂ = NH(CH ₃)	58 - 60	C 58,
R ₁ = 5-cloro-2-metilfenilo	R ₂ = NH(CH ₃)	200 - 202	
R ₁ = 4-cloro-2-metilfenilo	R ₂ = N(CH ₃) ₂	50 - 52	59,
R ₁ = 5-cloro-2-metilfenilo	R ₂ = N(CH ₃) ₂	101 - 102	60,1
R ₁ = 3-cloro-4-metilfenilo	R ₂ = N(CH ₃) ₂	137 - 139	60,2
R ₁ = 3-cloro-2-metilfenilo	R ₂ = N(CH ₃) ₂	130 - 131	60,2
R ₁ = 3-metilfenilo	R ₂ = N(CH ₃) ₂	70 - 72	70,8

341454



2

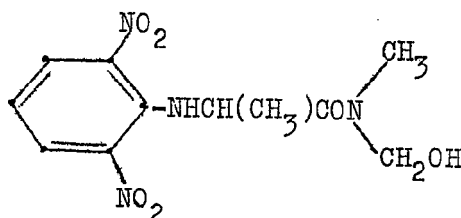
A n á l i s i s

<u>Hallado</u>	<u>Calculado</u>
C 69,2; H 8,2% N 14,4%	C 68,7; H 8,3% N 14,6%
C 71,0; H 9,1; N 12,4%	C 70,9; H 9,1; N 12,7%
C 70,4; H 8,9; N 12,6% N 11,1; Cl 28,4%	C 70,9; H 9,1; N 12,7% N 11,4; Cl 28,8%
C 71,6; H 9,0; N 10,1%	C 70,9; H 9,1; N 12,7%
C 50,5; H 5,3; N 10,8; Cl 27,1%	C 50,6; H 5,4; N 10,7; Cl 27,2%
C 50,5; H 5,3; Cl 27,1%	C 50,6; H 5,4; Cl 27,2%
C 58,3; H 6,7; N 12,3; Cl 15,6% N 12,5; Cl 15,5%	C 58,3; H 6,6; N 12,4; Cl 15,7% N 12,4; Cl 15,7%
C 58,4; H 6,7; N 12,4; Cl 15,6%	C 58,3; H 6,6; N 12,4; Cl 15,7%
C 58,3; H 6,6; N 12,4% N 12,4%	C 58,3; H 6,6; N 12,4% N 12,4%
C 59,9; H 7,1; Cl 15,0%	C 59,9; H 7,1; Cl 14,8%
C 60,1; H 6,9; N 11,4; Cl 14,9%	C 59,9; H 7,1; N 11,6; Cl 14,8%
C 60,2; H 7,2; N 11,5; Cl 14,8%	C 59,9; H 7,1; N 11,6; Cl 14,8%
C 60,2; H 6,9; N 11,3; Cl 15,0%	C 59,9; H 7,1; N 11,6; Cl 14,8%
C 70,8; H 8,6; N 13,3%	C 70,0; H 8,7; N 13,6%

341454



Ejemplo 11.- Preparación de 2-(2,6-dinitroanilino)-N-hidroximetil-N-metilpropionamida.



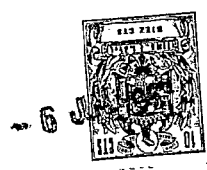
Se hizo pasar cloruro de hidrógeno gaseoso seco, durante 6 horas, por una mezcla agitada de 2-(2,6-dinitroanilino)-N-metilpropionamida (27 partes en peso) preparada como en el ejemplo 1; paraformaldehído (4,5 partes en peso) y cloruro de metileno (200 partes en volumen). La mezcla fué mantenida a temperatura ambiente durante este tiempo, y una vez completada la reacción se separó por filtración el sólido precipitado, y se lavó con solución de bicarbonato sódico.

La base libre obtenida de esta forma fué disuelta en cloruro de metileno, y la solución fué secada sobre $MgSO_4$. El disolvente fué separado bajo presión reducida, y el residuo fué cristalizado con etanol, dando 2-(2,6-dinitroanilino)-N-hidroximetil-N-metilpropionamida; p.f. de 135 a 136°C.

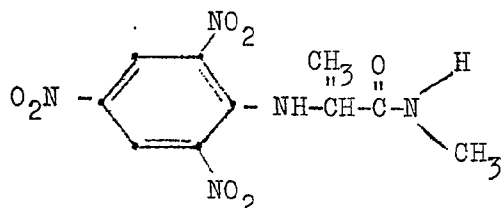
Análisis.- Calculado para $C_{11}H_{14}N_4O_6$: C, 44,3; H, 4,7%

Hallado: C, 44,7; H, 4,5%.

341454



Ejemplo 12.- Preparación de N-metil-2-(2,4,6-trinitroanilino)-propionamida. (forma DL).

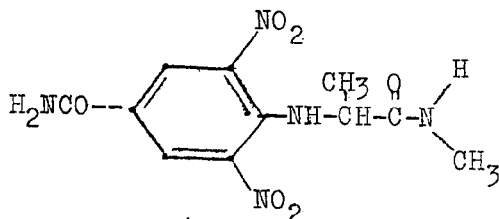


Una mezcla de cloruro de picrilo (6 partes en peso, 0,024M), alfa-aminopropionmetilamida (0,0215M), bicarbonato sódico (4 partes en peso, 0,047M) y alcohol metílico industrial, fué agitada y calentada a de 40 a 50°C durante 2 horas. La mezcla de reacción fué evaporada hasta la mitad de su volumen y se añadió agua (100 partes en volumen). El sólido amarillo que precipitó fué recogido, secado al aire y recristalizado con etanol, dando el producto deseado; p.f. de 172 a 173°C.

Análisis:- Calculado para $C_{10}H_{11}N_5O_7$: C, 38,4; H, 3,5%

Hallado: C, 38,7; H, 3,8%

Ejemplo 13.- Preparación de N-metil-2-(4-carbamóil-2,6-dinitroanilino)-propionamida (forma DL)



341454



Siguiendo un método similar al descrito en el ejemplo 12, se preparó el compuesto deseado; p.f. de 229 a 230°C.

Análisis.— Calculado para $C_{11}H_{13}N_5O_6$: C, 42,4; H, 4,2%

Hallado: C, 42,2; H, 4,2%.

Ejemplo 14.— Preparación de una composición de polvo humedecible

Se preparó un polvo humedecible que tenía buena aptitud para ser suspendido en agua, mezclando entre sí los componentes que se indican, y moliendo después en molino de martillos y moliendo al aire la mezcla.

N-metil-2-(4-metil-2,6-dinitroanilino)-propionamida	50 % en peso
Tamol 731	3 % en peso
Empicol LZ	2 % en peso
Arcilla GTY	hasta 100% en peso

donde el Tamol 731 comprende poliacrilato sódico; Empicol LZ comprende laurilsulfato sódico; y la arcilla GTY comprende un caolin.

Ejemplo 15

Para estimar la actividad herbicida, se ensayaron compuestos de la invención usando un intervalo representativo de plantas: avena (A), ballico (B), maíz (M), guisante (G), remolacha azucarera (R), linaza (L) y mostaza (Mo).

Se efectuaron dos categorías de ensayos, ensayos antes del brote y después del brote. El ensayo antes del brote consis-

341454



tió en pulverizar una formulación líquida de un compuesto de la invención, sobre un terreno en el que se habían sembrado recientemente semillas de las especies de plantas.

Los ensayos después del brote consistieron en dos tipos de ensayo, es decir, ensayos de empapamiento del terreno y pulverización sobre hojas. En los ensayos de empapamiento del terreno fué empapado con una formulación líquida que contenía un compuesto de la invención, después de haber germinado las semillas de las especies de plantas antes mencionadas; en los ensayos de pulverización sobre hojas, los brotes de plantas fueron sometidos a pulverización con tal formulación.

Las formulaciones usadas en los anteriores ensayos consistieron en 40 partes en volumen de acetona, 60 partes en volumen de agua, 05 partes en peso de un condensado de alcohol fenol/óxido de etileno, del que se dispone bajo la marca registrada Triton X-155, y un compuesto de la invención, en cantidades variables.

Las semillas de las especies de plantas antes mencionadas fueron sembradas y se dejó que germinasen en compuesto o mezcla de tierras de John Innes esterilizado con vapor de agua.

En los ensayos de pulverización en el terreno y empapamiento del terreno, el terreno sembrado, y el terreno que tenía los brotes de plantas, fueron sometidos a pulverización con un volumen equivalente a 560 litros/Ha, y empapados con un volumen equivalente a 11200 litros/Ha, respectivamente. En los ensayos de pulverización sobre hojas, los brotes de plantas fue-

341454



ron sometidos a pulverización con un volumen equivalente a 560 litros/Ha. También se efectuaron ensayos de control en los que un terreno sembrado, un terreno que tenía brotes de plantas, y unas plantas, fueron tratados con las mismas composiciones, pero que no contenían compuesto activo.

El efecto fitotóxico de los compuestos aplicados fué estimado por determinación de la reducción del peso en fresco del tallo y hoja de las plantas tratadas, respecto a las plantas de control, y representando una curva de regresión que relaciona la inhibición del crecimiento (IC) con la dosis aplicada del compuesto. La dosis requerida para una inhibición del crecimiento igual al 50 y al 90% (es decir, el peso de compuesto requerido para dar una reducción del 50 ó 90% en el peso en fresco del tallo y hoja de la planta) se indica en la siguiente tabla 6. La tabla 6 indica la dosis en forma de kg/Ha; X, Y y Z representan dosis mayores de 11,2, 14,0 y 22,4 kg/Ha, respectivamente.

341454



Tabla 6

H ₃ C R-NHCHCONHCH ₃ R =	Nivel de IC, %	Dosis inhibidora del crecimiento, kg/Ha																		
		Antes del brote (semillas)					Después del brote (plantas)													
		M	A	B	G	L	Mo	R	M	A	B	G	L	Mo	R					
2-clorofenilo	50	8,4	2,1	1,9	8,2	8,4	X	X	X	9,8	X	X	NO	SE	E	N	S	A	Y	O
	90	X	5,2	3,6	X	X			X											
2,5-dicloro- fenilo	50	X	<0,6	<0,6	X	X	X	X	Y	Y	Y	Y	11,9	8,6	7,0	Z	Z	Z	Z	Z
	90		0,9	<0,6					Y	Y			Z	Z	Z					
3,4-dicloro- fenilo	50	X	0,8	1,1	X	1,1	X	X	Y	Y	Y	Y	Z	5,6	9,0	Z	Z	Z	Z	Z
	90		4,6	X		X							Z	Z	Z					

H₃C

R-NHCHCON(CH₃)₂

R =

2-clorofenilo	50	X	1,2	4,9	2,4	8,5	1,7	2,8	Y	Y	10,3	Y	4,0	4,6	Z	13,5	11,2	Z	Z	Z	21,6
	90		X	10,0	9,0	X	X	X			Y		Y	Y	Z	Z	Z				Z
2,5-dicloro- fenilo	50	X	2,2	1,0	X	10,0	X	X	Y	Y	Y	7,1	1,7	4,0	Z	14,6	6,5	Z	Z	Z	Z
	90		X	8,4		X						Y	Y	Y	Z	Z	Z				Z
3,4-dicloro- fenilo	50	X	X	X	<0,6	<0,6	0,6	0,7	Y	Y	7,4	2,1	2,2	4,8	Z	Z	Z	Z	Z	Z	17,4
	90				6,3	2,8	2,4	2,8			Y	Y	6,3	Y							Z

341454

341454

Tabla 6

$\begin{matrix} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{R}-\text{NHCHCONHCH}_3 \\ \\ \text{R} = \end{matrix}$	Nivel de IC, %	Antes del brote (semillas)								Dosis i	
		Pulverización en el terreno								Pul	
		M	A	B	G	L	Mo	R	M	A	
2-clorofenilo	50	8,4	2,1	1,9	8,2	8,4	X	X	X	X	
	90	X	5,2	3,6	X	X					
2,5-dicloro- fenilo	50	X	<0,6	<0,6	X	X	X	X	Y	2,0	
	90		0,9	<0,6						Y	
3,4-dicloro- fenilo	50	X	0,8	1,1	X	1,1	X	X	Y	Y	
	90		4,6	X		X					
$\begin{matrix} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{R}-\text{NHCHCON}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{R} = \end{matrix}$											
2-clorofenilo	50	X	1,2	4,9	2,4	8,5	1,7	2,8	Y	Y	
	90		X	10,0	9,0	X	X	X			
2,5-dicloro- fenilo	50	X	2,2	1,0	X	10,0	X	X	Y	Y	
	90		X	8,4		X					
3,4-dicloro- fenilo	50	X	X	X	<0,6	<0,6	0,6	0,7	Y	Y	
	90				6,3	2,8	2,4	2,8			

341454



Dosis inhibidora del crecimiento, kg/Ha

Después del brote (plantas)

Pulverización en hojas							Empapamiento del terreno									
M	A	B	G	L	Mo	R	M	A	B	G	L	Mo	R			
X	X	X	X	9,8 X	X	X	N	O	S	E	E	N	S	A	Y	Ó
Y	2,0	3,0	Y	Y	Y	Y	11,9	8,6	7,0	Z	Z	Z	Z			
	Y	Y					Z	Z	Z							
Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Z	5,6	9,0	Z	Z	Z	Z			
								Z	Z							
Y	Y	Y	10,3	Y	4,0	4,6	Z	13,5	11,2	Z	Z	Z	21,6			
			Y		Y	Y		Z	Z				Z			
Y	Y	Y	Y	7,1	1,7	4,0	Z	14,6	6,5	Z	Z	Z	Z			
				Y	Y	Y		Z	Z							
Y	Y	Y	7,4	2,1	2,2	4,8	Z	Z	Z	Z	Z	Z	17,4			
			Y	Y	6,3	Y							Z			

341454



Ejemplo 16

La actividad herbicida de los compuestos indicados en las siguientes tablas 7, 8 y 9 fué estimada mediante un método diferente del descrito en el ejemplo 15, en los siguientes aspectos:

5

Todos los compuestos fueron aplicados en dosis equivalentes a 1 y 10 kg/Ha, respectivamente, en el ensayo de pulverización en terreno y pulverización en hojas, y en dosis equivalente a 20 kg/Ha en el ensayo de empapamiento de terreno.

10

Los efectos herbicidas de los compuestos de que se trata fueron estimados visualmente 7 días después de pulverizar sobre las hojas y de empapar el terreno (ensayo después del brote), y 11 días después de pulverizar sobre el terreno (ensayo antes del brote), y fueron registrados según una escala de 0 a 9 (0 = ningún efecto, y 9 = efecto herbicida muy fuerte). Una clasificación igual a 2 corresponde aproximadamente a una reducción igual al 25% del peso en fresco del tallo y hoja de las plantas tratadas, una clasificación igual a 5 corresponde aproximadamente a una reducción de peso igual al 55%, una clasificación igual a 9 corresponde a una reducción de peso igual al 95%, etc.

15

20

Los resultados se resumen en las siguientes tablas 7 a 9.

341454

341454



Tabla 7

H ₃ C R- <chem>CH3CONHCH3</chem> R =	Dosis en kg/Ha	Inhibición del crecimiento																			
		Antes del brote (semillas)						Después del brote (plantas)													
		Pulverización en el terreno			Empapamiento del terreno			Pulverización en hojas			Empapamiento del terreno										
M	A	B	G	L	Mo	F	M	A	B	G	L	Mo	R	M	A	B	G	L	Mo	R	
2-nitrofenilo	10	1	9	7	3	2	4	3	0	0	0	3	7	3	0	4	2	3	4	4	3
2,4-dinitrofenilo	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	7	0	2	1	1	0	0	0	0
2,6-dinitrofenilo	10	8	9	9	6	9	9	9	5	9	5	8	9	9	8	8	3	9	8	6	6
2,6-dinitro-4-trifluoro- etilfenilo	10	6	7	9	1	8	9	8	2	1	4	6	9	8	1	0	1	0	0	0	0
2,6-dinitrofenilo (deriv. L-alanina)	10	2	2	0	1	5	8	4	3	3	2	5	8	8	3	6	7	3	7	8	8
2,6-dinitrofenilo (deriv. D-alanina)	10	8	8	6	5	9	9	9	5	8	1	9	8	9	7	7	7	1	9	8	7
4-metil-2,6-dinitrofenilo	10	9	8	8	7	9	9	9	7	8	7	9	9	9	8	8	8	7	9	8	9
4-cloro-2,6-dinitrofenilo	10	6	8	9	1	9	4	8	7	5	6	4	8	3	2	5	6	4	9	8	2
2,6-dinitro-4-trifluoro- metilfenilo (deriv. D-alanina)	10	8	8	8	0	8	7	9	3	2	0	8	7	0	3	2	0	3	9	7	6

341454

341454

Tabla 7

$\begin{matrix} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{R}-\text{NHCHCONHCH}_3 \\ \\ \text{R} = \end{matrix}$	Dosis en kg/Ha	Antes del brote (semillas)								In		
		Pulverización en el terreno								Pulverización		
		M	A	B	G	L	Mo	P	M	A	P	
2-nitrofenilo	10 1	1 0	9 0	7 0	3 0	2 0	4 0	3 0	0 0	1 0	0 0	
2,4-dinitrofenilo	10 1	0 0	2 2	1 1	0 0	0 0	3 3	2 2	0 5	0 9	0 0	
2,6-dinitrofenilo	10 1	8 4	9 8	9 5	6 2	9 5	9 4	9 4	5 2	9 5	0 0	
2,6-dinitro-4-trifluoro- metilfenilo	10 1	6 3	7 5	9 6	1 0	8 0	9 0	8 0	3 2	1 0	0 1	
2,6-dinitrofenilo (deriv. L-alanina)	10 1	2 0	2 0	0 0	1 0	5 0	8 0	4 0	3 2	3 1	2 0	
2,6-dinitrofenilo (deriv. D-alanina)	10 1	8 5	9 8	8 6	5 1	9 5	9 4	9 6	5 3	8 1	7 2	
4-metil-2,6-dinitrofenilo	10 1	9 8	9 8	9 8	7 4	9 9	9 9	9 9	7 7	8 7	7 3	
4-cloro-2,6-dinitrofenilo	10 1	6 0	8 6	9 7	1 0	9 4	4 0	8 3	7 7	5 2	6 3	
2,6-dinitro-4-trifluoro- metilfenilo (deriv. D-alanina)	10 1	8 1	8 6	8 6	0	8 3	7 3	9 2	3 2	3 1	2 0	

341454



Inhibición del crecimiento

Después del brote (plantas)

Pulverización en hojas							Empapamiento del terreno							
M	A	B	G	L	Mo	R	Dosis en kg/Ha	M	A	B	G	L	Mo	R
0	1	1	3	3	7	3	20	3	4	2	3	4	4	3
0	0	0	1	1	2	0	20	0	1	1	0	0	0	0
0	0	0	3	3	7	2	20	0	1	1	0	0	0	0
5	9	7	5	8	9	9	20	6	8	8	3	9	8	6
2	5	3	3	6	9	8	20	6	5	6	1	9	5	5
3	1	4	3	6	6	1	20	6	5	6	1	9	5	5
2	0	1	2	4	5	0	20	6	5	6	1	9	5	5
3	3	2	5	7	8	8	20	3	6	7	3	7	8	8
2	1	0	2	3	8	3	20	3	6	7	3	7	8	8
5	8	7	6	9	8	9	20	4	7	7	1	9	8	7
3	1	2	3	7	8	7	20	4	7	7	1	9	8	7
7	8	7	6	9	9	9	20	8	8	8	7	9	8	9
7	7	3	5	9	9	8	20	8	8	8	7	9	8	9
7	5	6	4	9	7	3	20	7	7	8	7	9	9	4
7	2	3	4	8	8	2	20	7	7	8	7	9	9	4
3	3	2	3	9	7	0	20	-	-	-	-	-	-	-
2	1	0	1	4	6									

341454

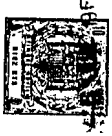
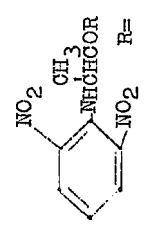


Tabla 3

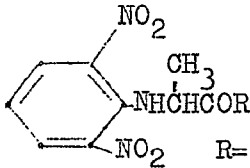
H ₃ C R-NHCHON(CH ₃) ₂ R =	Dosis en kg/Ha	Inhibición del crecimiento													
		Antes del brote (semillas)						Después del brote (plantas)							
		Pulverización en el terreno						Empapamiento del terreno							
2-ortil-4-clorofenilo	10	M	A	B	G	L	Mo	R	M	A	B	G	L	Mo	R
	1	3	3	0	6	9	8	6	1	1	1	6	8	8	7
2-nitrofenilo	10	0	0	0	0	5	2	0	0	0	0	1	2	2	3
2,4-dinitrofenilo	10	2	7	7	4	0	3	0	0	3	2	6	2	8	8
	1	0	0	0	0	0	0	4	1	1	1	1	1	4	1
2,6-dinitrofenilo	10	0	1	0	0	0	5	4	1	1	1	2	5	5	2
	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	4	4	1
2-nitro-4-trifluorometil fenilo	10	5	6	7	1	5	8	7	6	8	7	6	9	9	9
	1	0	1	0	0	0	0	2	2	1	1	2	4	8	5
2,5-dinitro-4-trifluoro- metilfenilo	10	0	0	0	0	0	4	2	0	1	2	2	5	8	8
	1	0	0	0	0	3	1	2	0	0	0	0	1	7	5
-NHCH ₂ CH ₃	10	6	8	8	0	9	8	9	7	8	8	5	7	8	9
	1	1	7	1	1	3	1	1	4	6	3	2	5	7	6
-NHCH ₂ CH=CH ₂	10	7	9	8	0	8	7	8	3	6	7	5	8	8	8
	1	0	5	2	0	0	0	2	1	2	1	0	5	6	7
-NHCH(OH)(CH ₃)CH ₂ CH ₃	10	1	0	0	0	3	1	3	2	1	1	4	6	7	8
	1	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	1	2	5	1



341454

341454

Tabla 8

H_3C $\text{R}-\text{NHCHCON}(\text{CH}_3)_2$ $\text{R} =$	Dosis en kg/Ha	Antes del brote (semillas)								In		
		Pulverización en el terreno								Pulveriz		
		M	A	B	G	L	Mo	R	M	A	B	
2-metil-4-clorofenilo	10	3	3	0	6	9	8	6	1	1	1	
	1	0	0		0	5	2	0	0	0	0	
2-nitrofenilo	10	2	7	7	4	0	3	0	0	3	2	
	1	0	0	0	0		0			1	1	
2,4-dinitrofenilo	10	0	1	0	0	0	5	4	1	1	1	
	1		0				0	0	1	0	0	
2,6-dinitrofenilo	10	5	6	7	1	5	8	7	6	8	7	
	1	0	1	0	0	0	0	2	2	1	1	
2-nitro-4-trifluorometilfenilo	10	0	0	0	0	0	4	2	0	1	2	
	1						0	0		0	0	
2,6-dinitro-4-trifluorometilfenilo	10	0	0	0	0	3	1	2	2	0	1	
	1					1	0	0	1		0	
												
-NECH ₂ CH ₃	10	6	8	8	0	9	8	9	7	8	8	
	1	1	7	1		3	1	1	4	6	3	
-NECH ₂ CH=CH ₂	10	7	9	8	0	8	7	8	3	6	7	
	1	0	5	2		0	0	2	1	2	1	
-NHCH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	10	1	0	0	0	3	1	3	2	1	1	
	1	0				0	0	0	1	1	0	

341454



Inhibición del crecimiento

Después del brote (plantas)

Pulverización en hojas

Empapamiento del terreno

M	Pulverización en hojas						Dosis en kg/Ha	Empapamiento del terreno						
	A	B	G	L	Mo	R		M	A	B	G	L	Mo	R
1	1	1	6	8	8	7	20	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	1	2	2	3								
0	3	2	6	2	8	8	20	5	5	4	2	6	4	2
	1	1	1	1	4	1								
1	1	1	2	5	5	2	20	0	0	0	0	3	1	0
1	0	0	1	4	4	1								
6	8	7	6	9	9	9	20	5	7	9	5	9	9	9
2	1	1	2	4	8	5								
0	1	2	2	5	8	8	20	0	2	5	2	2	5	5
	0	0	0	1	7	5								
2	0	1	3	4	7	5	20	2	1	3	1	6	5	3
1		0	0	1	1	0								
7	8	8	5	7	8	9	20	0	8	7	4	9	7	6
4	6	3	2	5	7	6								
3	6	7	5	8	8	8	20	2	6	7	1	8	7	7
1	2	1	0	5	6	7								
2	1	1	4	6	7	8	20	1	1	1	1	4	4	4
1	1	0	1	2	5	1								

341454



40

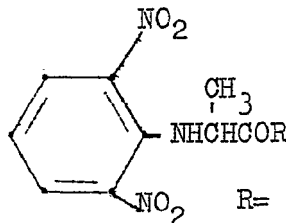
Tabla 8 (continuación)

Dosis en kg/Ha	Inhibición del crecimiento										Después del brote (plantas)	Empapamiento del terreno														
	Antes del brote (semillas)					Después del brote (plantas)																				
	Pulverización en el terreno					Pulverización en hojas																				
R=	M	A	B	G	L	M	A	B	G	L	M	A	B	G	L	M	A	B	G	L	M	R				
<chem>CN(C)C1=CC(=C(C=C1)[N+](=O)[O-])C</chem>	10	0	0	0	0	2	2	6	6	6	5	6	3	4	9	7	9	20	0	1	4	0	7	2	6	
	1					0	0	0	0	0	3	3	1	1	5	7	6									
<chem>CN(C)C1=CC(=C(C=C1)[N+](=O)[O-])C</chem>	10	0	4	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	5	4	7	20	0	0	0	0	0	0	0	0
	1	4									4	2	5													
<chem>CN(C)C1=CC(=C(C=C1)N)C</chem>	10	0	0	0	0	2	0	0	0	0	2	1	0	0	6	6	8	20	0	0	0	0	0	0	0	0
	1					0					5	3	6													
<chem>CN1CCCC1</chem>	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	4	9	3	20	0	0	0	0	0	0	0	0
	1										0	1	6	0												
<chem>CN(C)C1=CC(=C(C=C1)N)C</chem>	10	0	0	0	0	4	3	4	4	3	1	3	1	3	6	9	4	20	2	4	6	1	7	9	2	
	1					0	0	0	0	0	1	1	0	1	2	8	2									

341454

341454

Tabla 8 (continuación)

 $\text{R} =$	Dosis								Inh		
	en	Antes del brote (semillas)									
	kg/Ha	Pulverización en el terreno							Pulver		
		M	A	B	G	L	Mo		M	A	
$-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$	10	0	0	0	0	2	2	0	5	6	0
	1					0	0	0	3	3	0
$-\text{NHC}_6\text{H}_5$	10	0	4	0	0	0	0	0	2	0	0
	1		4						0		
$-\text{N} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$	10	0	0	0	0	2	0	0	2	1	0
	1					0			1	0	
piperidino	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1										
$-\text{NHN}(\text{CH}_3)_2$	10	0	0	0	0	4	3	0	1	3	1
	1					0	0	0	1	1	0

341454



Inhibición del crecimiento

Después del brote (plantas)

Pulverización en hojas

Empapamiento del terreno

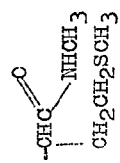
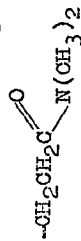
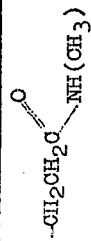
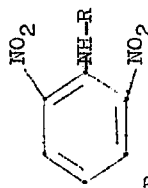
	Pulverización en hojas						Dosis en kg/Ha	Empapamiento del terreno						
	M	A	B	G	L	Mo		R	M	A	B	G	L	Mo
5	6	3	4	9	7	9	20	0	1	4	0	7	2	6
3	3	1	1	5	7	6								
2	0	0	0	5	4	7	20	0	0	0	0	0	0	0
0				4	2	5								
2	1	0	0	6	6	8	20	0	0	0	0	0	0	0
1	0			5	3	6								
0	0	0	2	4	9	3	20	0	0	0	0	4	0	0
			0	1	6	0								
1	3	1	3	6	9	4	20	2	4	6	1	7	9	2
1	1	0	1	2	8	2								

341454



Tabla 9

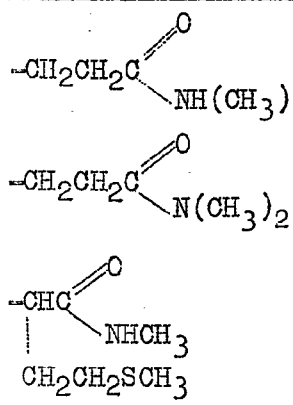
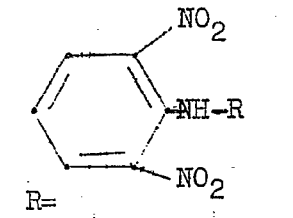
R=	Dosis Antes del brote (semillas)		Inhibición del crecimiento Después del brote (plantas)																		
	Pulverización en el terreno						Pulverización en hojas						Empapamiento del terreno								
	M	A	B	G	L	Mo	M	A	B	G	L	Mo	M	A	B	G	L	Mo	R		
10	0	0	1	0	3	4	4	6	6	5	6	8	8	20	0	6	7	0	7	5	5
1			0		0	0	4	4	2	3	5	8	7								
10	0	1	0	0	2	5	2	2	2	3	6	9	8	20	0	2	6	0	8	9	5
1			0		0	0	2	1	1	2	2	7	3								
10	0	0	0	0	2	6	2	4	2	3	8	9	7	20	1	4	6	2	9	9	1
1					0	0	1	0	0	1	7	8	2								



341454

341454

Tabla 9



Dosis en kg/Ha	Antes del brote (semillas)							Inh:		
	Pulverización en el terreno							Pulveriza		
	M	A	B	G	L	Mo	M	A	B	
10	0	0	1	0	3	4	4	6	6	
1			0		0	0	4	4	2	
10	0	1	0	0	2	5	2	2	2	
1		0			0	0	2	1	1	
10	0	0	0	0	2	6	2	4	2	
1					0	0	1	0	0	

341454



Inhibición del crecimiento

Después del brote (plantas)

Pulverización en hojas							Empapamiento del terreno							
M	A	B	G	L	Mo	R	Dosis en kg/Ha	M	A	B	G	L	Mo	R
4	6	6	5	6	8	8	20	0	6	7	0	7	5	5
4	4	2	3	5	8	7								
2	2	2	3	6	9	8	20	0	2	6	0	8	9	5
2	1	1	2	2	7	3								
2	4	2	3	8	9	7	20	1	4	6	2	9	9	1
1	0	0	1	7	8	2								

341454



Ejemplo 17.- Evaluación de los compuestos en el campo

5 Se hizo otra evaluación de la actividad herbicida antes del brote, de los compuestos de la invención, pulverizando una composición de polvo humedecible, preparada como en el anterior ejemplo 14, en zonas de campo. Las zonas, que habían sido cultivadas recientemente, después de 6 meses en barbecho con hierba, fueron sometidas a pulverización en cantidad de 2,2 y 4,5 kg de material activo por Ha, y al cabo de 54 días se hizo un recuento de la totalidad de malas hierbas presentes en la zona.

10 Los resultados obtenidos se presentan en la siguiente tabla 10, y se verá que el control de malas hierbas obtenido con la anilinoalcoholcarboxamida fué mejor que el proporcionado por el herbicida Diuron, N'-(3,4-diclorofenil)-N,N-dimetilurea, del que se dispone en el comercio, y que las zonas de control no tratadas mostraron abundante crecimiento de malas hierbas.

341454



Tabla 10

<u>Compuesto</u>	<u>kg de material activo por Ha</u>	<u>Total de malas hierbas</u>
N-metil-2-(4-metil-2,6-dinitroanilino)-propionamida	2,2	161
	4,5	62
N'-(3,4-diclorofenil)-N,N-dimetilurea	2,2	320
	4,5	136
Sin tratar	--	558
	--	500
	--	590
	--	652

341454

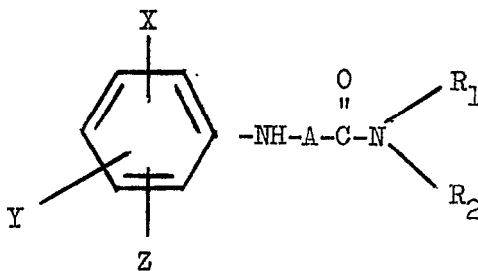


La presente solicitud que corresponde a la
presentada en Gran Bretaña, el 8 de junio de 1.966, bajo
el número 25473/66 prov. y 2 de julio de 1.966 completa,
se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Es-
tatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente
de Invención en España, por VEINTE años, son los si-
guientes:

10 1.- Procedimiento para preparar anilinoalco-
hilcarboxamidas de fórmula:

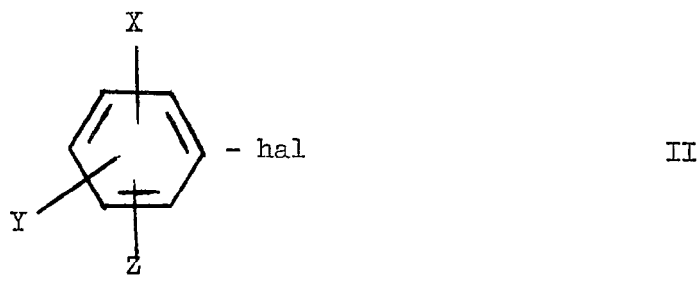


15
5.6.67.

donde A representa un grupo alcoholeno sustituido o no
sustituido, de 1 a 6 átomos de carbono; R₁ y R₂, que pue-
den ser iguales o diferentes, representan cada una un áto-
mo de hidrógeno, un grupo alcoholo, arilo o alqueno sus-



tituídos o no sustituídos, o un grupo NR_3R_4 , donde R_3 y R_4 representan individualmente, cada una, un átomo de hidrógeno o un grupo alcoholo de 1 a 4 átomos de carbono, con la salvedad de que R_1 y R_2 no sean ambas átomos de hidrógeno ni grupos NR_3R_4 , o que R_1 y R_2 , junto con el átomo de nitrógeno al que están unidas, forman un sistema de anillo heterocíclico, que contiene opcionalmente otro heteroátomo; X, Y y Z, que pueden ser iguales o diferentes, representan, cada una, un átomo de hidrógeno o halógeno, un grupo ciano o nitro, un grupo alcoholo o arilo sustituidos o no sustituidos, un grupo alcoholosulfonilo, o un grupo amino o carbamoilo, o sus derivados mono- o di-N-alcohólicos, con la salvedad de que no todos los radicales X, Y y Z representen átomos de hidrógeno, y siendo al menos uno de los grupos X, Y y Z un grupo fuertemente aceptor de electrones, cuyo procedimiento comprende hacer reaccionar un compuesto que tiene la fórmula general:

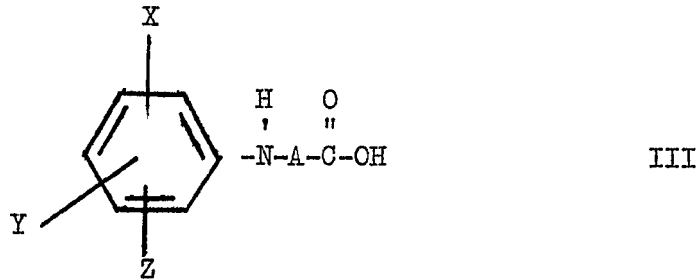


18 con un aminoácido $NH_2-A-COOH$, dando un ácido que tiene la
 5.6.67.

341454



fórmula general:



5 convertir este ácido en el correspondiente cloruro de
ácido, y hacer reaccionar dicho cloruro de ácido con una
amina HNR_1R_2 donde X, Y, Z, A, R_1 y R_2 tienen los signi-
ficados indicados antes; con la salvedad de que al menos
uno de los grupos X, Y y Z sea un grupo fuertemente acep-
tor de electrones, y que hal representa un átomo de flúor,
cloro o bromo.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1,
donde la reacción entre el haluro y el aminoácido se efec-
túa en presencia de una base.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2,
donde la base es una base nitrogenada, o un carbonato, bi-
carbonato o hidróxido de metal alcalino o alcalinotérreo.

15 4.- Procedimiento según la reivindicación 3,
donde la base es piridina o carbonato, bicarbonato o hi-
dróxido sódico o potásico.

19 5.- Procedimiento según cualquiera de las rei-
vindicações 1 a 4, donde la reacción entre el haluro y
5.6.67.



el aminoácido se efectúa en presencia de un disolvente inerte.

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, donde el disolvente es un alcohol.

5 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde la reacción entre el haluro y el aminoácido se efectúa a una temperatura de 50 a 150°C.

10 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, donde la reacción se efectúa a una temperatura de 70 a 120°C.

15 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde el ácido resultante de la reacción entre el haluro y el aminoácido es convertido en su cloruro de ácido por reacción con cloruro de tionilo, en presencia de un disolvente inerte.

10.- Procedimiento según la reivindicación 9, donde el disolvente inerte es benceno.

20 11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde la reacción entre el cloruro de ácido y la amina HNR_1R_2 se efectúa en presencia de un disolvente inerte.

12.- Procedimiento según la reivindicación 11, donde el disolvente es cloruro de metileno.

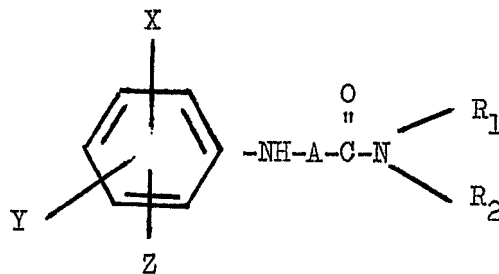
25 13.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, donde la reacción entre el cloruro
5.6.67.



ro de ácido y la amina HNR_1R_2 se efectúa a una temperatura de -20 a $+100^\circ\text{C}$.

14.- Procedimiento según la reivindicación 13, donde la reacción se efectúa a una temperatura de -20 a $+30^\circ\text{C}$.

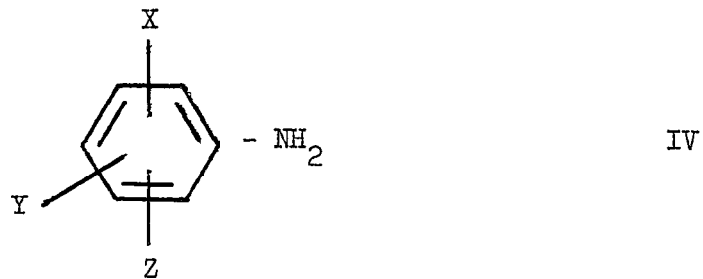
15.- Procedimiento para preparar anilinoalcoholcarboxamidas de fórmula:



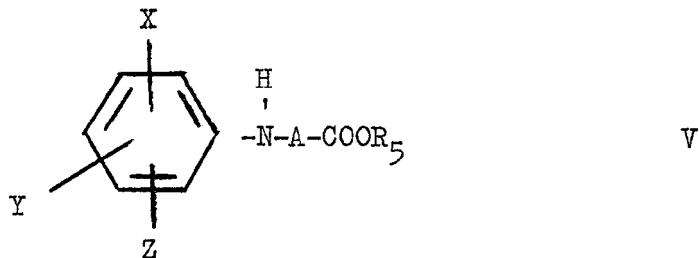
donde A representa un grupo alcoholeno sustituido o no sustituido, de 1 a 6 átomos de carbono; R_1 y R_2 , que pueden ser iguales o diferentes, representan cada una un átomo de hidrógeno, un grupo alcoholo, arilo o alqueno sustituidos o no sustituidos, o un grupo NR_3R_4 , donde R_3 y R_4 representan individualmente, cada una, un átomo de hidrógeno o un grupo alcoholo de 1 a 4 átomos de carbono, con la salvedad de que R_1 y R_2 no sean ambos átomos de hidrógeno ni grupos NR_3R_4 , o que R_1 y R_2 , junto con el átomo de nitrógeno al que están unidas, forman un sistema de anillo heterocíclico, que contiene opcionalmente otro heteroátomo; X, Y y Z, que pueden ser iguales o diferentes,



representan, cada una, un átomo de hidrógeno o halógeno, un grupo ciano o nitro, un grupo alcohilo o arilo sustituidos o no sustituidos, un grupo alcohilsulfonilo, o un grupo amino o carbamoilo, o sus derivados mono- o di-N-al
 5 cohílicos, con la salvedad de que no todos los radicales X, Y y Z representen átomos de hidrógeno, y no representando ninguno de los grupos X, Y ó Z un grupo fuertemente aceptor de electrones, cuyo procedimiento comprende hacer reaccionar un compuesto que tiene la fórmula general:



10 con un compuesto hal-A-COOR₅, dando un éster que tiene la fórmula:



13 y hacer reaccionar este éster con una amina HNR₁R₂, donde X, Y, Z, A, R₁ y R₂ tienen los mismos significados in
 5.6.67.



. 8 JUL

5 dicados antes, con la salvedad de que ninguno de los grupos X, Y y Z represente grupos fuertemente aceptores de electrones, hal representa un átomo de flúor, cloro o bromo, y R_5 representa un grupo alcoholo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono.

16.- Procedimiento según la reivindicación 15, donde la reacción entre la amina aromática IV y el éster hal-A-COOR₅ se efectúa a una temperatura de 50 a 200°C.

10 17.- Procedimiento según la reivindicación 16, donde la reacción se efectúa entre 80 y 120°C.

15 18.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 17, donde el éster V es convertido en la amida correspondiente calentando el éster junto con la amina HNR_1R_2 , a una temperatura de 80 a 180°C.

19.- Procedimiento según la reivindicación 18, donde la reacción se efectúa a una temperatura de 100 a 150°C.

20 20.- Procedimiento según las reivindicaciones 18 ó 19, donde el éster y la amina HNR_1R_2 son calentados juntos en un disolvente inerte.

21.- Procedimiento según la reivindicación 20, donde el disolvente es un alcohol.

25 22.- Procedimiento para preparar anilinoalcoholcarboxamidas.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de cincuenta y cuatro ho-

341454



jas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 8 JUL. 1968

P. A.

Alberto de Echevarría
Alberto de Echevarría
Por Encargo

341454

G.D.S.
18.6.68.