

404410

- 6 SET.



PATENTE DE INVENCION

Ref: Case No. 24.045.

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para realzar los rendimientos en las cosechas.

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____

Solicitante AMERICAN CYANAMID COMPANY, entidad norteamericana, residente en Berdan Avenue, Township of Wayne, Estado de New Jersey, EE.UU. de A.

Int. Cl. ² A01C

Este invento se refiere a un procedimiento para inhibir el crecimiento de yemas (brotes) en las plantas. En particular, este invento se refiere a la aplicación, sobre las plantas, de cantidades no-fitotóxicas pero suficientes para inhibir el creci-

5.



miento de las yemas de ciertos derivados de 2,6-dinitroanilina.

5. En la ciencia de la horticultura, la inhibición del crecimiento de las yemas (brotes) de las plantas es comunmente deseable. El crecimiento de vástagos (retoños) de yemas (brotes) axiales reduce el rendimiento de frutos en las cosechas comerciales y, en el tabaco, afecta adversamente el desarrollo de las hojas que se emplean comercialmente. El desarrollo incontrolado de yemas (brotes) terminales también afectan adversamente a las plantas y el rendimiento de la cosecha. Por tanto, también se evita ventajosamente, el desarrollo incontrolado de yemas (brotes) terminales y adventicias en los tubérculos y bulbos, tales como en las patatas (papas) y cebollas.

15. El método convencional, para asegurar un suministro adecuado de materias nutritivas a las hojas cosechables y a los frutos, consiste en la eliminación física de las yemas (brotes) indeseables. La altura de las plantas se controla cortando la punta (ápice) del tallo. En el caso del tabaco, esto significa remover flores y algunas de las hojas superiores cuando la planta está próxima al estado de maduración. Este proceso es comúnmente conocido como "desmoche" ("descope").
20. En el caso de yemas (brotes) axilares, o de vástagos (retoños), el crecimiento indeseado se elimina generalmente a mano, en un proceso largo y laborioso.

25. Uno de los objetivos de este invento es, por tanto, proporcionar un conveniente método químico para inhibir el crecimiento de las yemas (brotes) en las plantas,
- 30.

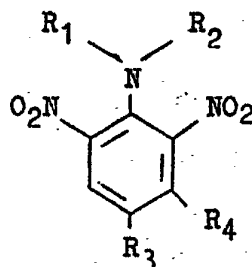
404410

- 3 -



- sin afectar adversamente las hojas y los frutos cosechables u otras partes deseables y útiles. El otro objetivo, es el de proporcionar composiciones químicas que controlen con efectividad el crecimiento de los retoños (vástagos). Un objetivo adicional es proporcionar composiciones que no introduzcan residuos tóxicos en hojas y frutos cosechables, al ser usados en cantidades requeridas para la inhibición de yemas (brotes) de las plantas. Otros objetivos y ventajas se harán aparentes con la descripción de la invención que sigue a continuación.

Se ha encontrado que ciertos sustituidos (derivados) de 2,6-dinitroanilinas son efectivos para controlar el crecimiento de las yemas (brotes) en las plantas. Estos compuestos tienen la siguiente fórmula:



15. donde R_1 representa a un miembro seleccionado del grupo que consta de hidrógeno, alquilo inferior C_1-C_8 , alquilo sustituido inferior C_1-C_8 , y alqueno inferior C_2-C_4 ; R_2 es alqueno inferior C_2-C_4 , cicloalquilo C_3-C_6 , alquilo inferior C_1-C_8 , o alquilo sustituido inferior C_1-C_8 ;
20. R_3 es hidrógeno, halógeno, alquilo inferior C_1-C_4 , alcoxi inferior C_1-C_4 , $-CF_3$, $-CN$, $-SO_2NR_5R_6$ ó $-SO_2R_7$; R_4 representa hidrógeno, halógeno, amino, monoalquilamino inferior C_1-C_4 , dialquilamino inferior C_1-C_4 , alcoxi inferior C_1-C_4 , alquiltio inferior C_1-C_4 o alquilo inferior



C_1-C_4 ; R_5 y R_6 cada uno representa hidrógeno o alquilo inferior C_1-C_4 ; R_7 es alquilo inferior C_1-C_4 .

La expresión (término) "alquilo sustituido inferior" significa alquilos que tienen de 1 a 8 átomos de carbono y están sustituidos con uno de los sustituyentes seleccionados del grupo que consta de halógeno, alcoxilo C_1-C_2 , amino, nitro y ciano, cicloalquilo C_3-C_6 , y alquilo inferior C_1-C_7 .

5. Los compuestos en los cuales R_1 y R_2 tomados conjuntamente tienen un total de 3 a 6 átomos de carbono, son los preferidos.

10. Los grupos ilustrativos de los alquilos inferiores son: metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, 3-pentilo, 2-pentilo, 3-hexilo, n-heptilo, n-octilo y similares.

15. Los grupos ilustrativos de los alquenos inferiores son: vinilo, alilo, 1-propenilo, isopropenilo, 1-butenilo, 3-butenilo y similares.

20. Los grupos ilustrativos de los cicloalquilos son: ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo y ciclohexilo.

Grupos ilustrativos de los halógenos son: fluor, cloro, bromo, y yodo. Cloro es el preferido.

25. Los siguientes compuestos son ilustrativos de los que son útiles en el proceso de esta invención: N,N-di-n-propilo-4-trifluormetilo-2,6-dinitroanilina; N,N-dialilo-4-trifluormetilo-2,6-dinitroanilina; N-etilo-N-n-butilo-4-trifluormetilo-2,6-dinitroanilina; N,N-di-n-propilo-2,6-dinitro-p-toluidina; 3,4-dimetilo-2,6-dinitro-N,N-di-n-propilanilina; 3-cloro-4-metilo-2,6-dinitro-N,N-di-n-propilanilina; 4-cloro-3-metilo-2,6-dinitro-N,N-di-n-propil-

30.

404410



- 5 -

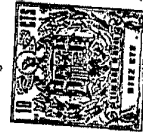
5. anilina; 3,4-dimetilo-2,6-dinitro-N-n-propilo-N-ciclopropilanilina; 2,6-dinitro-4-trifluormetilo-N-n-propilo-N-ciclopropilmetilanilina; 4-ter-butilo-2,6-dinitro-N-sec-butilanilina; 2,6-dinitro-4-trifluormetilo-N-(ciclopropilmetil)anilina; 4-ter-butilo-2,6-dinitro-N-N-di-n-propilanilina; 4-(dimetilsulfamoilo)-3-metilo-2,6-dinitro-N,N-di-n-propilanilina; N-sec-butilo-2,6-dinitro-3-metilo-4-(metilsulfonilo)anilina; 3,4-dimetilo-2,6-dinitro-N-(3-pentilo)anilina; N-sec-butilo-3,4-dimetilo-2,6-dinitroanilina.

10.

En la literatura se encuentran métodos apropiados y bien conocidos para la preparación de algunos de los ingredientes activos. Vease, por ejemplo, U.S. Patent 3,257,190. Ejemplos de otros métodos se enumeran a continuación.

15.

20. En el uso del método de este invento, los compuestos de anilina se aplican a las plantas en las cuales se desea controlar el crecimiento de las yemas (brotes). Los ingredientes activos poseen generalmente actividad sistémica (sistémica) y, por lo tanto, aunque el contacto directo entre el ingrediente activo y la yema (brote) es deseable, por lo general no es requerido. En conformidad, la aplicación de la composición puede hacerse al follaje de las plantas, o en el caso de los bulbos o tubérculos recogidos (cosechados) se puede aplicar directamente a ellos. Los ingredientes activos se emplean preferiblemente en combinación con adyutores (adyuvantes) y auxiliares de formulación convencionales en la horticultura. Ellos pueden usarse en combinación con adyutores (adyuvantes) sólidos o líquidos, y formulados como polvo, concen-
- 25.
- 30.



trados de polvo, polvos humedecibles (mojables), y líquidos. La aplicación de estos productos puede hacerse empleando técnicas convencionales, como, con espolvoreadores, atomizadores de mano, tubos asperjadores, atomizadores de polvo y otros equipos similares.

5.

El ingrediente activo puede formularse inicialmente como una composición concentrada, que consta del ingrediente activo en un adyuvante (adjutor) sólido o líquido cuya función es la de un auxiliar de formulación o de un agente acondicionador. Esto permite mezclar posteriormente los concentrados con el apropiado vehículo sólido o líquido, haciendo posible la rápida asimilación por los sistemas vegetales.

10.

Adyuvantes (adjutores) líquidos, útiles para la disolución, suspensión o distribución de los tóxicos incluyen, por ejemplo, a los siguientes solventes orgánicos o mezclas de ellos: hexano, benceno, tolueno, acetona, ciclohexanona, metil-etil-cetona, isopropanol, butanodiol, metanol, xileno, dioxano, éter isopropílico, dicloruro de metilo, tetracloruro de etileno, naftaleno hidrogenado, solvente de nafta, y fracciones de petróleo, como keroseno.

20.

Los adyuvantes (adjutores) sólidos útiles para dispersar en ellos o absorber sobre ellos a los tóxicos incluyen, por ejemplo, a: arcillas naturales, tales como la arcilla de porcelana, bentonita, attapulguita; otros materiales naturales, tales como el talco, pirofilita, cuarzo, tierra diatomácea (de diatomeas), galactita ("tierra de Fuller"), yeso, roca de fosfato, caolín, cenizas volcánicas de kieselgur, y azufre; materiales modificados quími-

25.

30.

404410



- 7 -

- camente, tales como bentonita lavada con ácido, fosfato de calcio precipitado, carbonato de calcio precipitado, magnesia calcinada, y sílice coloidal; y otros materiales tales como corcho pulverizado, madera pulverizada y cáscara de nueces de pacana pulverizada. Para la máxima absorción y facilidad de manipulación, estos materiales se usan en forma de partículas muy finamente divididas cuyo tamaño varía de malla (tyler) 20 a 40 o más pequeñas. Con anterioridad a las aplicaciones en el campo, generalmente se diluyen las composiciones sólidas y líquidas con
5. centradas mediante la incorporación de un vehículo sólido o líquido. Entre los vehículos sólidos adecuados, en los cuales las composiciones concentradas se mezclan o son absorbidas, se encuentran los adyuvantes sólidos anteriormente mencionados; fertilizantes, tales como nitrato de amonio, urea, superfosfato, mantillo (compostura), estiércol y humus; pesticidas; otros hierbicidas; arena y similares. Entre los vehículos líquidos apropiados, en los cuales las composiciones concentradas se disuelven, suspenden o emulsifican, o dispersan, se encuentran, por ejemplo, agua y
10. los adyuvantes previamente mencionados.
- 15.
- 20.

Formulaciones en polvo se preparan pulverizando aproximadamente entre 0,01 % y 25 % en peso del compuesto activo con alrededor de 99,99 % a 75 % en peso del diluyente sólido inerte.

25.

Los concentrados de polvo se preparan de manera similar, con la excepción de que se aumenta el porcentaje en peso del ingrediente activo a aproximadamente un 25% a 75 % en peso de la composición.

30. Formulaciones de polvos humedecibles (mojables, dig



- persibles en agua), útiles en la aplicación de este invento, se pueden preparar pulverizando conjuntamente desde aproximadamente 25 % a 75 % en peso del compuesto activo con alrededor de 15 % a 65 % de un vehículo sólido finamente dividido, tal como el "Attaclay"^(R) (tierra de batán de la Minerals and Chemicals Corporation of America), caolín, tierra de diatomeas (diatomácea) o talco; alrededor de 2 % a 5 % en peso de un dispersante, tal como lignosulfonato; y desde alrededor de 2 % a 5 % en peso de un emulsificador aniónico-noiónico, tal como los indicados en la Tabla I debajo. Para su aplicación, dichas formulaciones de polvos humedecibles (dispersibles en agua) se dispersan en agua u otros líquidos no-fitotóxicos.
5. Las formulaciones preferidas son las soluciones y/o suspensiones acuosas. Las concentraciones del ingrediente activo, que están generalmente efectivas para el control del crecimiento de las yemas (brotes, botones), varían de unas 100 ppm a unas 4000 ppm. Composiciones de mas baja concentración son generalmente útiles para controlar el crecimiento de los retoños (botones, renuevos) en los tubérculos y bulbos. Por ejemplo, composiciones en las cuales el ingrediente activo está presente en concentraciones de unas 10 ppm a unas 1.000 ppm son generalmente efectivas en el control del crecimiento de botones (yemas) en patatas (papas) y cebollas. Esto se logra mediante una simple inmersión de las patatas o cebollas, por un periodo de unos 30 segundos a 90 segundos, en una solución del ingrediente activo y permitiendo que se sequen.
10. Las formulaciones líquidas típicas se indican en
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

404410



- 9 -

Tabla I que sigue. En cada caso, los porcentajes indica
dos se refieren al peso.

T A B L A I

<u>Formulación Líquida A</u> 45 % - 3,4-dimetilo-2,6-dinitro-N,N-di-n-propilanilina 5 % - fenoxinonilo polioxietileno etanol 50 % - xileno
<u>Formulación Líquida B</u> 35 % - N,N-di-n-propilo-4-trifluormetilo-2,6-dinitro- anilina 5 % - emulsificador aniónico-noiónico de sal de cal- cio del ácido miristil-bencenosulfónico y el oleato de un glicol polioxietilénico (peso mo- lecular = 350) 60 % - xileno
<u>Formulación Líquida C</u> 40 % - N,N-dialilo-4-trifluormetilo-2,6-dinitroanilina 7 % - emulsificador aniónico-noiónico de B (encima) 53 % - xileno

Formulaciones típicas de polvos dispersibles en
agua que pueden usarse en el ejercicio de la presente in-
vención se enumeran en la Tabla II debajo.

5.

T A B L A IIFormulación de Polvo Dispersible en Agua A

- 40 % - 3,4-dimetilo-2,6-dinitro-N,N-di-n-propilanilina
- 50 % - Attaclay[®] (tierra de batán de la Minerals & Chemicals Corporation of America, Inc.)
- 5 % - lignosulfonato de sodio
- 5 % - fenoxinonilo polioxietileno etanol

Formulación de Polvo Dispersible en Agua B

- 35 % - N,N-di-n-propilo-2,6-dinitroanilina
- 60% - tierra de diatomeas (diatomácea)
- 3 % - lignosulfonato de sodio
- 2 % - emulsificador aniónico-noiónico de sal de calcio del ácido miristil-bencenosulfónico y el oleato de un glicol polioxietilénico (peso molecular = 350)

Formulación de Polvo Dispersible en Agua C

- 50 % - N,N-di-n-propilo-4-trifluormetilo-2,6-dinitroanilina
- 45 % - caolín
- 3 % - dispersante (Marasperse^(R) N, un sulfonato neutro de sodio y lignina de la Marathon Corp.)
- 2 % - emulsificador aniónico-noiónico

Formulación de Polvo Dispersible en Agua D

- 40 % - N,N-di-n-propilo-4-sulfamoilo-2,6-dinitroanilina
- 54 % - Attaclay^(R) (tierra de batán de la Minerals and Chemicals Corporation of America, Inc.)
- 3 % - dispersante (Marasperse^(R) N)
- 3 % - dioctil - sulfosuccinato de sodio

404410

- 11 -



- En el cultivo del tabaco, el crecimiento de las yemas (brotes) se controla convencionalmente por medio de dos procedimientos mecánicos. Como se mencionó anteriormente, la altura de la planta se regula cortando la flor de la yema (botón, brote) terminal de la planta de tabaco, en un proceso conocido como "desmochado" ("descopado"). Este proceso facilita el desarrollo de hojas grandes, las que forman parte de la cosecha comercial. Pero el desarrollo de estas plantas se ve impedido por el acrecentamiento del desarrollo de yemas (brotes) axilares (laterales). El crecimiento lateral [llamado "crecimiento de retoños" (vástagos)] reduce de nuevo el suministro de nutrientes disponibles para el desarrollo de hojas grandes. Esto requiere una segunda operación mecánica, es decir, eliminación manual e individual de los retoños (vástagos) de cada planta de tabaco. En el ejercicio de esta invención, se evitan los inconvenientes y costosos pasos mecánicos por medio de dos operaciones de atomización. Primeramente, el desarrollo de yemas (brotes) terminales se controla mediante aspersión general del ingrediente activo. En segundo lugar, el desarrollo de los retoños se controla por medio de subsecuente aspersión localizada del talle y follaje de la planta.
- La cosecha de las hojas comerciales o de primera clase para tabaco curado (ahumado) generalmente empieza alrededor de una o dos semanas después del tratamiento, y puede continuar durante unas cuatro o cinco semanas. Generalmente, las hojas se cortan empezando por la parte inferior del tallo, en grupos de tres hojas a intervalos semanales. La inhibición del desarrollo de yemas (brotes, bo
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- tones) axilares es de importancia durante este periodo, debido a que tal tratamiento resulta en mejor calidad, textura y rendimiento de las hojas comerciales o de primera clase. La inhibición del crecimiento de las yemas
5. (brotes, botones) axilares en el tabaco "burley" (por ejemplo en Virginia, EE.UU.) desmochado es también importante para mejorar la calidad y el rendimiento del tabaco, aunque el procedimiento para cosecharlo es algo diferente. Por lo consiguiente, después que el tabaco "burley" (por ejemplo en Virginia, EE.UU.) está desmochado,
10. se rocía con una solución del material activo para inhibir el desarrollo de las yemas (brotes) axilares, y entonces el entero tallo está cosechado unas cinco a diez semanas después del tratamiento, de acuerdo con las normas empleadas.
- 15.

- Ejemplos que ilustran la preparación de los ingredientes activos, como también los objetos y ventajas de la presente invención están adicionalmente y mas ampliamente demostrados en los ejemplos enumerados a continuación. Estos ejemplos no deben tomarse como limitativos de esto. En cada caso, las partes y porcentajes indicados aquí son en peso, a no ser que se indique de otra manera.
- 20.

EJEMPLOS 1-57

25. Control de las yemas o brotes axilares del tabaco.

- Las plantas de semilla del tabaco se transplantan a macetas de plástico de seis pulgadas, conteniendo mezcla de tierra de invernadero (tierra negra: arena: fango, 1:1:1). Las plantas se cultivan en el invernadero durante
30. ocho a diez semanas y se desmochan exactamente encima

404410

- 13 -



- del undécimo nudo. Los ingredientes activos se aplican en forma de aspersión foliar a la planta completa, inmediatamente después del desmochado. Cada solución atomizable se prepara mediante la disolución de la cantidad deseada de ingrediente activo en una mixtura de acetona-agua conteniendo 0,5 % de Tween 20, monolaurato de polioxietileno-sorbinato, (Atlas Powder Company).
- 5.
- La planta que se va a atomizar se coloca en una mesa giratoria y se aplican 65 ml de la solución desde tres rociadores dirigidos. La concentración del ingrediente activo en la solución atomizable varía desde 100 ppm hasta 1600 ppm. Después de la atomización, las plantas se colocan casualmente en el invernadero y se riegan normalmente por un periodo de dos semanas. A la finalización de cada prueba, los retoños (vástagos) se quitan de todos los nudos, se pesan y los resultados son expresados en términos de porcentaje de inhibición en comparación con los pesos recientes de los retoños de controles no tratados. Los resultados obtenidos son indicados en la Tabla III a continuación. Hidrazida maleica, un regulador comercial del crecimiento de los brotes (Ejemplo 2) se ha incluido para fines de comparación.
- 10.
- 15.
- 20.

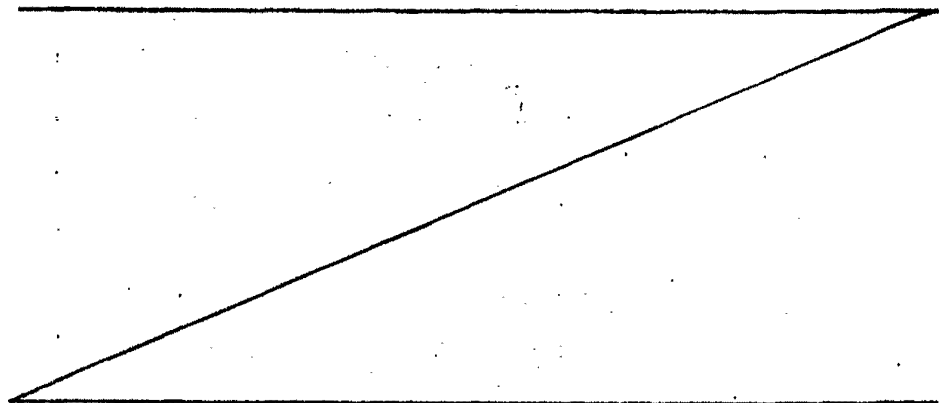




TABLA III

Ej. No.	Estructura	Por Ciento de Inhibición				
		1600 ppm.	800 ppm.	400 ppm.	200 ppm.	100 ppm.
1	<p>Structure 1: A benzene ring with nitro groups (NO_2) at positions 1 and 3, a trifluoromethyl group (CF_3) at position 4, and an n-propylamino group ($\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$) at position 2.</p>	99	96	98	96	41
2	<p>Structure 2: A six-membered heterocyclic ring with two nitrogen atoms and two carbonyl groups, representing a cyclic urea derivative.</p>	99	98	89	80	51
3	<p>Structure 3: A benzene ring with nitro groups (NO_2) at positions 3 and 5, a trifluoromethyl group (CF_3) at position 1, and an n-propylamino group ($\text{NH}(\text{C}_3\text{H}_7)$) at position 4.</p>	82	79	37	40	
4	<p>Structure 4: A benzene ring with nitro groups (NO_2) at positions 1 and 3, a trifluoromethyl group (CF_3) at position 4, and a diethylamino group ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$) at position 2.</p>	98	97	98	82	45
5	<p>Structure 5: A benzene ring with nitro groups (NO_2) at positions 1 and 3, a trifluoromethyl group (CF_3) at position 4, and an n-butylamino group ($\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9)$) at position 2.</p>	79	99	98	86	



TABLA III (Continuación)

Ej. No.	Estructura	Por Ciento de Inhibición				
		1600 ppm.	800 ppm.	400 ppm.	200 ppm.	100 ppm.
6		90	95	98	95	88
7			96	99	99	71
8		98	95	96	57	
9		88	90	52		16
10		70	62	70		59



TABLA III (Continuación)

Ej, No.	Estructura	Por Ciento de Inhibición				
		1600 ppm.	800 ppm.	400 ppm.	200 ppm.	100 ppm.
11	<chem>CC1=C(C)C(C1)C(=O)N(CCC)CC</chem>	98	95	96	94	38
12	<chem>CC1=C(C)C(C1)C(=O)NCCC</chem>	98	96	99	72	45
13	<chem>CC1=C(C)C(C1)C(=O)N(CC)CC</chem>	97	90	62	56	-1
14	<chem>CC1=C(C)C(C1)C(=O)N(CC)CCCC</chem>	100	95	49	63	62
15	<chem>CC1=C(C)C(C1)C(=O)N(C=C)C=C</chem>	-5	37	25	27	40



TABLA III (Continuación)

Ej. No.	Estructura	Por Ciento de Inhibición				
		1600 ppm.	800 ppm.	400 ppm.	200 ppm.	100 ppm.
16		97	97	97	94	86
17		99	99	93	91	51
18		97	96	99	93	95
19		84	74	15	-53	22
20		97	97	95	96	28



TABLA III (Continuación)

Ej. No.	Estructura	Por Ciento de Inhibición				
		1600 ppm.	800 ppm.	400 ppm.	200 ppm.	100 ppm.
21	<chem>CC(C)CCNC1=CC(=C(C)C(=C1)[N+](=O)[O-])[N+](=O)[O-]</chem>	98	95	83	23	-2
22	<chem>CC(C)CCN(C)C1=CC(=C(C)C(=C1)[N+](=O)[O-])[N+](=O)[O-]</chem>	88	97	90	46	8
23	<chem>CC1=CC(=C(C)C(=C1)[N+](=O)[O-])[N+](=O)[O-]NCC</chem>	20	-80	-30	13	21
24	<chem>CC1=CC(=C(C)C(=C1)[N+](=O)[O-])[N+](=O)[O-]N(C)CC</chem>	11	-14	31	21	12
25	<chem>CC1=CC(=C(C)C(=C1)[N+](=O)[O-])[N+](=O)[O-]N(C)C</chem>	65	41	36	35	8



TABLA III (Continuación)

Ej. No.	Estructura	Por Ciento de Inhibición				
		1600 ppm.	800 ppm.	400 ppm.	200 ppm.	100 ppm.
26		98	99	98	97	91
27		98	96	96	85	61
28		67	73	13	54	-59
29		94	98	97	97	77
30		12	12	15	3	30



TABLA III (Continuación)

Ej. No.	Estructura	Por Ciento de Inhibición				
		1600 ppm.	800 ppm.	400 ppm.	200 ppm.	100 ppm.
31	<p style="text-align: center;">$N(C_2H_5)_2$</p>	59	80	64	65	7
32	<p style="text-align: center;">$N(C_3H_7-n)_2$</p>	98	96	64	36	5
33	<p style="text-align: center;">$N(C_2H_5)_2$</p>	81	73	57	26	-3
34	<p style="text-align: center;">$NH-CH_2CH=CH_2$</p>	77	90	73	59	-45
35	<p style="text-align: center;">$N(CH_2CH=CH_2)_2$</p>	93	80	32	-1	24

404410

- 21 -



TABLA III (Continuación)

Ej. No.	Estructura	Por Ciento de Inhibición				
		1600 ppm.	800 ppm.	400 ppm.	200 ppm.	100 ppm.
36	<chem>Cc1c(C)c(N(C4H9-n)2)c([N+](=O)[O-])cc1[N+](=O)[O-]</chem>	21	4	31	-37	
37	<chem>Cc1c(C)c(NC(C)C)c([N+](=O)[O-])cc1[N+](=O)[O-]</chem>	90	37	6	-18	22
38	<chem>Cc1c(C)c(N2CCCN2)c([N+](=O)[O-])cc1[N+](=O)[O-]</chem>	97	84	84	57	26
39	<chem>Cc1c(C)c(N2CCNCC2)c([N+](=O)[O-])cc1[N+](=O)[O-]</chem>	66	70	64	45	33
40	<chem>Cc1c(C)c(NC(C)C)c([N+](=O)[O-])cc1[N+](=O)[O-]</chem>	39	79	52	63	49



TABLA III (Continuación)

Ej. No.	Estructura	Por Ciento de Inhibición				
		1600 ppm.	800 ppm.	400 ppm.	200 ppm.	100 ppm.
41	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{NH}-\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{NO}_2 \end{array}$	99	93	94	76	73
42	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{NH}-\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{NO}_2 \end{array}$	96	96	96	95	94
43	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{NH}-\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{NO}_2 \end{array}$	93	97	96	91	87
44	$\begin{array}{c} \text{N}(\text{C}_3\text{H}_7-n)_2 \\ \\ \text{NO}_2 \end{array}$	83	62	69	10	17
45	$\begin{array}{c} n\text{-C}_3\text{H}_7\text{-N-CH}_2\text{CH}_2\text{-S-CH}_3 \\ \\ \text{NO}_2 \end{array}$	67	54	14	27	-58

404410

- 23 -



TABLA III (Continuación)

Ej. No.	Estructura	Por Ciento de Inhibición				
		1600 ppm.	800 ppm.	400 ppm.	200 ppm.	100 ppm.
46		IGUAL A LOS CONTROLES				
47		98	76	75	98	98
48		98	95	80	96	92
49		98	96	95	98	95
50		84	82	56	55	44



TABLA III (Continuación)

Ej. No.	Estructura	Por Ciento de Inhibición				
		1600 ppm.	800 ppm.	400 ppm.	200 ppm.	100 ppm.
51	<chem>CC1=CC=C(C=C1)C(=O)N(C)C2=CC(=C(C=C2)C(=O)N)OC3CCCC3</chem>	IGUAL A LOS CONTROLES				
52	<chem>CC1=CC=C(C=C1)C(=O)N(C)C2=CC(=C(C=C2)C(=O)N)OC3CCCC3</chem>	86.7	39.9	-	-	-
53	<chem>CC1=CC=C(C=C1)C(=O)N(C)C2=CC(=C(C=C2)C(=O)N)OC(C)C(C)C</chem>	36	-23	-	-	-
54	<chem>CC1=CC=C(C=C1)C(=O)N(C)C2=CC(=C(C=C2)C(=O)N)OC(C)C(C)C</chem>	80	47	31	0	0
55	<chem>CC1=CC=C(C=C1)C(=O)N(C)C2=CC(=C(C=C2)C(=O)N)OC(C)C(C)C</chem>	95	98	97	89	35

404410

- 25 -



TABLA III (Continuación)

Ej. No.	Estructura	Por Ciento de Inhibición				
		1600 ppm.	800 ppm.	400 ppm.	200 ppm.	100 ppm.
56		NE	NE	NE	98	NE
57		84	91	94	54	48

NE = No Experimento.

EJEMPLO 58

5. Siguiendo el procedimiento general de los Ejemplos 1-57, los resultados obtenidos usando una solución que contiene 100 ppm de N,N-di-n-propilo-4-trifluormetilo-2,6-dinitroanilina fueron comparados con aquellos producidos usando una solución de 800 ppm de hidrazida maleica, un inhibidor convencional de los brotes. Las plantas de tabaco de la clase Burley fueron descopadas, tratadas con las soluciones de prueba y colocadas en invernaderos donde ellas fueron cuidadas de acuerdo con los procedimientos propios. Dos semanas después del tratamiento, las plantas fueron examinadas y las hojas removidas y fotografiadas. El examen demostró que en el caso de las plantas con
- 10.



5. troles no-tratadas, se habían desarrollado retoños de aproximadamente 10 pulgadas de largo, en varios nudos del tallo. El tabaco tratado con la solución acuosa de hidrazida maleica tenía retoños en varios nudos, de aproximadamente 4 pulgadas de largo. Aquellas plantas tratadas con la solución acuosa conteniendo la 2,6-dinitroanilina sustituida, estaban practicamente libres de retoños.

EJEMPLO 59

10. El procedimiento del Ejemplo 1 fué repetido usando plantas de tabaco no desmochadas. El control de los retoños, en mas de un 90 % fué obtenido con la aplicación de N,N-di-n-propilo-4-trifluormetilo-2,6-dinitroanilina en concentraciones que variaban de 100 ppm a 1600 ppm.

EJEMPLO 60

15. Inhibición de Retoños de Papas (patatas)

- Tubérculos uniformes fueron seleccionados de patatas de un año, las cuales habían sido mantenidas en un almacén refrigerado. Los tubérculos fueron sumergidos en soluciones acuosas de diferentes concentraciones de N,N-di-n-propilo-4-trifluormetilo-2,6-dinitroanilina preparadas diluyendo una solución de 45,5 % de Treflan^(R) (Elanco Products Co.). El tratamiento fué por un periodo de 60 segundos, después de los cuales los tubérculos fueron dejados secar y colocados en bolsas plásticas. En
20. entonces fueron situadas en un cuarto frío (1,1°C) por dos días, después de los cuales fueron removidas en un cuarto obscuro (23,9°C) hasta terminar el experimento, 4 semanas después del tratamiento. Las patatas fueron examinadas y los retoños removidos y pesados.

30. El procedimiento fué repetido usando un agente in

404410

- 27. -



hibidor de yemas (brotes) comercial, N-(3-clorofenilo) carbamato de Isoprofilo. Los resultados obtenidos en cada caso, y datos de los no tratados, están registrados mas adelante en la Tabla IV.

5.

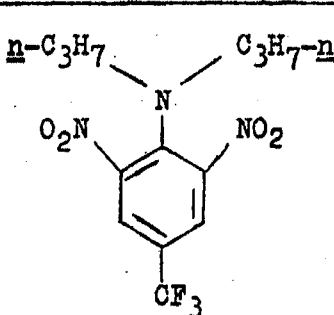
EJEMPLO 61Preparación de N-(Etoxicarbonilo)-3,4-dimetilanilina

El compuesto arriba mencionado se prepara disolviendo primeramente 51,5 gramos de 3,4-dimetilanilina en 250 ml de Benceno. Entonces, mientras se mantiene esta solución a una temperatura entre 20°C y 30°C, se le añade lentamente una solución de benceno que contiene 23,9 gramos cloroformato de etilo. La mixtura se dejó estar hasta el día siguiente a temperatura ambiente y fué filtrada. El filtrado es removido por evaporación al vacío, dejando el deseado producto en la forma de un líquido de color púrpura obscuro con un peso de 30 gramos.

10.

15.

TABLA IV

Compuesto	Concentración ppm.	Peso de retoños frescos (mg)
	,01	20
	,1	20
	1,0	43
	10,0	14
	100,0	14
	1000,0	5
N-(3-clorofenilo) carbamato de isopropilo	,01	42
	,1	31
	1,0	68
	10,0	18
	100,0	17
	1000,0	5
Controles no tratados		23
		22
		35
		36

EJEMPLO 62Preparación de N-(etoxicarbonilo)-3,4-dimetilo-2,6-dinitroanilina

- Acido sulfúrico concentrado (30 ml.) es añadido a una solución fría de ácido nítrico concentrado (84 ml). La solución resultante es entonces enfriada de -5° a 10° C y 30 gramos de N-(etoxicarbonilo)-3,4-dimetilanilina es añadido despacio a la mixtura de nitrante usando enfriamiento externo. La mixtura es entonces vertida sobre hielo y extraída con éter etílico. El extracto es entonces lavado con agua y con una solución acuosa de bicarbonato de sodio. El éter es removido por evaporación dejando un aceite, el cual es cristalizado con etanol absoluto para producir 3 gramos del deseado producto en la forma de un sólido amarillo que tiene un punto de fusión de 51° C- 54° C.

EJEMPLO 63Preparación de 3,4-dimetilo-2,6-dinitroanilina

- 2,85 gramos de N-(etoxicarbonilo)-3,4-dimetil-2,6-dinitroanilina es añadido a 30 ml de ácido sulfúrico concentrado. La mixtura es calentada, a una temperatura que puede variar de 110° C a 120° C, por 15 minutos y entonces vertida sobre hielo. El precipitado sólido es recuperado y cristalizado con etanol absoluto, obteniendo el deseado producto el cual tiene un punto de fusión que varía de $141,5^{\circ}$ C a $142,5^{\circ}$ C.

EJEMPLO 64Preparación de 1-cloro-3,4-dimetilo-2,6-dinitrobenceno

- Una solución de cloruro cuproso es preparada disolviendo 3,24 g de $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en agua y añadiendo ClNa a la solución tibia. Mientras se mantiene la solución azul en

404410



un baño de hielo, se le añade una solución de 1,24 g de meta-bisulfito de sodio y 0,52 g de NaOH en 12 ml de agua. Un precipitado blanco es formado, el cual es disuelto en 12 ml de ácido clorhídrico concentrado.

5. Dos gramos de 3,4-dimetilo-2,6-dinitroanilina es disuelto en 40 mls de ácido acético glacial, tibio. La solución es enfriada a temperatura ambiente y se le añade muy lentamente una mixtura de 0,9 gramos de nitrito de sodio en 7 mls de ácido sulfúrico concentrado frío, produciéndose un sólido en la mixtura. Esta mixtura es entonces añadida a la solución de cloruro cuproso en ácido clorhídrico concentrado para formar una mixtura de diazonio.
- 10.

La mixtura de diazonio es entonces calentada, produciendo el deseado producto como un precipitado sólido.

15. El sólido es separado por filtración y purificado por recristalización con Ciclohexano. El deseado producto tiene un punto de fusión de 109°C a 111°C.

20. Este procedimiento es repetido usando 16 gramos de 3,4-dimetilo-2,6-dinitroanilina, recuperándose 11,0 gramos del producto deseado, teniendo un punto de fusión de 111°C a 113°C.

EJEMPLO 65

Preparación de 3,4-dimetilo-2,6-dinitro-N,N-di-n-propil-anilina

25. Cinco gramos de 1-cloro-3,4-dimetilo-2,6-dinitro-benceno y 5,05 gramos de di-n-propilamina son disueltos en tolueno y calentados hasta reflujo. La mixtura resultante es filtrada y el filtrado removido al vacío. El residuo es tratado con hexano y la mixtura enfriada en un
30. baño de hielo seco y acetona. El producto deseado en for-



ma de sólido es obtenido por filtración y secándolo. Dicho producto tiene un punto de fusión de 42°C a 43,5°C.

EJEMPLOS 66-94

5. El procedimiento general del ejemplo 65 es repetido sustituyendo varias aminas por la di-n-propilamina usada en dicho ejemplo. En cada caso la anilina deseada es producida de acuerdo con la siguiente representación gráfica. Los puntos de fusión de los productos observados están anotados en la Tabla V que sigue:

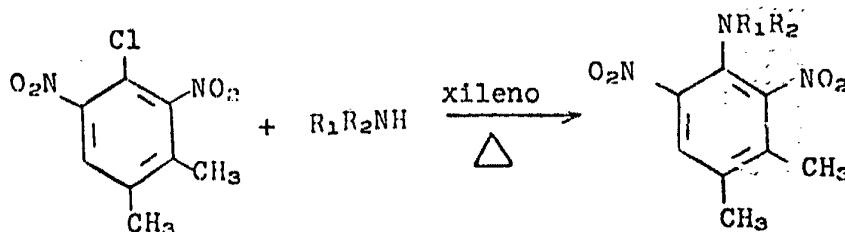



TABLA V

Ej. No.	Estructura		Punto de Fusión °C	Solvente Cristalizador
	R ₁	R ₂		
66	H	R ₂	141-142	Etanol
67	H	C ₃ H ₇	71-71,5	Ciclohexano
68	C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	oil	
69	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ CH=CH ₂	41-42	benceno/hexano
70	CH ₃	CH ₃	84-85	metanol
71		-	118-119	metanol

404410

- 31 -





TABLA V (Continuación)

Ej. No.	Estructura		Punto de Fusión °C	Solvente Cristalizador
	R ₁	R ₂		
72	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	42-43,5	hexano
73	H	CH ₂ C(CH ₃) ₃	88-89	metanol
74	H	$\begin{array}{c} \text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	79-80	
75	H	CH(CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₂	48-49	
76	H	$\begin{array}{c} \text{CHC}_4\text{H}_9-\underline{\text{t}} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	100-101	
77	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	oil	
78	H	C ₆ H ₁₃	oil	
79	H	C ₄ H ₉ - <u>n</u>	68-70	metanol
80	H	CH ₃ CHC ₂ H ₅	43-44	hexano
81	C ₄ H ₉ - <u>n</u>	C ₄ H ₉ - <u>n</u>	30-31	metanol
82	H	CH(CH ₃) ₂	67-68	H ₂ O/metanol
83	H	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	46-47	metanol
84	H	CH ₂ CH=CH ₂	81-82	metanol
85	H	$\begin{array}{c} \text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	81-82	metanol
86	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ CH ₃	oil	



TABLA V (Continuación)

Ej. No.	Estructura		Punto de Fusión °C	Solvente Cristalizador
	R ₁	R ₂		
87	H	CH(C ₂ H ₅) ₂	56-57	metanol
88	H	$\begin{array}{c} \text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	42-43	metanol
89	H	CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂	48-50	metanol
90		-	106-108	ciclohexano
91		-	120-122	ciclohexano
92	H	$\begin{array}{c} \text{CH-CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	61-63	metanol
93	H	C(CH ₃) ₃	66-67	hexano
94	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH-C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	44-45	

EJEMPLOS 95-99Preparación de N-sec-butil-3-cloro-4-metilo-2,6-dinitroanilina

5. Una mezcla de 10,04 g (0,04 mol) de 2,4-dicloro-3,5-dinitrotolueno, 5,85 g (0,08 mol) de sec-butilamina y 200 ml de ciclohexano es agitada al reflujo por 6 horas. La mezcla es filtrada, y el filtrado obtenido es evaporado a reducida presión. El filtrado es repartido entre éter y ácido clorhídrico diluido. La fase orgánica



- es lavada con agua y salmuera, secada sobre sulfato de magnesio y evaporada al vacío. La cristalización del residuo con etanol da 7,71 g cristales anaranjados, punto de fusión 40°-46°C. Dos recrystalizaciones con etanol dan la muestra analítica, punto de fusión 45°-47°C.
5. Análisis calculado para $C_{11}H_{14}ClN_3O_4$: C, 45,92; H, 4,90; Cl, 12,32; N, 14,61. Encontrado: C, 45,96; H, 4,97; Cl, 12,36; N, 14,78.

10. Siguiendo el antes mencionado procedimiento y sustituyendo la apropiada amina por sec-butilamina se obtienen productos de la siguiente estructura y cuyos puntos de fusión están expuestos en la Tabla VI que sigue.

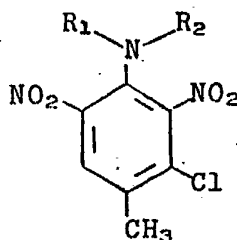


TABLA VI

Ejemplo Numero	Estructura		Punto de Fusión °C
	R ₁	R ₂	
95	-H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	45-47
96	-H	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	83-85
97	-H	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	67-70
98	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	aceite
99	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	41-44,5



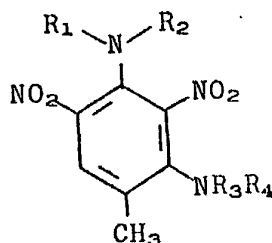
EJEMPLOS 100-102

Preparación de 4-metilo-2,6-dinitro-N-propil-3-(propilamina)anilina

5. Una mezcla de 10,04 g (0,04 mol) de 2,4-dicloro-3,5-dinitrotolueno y 25 ml de n-propilamina es calentada al reflujo por dos horas. La mezcla es diluida en 5 ml de etanol y la diluida mezcla calentada al reflujo por 21 horas. El solvente es evaporado y el residuo re-cristalizado, igual que en el Ejemplo 95, para dar 11,5 g de aceite anaranjado. La cristalización del aceite con etanol da 8,80 g de un sólido dorado, punto de fusión 42^o-44^o C. La muestra analítica, punto de fusión 43-44^oC se obtiene cristalizando la muestra con etanol. Análisis calculado para C₁₃H₂₀N₄O₄: C, 52,69; H, 6,80; N, 18,91. Encontrado: C, 52,75; H, 6,64; N, 18,85.
- 10.
- 15.

Compuestos de este tipo con dos diferentes funciones aminas pueden ser preparadas haciendo reaccionar la apropiada amina con los compuestos encontrados en la Tabla VI.

20. Compuestos preparados en esa forma tienen la siguiente estructura y los puntos de fusión señalados en la Tabla VII



404410

- 35 -



TABLA VII

Ej. No.	Estructura				Punto de Fusión °C
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	
100	-H	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	-H	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	43-44
101	-H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	-H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	aceite
102	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	85-88

EJEMPLOS 103-113

Preparación de N-isopropil-4-metil-3-metoxi-2,6-dinitro-anilina

5. A una solución de 5,47 g (0,02 mol) de 3-cloro-N-isopropil-4-metil-2,6-dinitroanilina en 100 ml de metanol, previamente agitada, se le añaden 1,79 g (0,033 mol) de metóxido de sodio. La mixtura de los reactantes es agitada al reflujo por tres horas, enfriada a temperatura ambiente y filtrada. El filtrado es evaporado a reducida
10. presión y el residuo repartido entre éter y ácido clorhídrico diluido. La fase orgánica es sucesivamente lavada con agua, bicarbonato de sodio saturado y calmuera. Entonces es secada sobre sulfato de magnesio anhidro. Evaporación del solvente al vacío da 5,0 g del producto deseado,
15. con un punto de fusión de 72-77°C. Dos recristalizaciones con metanol dan la muestra analítica de punto de fusión 77,5-79°C. Análisis calculado para C₁₇H₁₅N₃O₅: C, 49,07; H, 5,62; N, 15,61. Encontrado: C, 49,35; H, 5,66; N, 15,77.
20. Siguiendo este procedimiento general y usando alcoholido de sodio y cloroanilina, se han preparado compuestos

POOR
QUALITY



con la siguiente fórmula. Los puntos de fusión que fueron observados se detallan en la Tabla VIII que sigue.

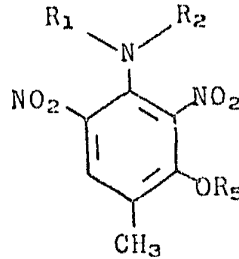
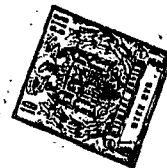


TABLA VIII

Ej. No.	Estructura			Punto de Fusión °C
	R ₁	R ₂	R ₅	
104	H	CH ₃ CHCH ₂ CH ₃	CH ₃	aceite
105	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	
106	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	CH ₃	31,5-33
107	H	CH ₃ CHCH ₂ CH ₃	C ₂ H ₅	50-51
108	H	CH(CH ₃) ₂	C ₂ H ₅	
109	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	aceite
110	H	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	45-49
111	H	CH(CH ₃) ₂	n-C ₄ H ₉	63-66 (crudo)
112	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₉	48-51
113	H	CH(CH ₃) ₂	n-C ₄ H ₉	63-66

404410

- 37 -



EJEMPLO 114

Preparación de N-(3-hexil)-4-alil-3-metilo-2,6-dinitro-
anilina

5. Un equivalente de 4-alil-3-metilo-2,6-dinitroclo-
robenceno es disuelto en 3 volúmenes de xileno que con-
tiene 2 equivalentes de 3-hexilamina. La mezcla es re-
fluja por 5 horas y entonces vertida en agua. La fase
orgánica es lavada con ácido clorhídrico al 5 % y des-
pués con agua, secada sobre sulfato de calcio y reexvada
10. al vacío para obtener el producto arriba mencionado.

EJEMPLO 115

Preparación de 4-cloro-N-isopropil-3-metil-2,6-dinitroani-
lina

15. A una mezcla agitada de 10,04 g (0,04 mol) de 3,6-
dicloro-2,4-dinitrotolueno en 50 ml de etanol, se le aña-
den 9,0 g (0,15 mol) de isopropilamina. La mezcla es
agitada a temperatura ambiente por dos horas y entonces
a reflujo por una hora. Se deja enfriar la solución a
temperatura ambiente obteniéndose un precipitado crista-
20. lino que es filtrado y lavado con una pequeña cantidad de
hexano para dar 10,2 g del producto desecado, cristales do-
rados con un punto de fusión de 69-73°C. Dos cristaliza-
ciones con metanol dan la muestra analítica, punto de fu-
sión 69-70°C. Análisis calculado para $C_{10}H_{12}ClN_3O_4$:
25. C, 43,88; H, 4,42; Cl, 12,96; N, 15,35. Encontrado: C,
44,09; H, 4,43; Cl, 13,02; N, 15,42.

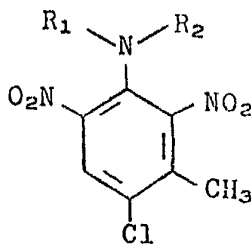
30. La reacción de otras aminas primarias con 3,6-di-
cloro-2,4-dinitrotolueno son realizadas de modo similar.
En casos en que el producto cristaliza con dificultad, el
solvente es evaporado y el producto aislado por extracción.



EJEMPLOS 116-135

Preparación de 4-cloro-3-metil-2,6-dinitro-N,N-dipropil
anilina

5. Una solución de 10,04 g (0,04 mol) de 3,6-dicloro-2,4-dinitrotolueno, 12,2 g (0,12 mol) de di-n-propilamina y 60 ml de tolueno es agitada al reflujo por nueve horas. La mixtura es enfriada, diluida con éter y extraída 2 veces con ácido clorhídrico diluido. La fase orgánica es extraída consecutivamente, con agua, solución acuosa de bicarbonato de sodio, salmuera y secada sobre sulfato de magnesio. Evaporación del solvente a reducida presión, da 12,5 g del producto deseado, como un aceite. Cristalización del producto con hexano da 9,08 g de un sólido amarillo, punto de fusión 36-38°C. La muestra analítica, punto de fusión 41-42°C, se obtiene recristalizando el producto obtenido con una solución acuosa de etanol al 95 %. Análisis calculado para $C_{13}H_{16}ClN_3O_4$: C, 49,45; H, 5,75; Cl, 11,23; N, 13,31. Encontrado: C, 49,45; H, 5,80; Cl, 11,38; N, 13,17.
- 10.
- 15.
20. Siguiendo el procedimiento general arriba mencionado, y sustituyendo la amina apropiada por di-n-propilamina, se obtiene compuestos de la siguiente estructura. Los puntos de fusión observados están detallados abajo en la Tabla IX.



404410

- 39 -


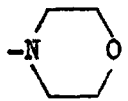


TABLA IX

Ej. No.	Estructura		Punto de Fusión °C
	R ₁	R ₂	
116	H	H	123-125
117	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	83,5-85
118	H	CH ₂ CH=CH ₂	61-62,5
119	H	CH(CH ₃) ₂	69-70
120	H	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	52-55
121	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CHCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	aceite
122	H	C(CH ₃) ₃	41-46
123	H	CH(CH ₂ CH ₃) ₂	41,5-44,0
124	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	31-32
125	H	(CH ₂) ₅ CH ₃	32,5-34
126	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	62,5-65,5
127	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₃	42,5-46,5
128	H	CH ₂ CH ₂ CN	101-104
129	H		84-87



TABLA IX (Continuación)

Ej. No.	Estructura		Punto de Fusión °C
	R ₁	R ₂	
130	H		93-94
131	CH ₃	CH ₃	67,5-70,0
132	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	oil
133	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ CH=CH ₂	oil
134	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃	41-43
135		-	117-120,5

EJEMPLO 136

Preparación de 3'-metil-p-sulfontolueno-p-anisida

- 3-metil-p-anisidina (8,2 g., 0,06 mol) es disuelta en 50 mls de piridina, añadiéndosele entonces cloruro de p-sulfontolueno (7,2 g 0,063 mol) a una temperatura de 25°-30°C. Después de agitarla por varias horas a temperatura ambiente, la mixtura reactante es vertida en una solución acuosa de ácido clorhídrico altamente diluido. La mixtura es enfriada y el producto deseado en forma de un precipitado sólido es separado filtrándolo y secándolo.

EJEMPLO 137

Preparación de 3'-metil-2',6'-dinitro-p-sulfontolueno-p-anisida

15. 3'-metil-p-sulfontolueno-p-anisida (11,0 g) es

404410

- 41 -



- añadida a 80 ml de ácido acético glacial, calentando la resultante mixtura a 45°-50°C, entonces cuidadosamente se le añaden 40 ml de ácido nítrico concentrado. Un baño de hielo es usado para mantener la temperatura de 45-50°C. Después de completar la adición, la mixtura resultante es agitada por 30 minutos a una temperatura de 40-50°C, y entonces vertida sobre hielo. El producto deseado, un precipitado sólido, es obtenido después de la filtración y secado.
- 5.
10. EJEMPLO 138
Preparación de 3-metil-2,6-dinitro-p-anisidina
3'-metil-2,6-dinitro-p-sulfontolueno-p-anisidina es hidrolizada con ácido sulfúrico concentrado a 30-40°C hasta que la cromatografía de capa fina demuestre que la reacción ha sido completada. La mixtura resultante es entonces vertida sobre hielo, aislándose el producto deseado en forma de un precipitado sólido, por filtración y secado.
- 15.
- EJEMPLO 139
Preparación de 4-cloro-2-metilo-3,5-dinitroanisol
3-metil-2,6-dinitro-p-anisidina es convertida por la reacción convencional de Sandmeyer a 4-cloro-2-metil-3,5-dinitroanisol.
- 20.
- EJEMPLO 140
Preparación de N-sec-butil-4-metoxi-3-metil-2,6-dinitroanilina
4-cloro-2-metil-3,5-dinitroanisol (24,6 g) es añadido a 100 ml de tolueno añadiéndose a continuación butilamina secundaria (14,6 g). La mixtura resultante es refluja hasta que por medio de la cromatografía de
- 25.
- 30.



gas/líquido se demuestre que se ha completado la reacción. El solvente es eliminado al vacío y el producto sólido se recristaliza con un solvente adecuado.

EJEMPLO 141

5. Preparación de 4-cloro-3,5-dinitro-o-toluenosulfonato de potasio

Se añade m-clorotolueno (166,0 g, 1,31 mol) a una mixtura de 1000 ml de ácido sulfúrico concentrado y 170 ml de ácido sulfúrico fumante al 23 %, calentándose a 100°C. A continuación se enfría la solución a 25°C y se añade cuidadosamente nitrato de potasio (400 g) a 35°-45°C. Cuando se termina esta adición, se agita a los reactantes durante 1 hora a 40-45°C y luego lentamente se calienta hasta 100°C, manteniéndose la temperatura a 100-110°C durante 1,5 horas.

10. Finalmente, la mixtura reactante se enfría vertiéndose en 12.000 ml de hielo, y el producto deseado se recoge por filtración en forma de precipitado sólido. El producto es lavado con agua y recristalizado con 5 litros de agua. El rendimiento de sal de potasio sin purificar es de 305,0 g.

15.

EJEMPLO 142

20. Preparación de cloruro de 4-cloro-3,5-dinitro-o-sulfonilo de tolueno

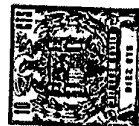
Se mezclan 4-cloro-3,5-dinitro-o-toluensulfonato de potasio (60,0 g), pentacloruro de fósforo (70 g) y 120 ml de oxiclорuro de fósforo, y se reflujan durante 3 horas.

25. La mixtura es filtrada para eliminar los sólidos insolubles. Se vierte el filtrado cuidadosamente en agua a 20-30°C. Se recoge el precipitado sólido y se disuelve en 500 ml de benceno. Se lava la solución de benceno con agua secándose luego sobre SO₄Mg. Después de eliminar el sulfato de magne-

30.

404410

- 43 -



5. sio, se concentra el benceno a 100 ml y se agregan 400 ml de hexano. El producto deseado se recoge como precipitado sólido y se recristaliza con 300 ml de hexano y 100 ml de benceno dando como resultante 50,0 g de sólido con punto de fusión de 105° - 107°C.

EJEMPLO 143

Preparación de 4-cloro-3,5-dinitro-o-sulfonamida de tolueno

10. Se disuelve cloruro de 4-cloro-3,5-dinitro-o-sulfonilo de tolueno (10,0 g, 0,0318 mol) en 150 ml de acetona y se enfría a -15°C. Se condensa amoniaco (1,08 g, 0,064 mol) y se le vaporiza en la solución de acetona. Cuando se finaliza la incorporación, la mixtura reactante se vierte en un volumen igual de agua y el producto deseado se recoge por filtración en forma de precipitado sólido. El rendimiento del sólido blanco crudo es 6,8 g con punto de fusión de 205-215°C.

EJEMPLOS 144-152

20. Preparación de 2-metil-3,5-dinitro-N⁴,N⁴-dipropilsulfanilamida

25. Una mezcla de 3,4 g de 4-cloro-3,5-dinitro-o-sulfonamida de tolueno, N,N-dipropilamina (3,4 g) y 50 ml de tolueno, son llevados a reflujo, efectuándose de esta manera una solución completa. Después de permanecer en reflujo durante 24 horas, la mixtura se enfría, lavándose sucesivamente con agua, ácido mineral diluido y, por último, con agua. La capa orgánica es separada y se seca sobre SO₄Mg. Eliminación del SO₄Mg y del solvente produce el producto deseado.

30. Siguiendo el procedimiento general dado anteriormente,



sustituyendo la amina y la dinitro-sulfonamida adecuadas con N,N-dipropil-amina y 4-cloro-3,5-dinitro-o-sulfonamida de tolueno utilizados en el mismo, se obtiene compuestos de la siguiente estructura y puntos de fusión establecidos en la Tabla X a continuación.

5.

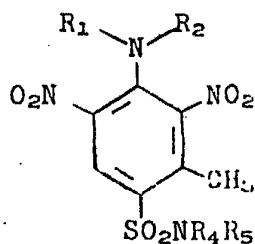


TABLA X

Ej. No.	Estructura				Punto de Fusión °C.
	R ₁	R ₂	R ₄	R ₅	
144	H	C ₄ H ₉ - <u>sec</u>	H	H	126-129,5
145	H	C ₃ H ₇ - <u>n</u>	H	H	108-109
146	H	H	H	H	226-228
147	C ₃ H ₇ - <u>n</u>	C ₃ H ₇ - <u>n</u>	H	CH ₃	140-142
148	C ₃ H ₇ - <u>n</u>	C ₃ H ₇ - <u>n</u>	CH ₃	CH ₃	124-127
149	C ₃ H ₇ - <u>n</u>	C ₃ H ₇ - <u>n</u>	H	-CH-C ₂ H ₅ CH ₃	132-134
150	CH ₃	H	H	CH ₃	206-208
151	H	C ₄ H ₉ - <u>sec</u>	CH ₃	CH ₃	120-122
152	H	C ₄ H ₉ - <u>sec</u>	H	C ₄ H ₉ - <u>sec</u>	112-114

404410

- 45 -

EJEMPLOS 153-158

Preparación de N-sec-butilo-3-metilo-2,6-dinitro-4-(trifluorometilo)anilina

- Se calienta una mixtura de nitración, conteniendo
5. 16,1 ml de SO_4H_2 (d. 1,84) y 1,9 ml de NO_3H (d. 1,5) a 55°C , agregándose lentamente 3,5 g de 5-cloro-2-(trifluorometilo)-tolueno. Se calienta la mixtura a 55°C durante 1 hora, seguido de 1 hora a 110°C . La mixtura de reacción se enfría y se vierte sobre hielo para obtener 5-cloro-2-(trifluorometilo)-4,6-dinitrotolueno en forma de precipitado sólido de color cremoso el cual se cristaliza con ciclohexano para dar 3,6 g de cristales de color cremoso que tienen un punto de fusión de $81-82^\circ\text{C}$. Se refluja el 5-cloro-2-(trifluorometilo)-4,6-dinitrotolueno (1,8 g) durante 15 minutos
10. con 3 ml de butilamina secundaria y 30 ml de benceno. La mixtura de reacción se enfría y el producto deseado se extrae por filtración en forma de precipitado sólido, se lava con agua hasta neutralizarlo, se seca y se extrae al vacío para dar 1,5 g de N-sec-butilo-3-metilo-2,6-dinitro-4-(trifluorometilo)anilina como un sólido de color amarillo con punto de fusión de $38-39^\circ\text{C}$.
- 15.
- 20.

25. Los compuestos que tienen la siguiente estructura y los puntos de fusión establecidos en la Tabla XI, fueron preparados siguiendo el procedimiento general indicado anteriormente con sustitución de la amina adecuada con la butilamina secundaria utilizada en el mismo.

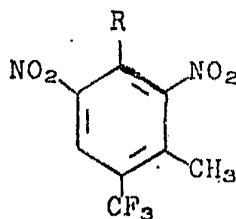




TABLA XI

Ej. No.	<u>Estructura</u> R	Punto de Fusión °C.
154	$-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$	32° - 35°
155	$-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	Cristales amarillos, 75°-76°
156	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	Cristales amarillos, 107°-108°
157	$-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	Aceite anaranjado-carmelita
158	$-\text{NHCH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	44° - 45°

EJEMPLO 159Preparación de cloruro de 3,5-dinitro-4-cloro-o-toluilo

5. Acido 3,5-dinitro-4-cloro-o-toluico es calentado al baño de maría con 9,2 gr de pentacloruro de fósforo y 30 ml de benceno, hasta obtener una completa solución. Entonces, el benceno es destilado y el oxiclорuro de fósforo es removido a reducida presión. El producto deseado en la forma de residuo de aceite, se solidifica al enfriarse.

EJEMPLO 160

10. Preparación de 3,5-dinitro-4-o-toluoamida

Cloruro de 3,5-dinitro-4-cloro-o-toluilo es tratado con 2 equivalentes de amonio en acetona fría. La mixtura es vertida en agua y el producto deseado, que se precipita como un sólido, se obtiene por filtración.

- 15.

EJEMPLO 161Preparación de 3,5-dinitro-4-cloro-o-toluenonitrilo

Una mixtura bien pulverizada de 15,5 g (0,051 mol) de 3,5-dinitro-4-cloro-o-toluamida es calentada con 12 g

404410

- 47 -



- (0,084 mol) de pentóxido de fósforo, por 15 minutos a 300°-350°C. El nitrilo resultante es destilado directamente del frasco de reacción. Recristalización del producto solidificado, usando metanol, da el producto deseado como una materia analíticamente pura.
- 5.

EJEMPLO 162

Preparación de 4-ciano-3-metil-2,6-dinitro-N,N-dipropil-anilina

- Una mezcla de 4,82 g de 3,5-dinitro-4-cloro-o-toluonitrilo y 3,0 g de di-n-propilamina en 25 ml de tolueno es refluja por 8 horas. La mezcla es enfriada y entonces lavada sucesivamente con agua, ácido mineral diluido y agua nuevamente. La capa orgánica es separada y secada sobre SO₄Mg. Removiéndose el SO₄Mg por filtración y concentrando el filtrado al vacío se obtiene el producto deseado, un residuo de aceite que cristalizado al enfriarse da un sólido con un punto de fusión de 97°-99°C.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 163

Preparación de N-sec-butil-3-(tioetilo)-4-metil-2,6-dinitroanilina

- Una solución de mercaptida de etilo de sodio es preparada con 1,95 g (0,036 mol) de metóxido de sodio y 4 ml de mercaptano de etilo en 120 ml de metanol frío. Después de agitar la solución se le añaden 8,63 g (0,03 mol) de N-sec-butil-3-cloro-2,6-dinitro-p-toluidina y la mezcla es agitada a 5°-10°C por 2 horas. La reacción se deja en reposo por 3 días a temperatura ambiente, evaporándose el solvente a presión reducida, obteniéndose 9,30 g del producto deseado en la forma de un aceite. Cromatografía sobre silica gel da 2,7 g de producto purificado en la forma de un
- 20.
- 25.
- 30.



aceite, el cual fué identificado por espectro infrarrojo y resonancia magnética nuclear.

EJEMPLO 164

Preparación de 3-cloro-6-(metilsulfonilo)-2,4-dinitrotolueno

5. A una suspensión de 4-(metilsulfonilo)-2,6-dinitro-m-cresol (4,9 g) en oxiclорuro de fósforo (21 ml), se le agrega N,N-dimetilanilina a una velocidad que no cause que la temperatura sobrepase los 34°C. Cuando se finaliza la incorporación y la exoterma inicial ha disminuido, se calienta la mezcla a 60°-65°C, manteniéndose esa temperatura durante 10 minutos. La mezcla de reacción se descompone cuidadosamente vertiéndola en una mezcla de hielo y agua. El producto deseado, en forma de precipitado sólido (4,49 g), se recoge y se recristaliza de una mezcla de benceno con éter de petróleo para dar un sólido con punto de fusión de 174°-175°C. Análisis calculado para $C_8H_7ClN_2O_6S$: C, 32,59; H, 2,37; N, 9,50; S, 10,86; Cl, 12,05. Encontrándose: C, 32,62; H, 2,37; N, 9,39; S, 10,65; Cl, 12,25.

EJEMPLOS 165-172

20. Preparación de N-(1-metilbutilo)-4-(metilsulfonilo)-2,6-dinitro-m-toluidina

- La mezcla de 3-cloro-6-(metilsulfonilo)-2,4-dinitrotolueno (10,0 g, 0,034 mol) y 2-aminopentano (6,1 g, 0,07 mol) se refluja en benceno (75 ml) durante 4 horas. Después de permanecer en reposo durante la noche, la mezcla se lava sucesivamente con ácido clorhídrico diluido, agua, solución acuosa de carbonato de potasio al 5 % y, finalmente, agua. Entonces la mezcla se seca sobre sulfato de magnesio. Eliminación del sulfato de magnesio y el solvente produce el producto deseado en forma de aceite amarillo del,

404410

- 49 -



facilmente cristalizabile por enfriamiento. El producto sin purificar se recristaliza con etanol para dar 9,5 gramos, con punto de fusión de 85°-88°C.

5. Utilizando el procedimiento general descrito anteriormente, por medio de la sustitución de la amina adecuada con el 2-aminopentano utilizado en el mismo, se preparan compuestos de la siguiente estructura. Sus puntos de fusión se establecen en la Tabla XII dada a continuación.

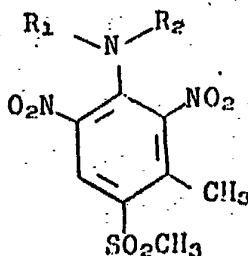
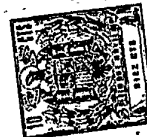


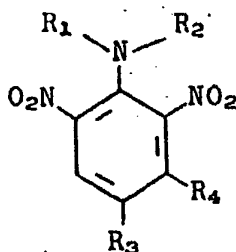
TABLA XII

Ej. No.	Estructura		Punto de Fusión °C
	R ₁	R ₂	
165	H	$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{C}_3\text{H}_7-\text{n} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	85°-88°
166	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	150°-152°
167	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉	81°-84°
168	H	n-C ₃ H ₇	167°-169°
169	H	iso-C ₃ H ₇	156°-158°
170	H	sec-C ₄ H ₉	66,5°-69°
171	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	112°-115°
172	H	$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	135°-136°



- N O T A -

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a dos Solicitudes de Patente, presentadas en Norteamérica, con fechas y bajo los números siguientes: 30 de junio de 1971, nº 158.538, y 19 de abril de 1972, nº acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA REALIZAR LOS RENDIMIENTOS EN LAS COSECHAS; caracterizándose por lo siguiente:
- 1ª.- Procedimiento para realizar los rendimientos en las cosechas, caracterizado porque comprende las etapas de (a) poner en contacto las plantas productoras de la cosecha con un compuesto de 2,6-dinitroanilina sustituida, de fórmula:



- donde R₁ representa un miembro seleccionado del grupo constituido por hidrógeno, alquilo inferior C₁-C₈, alquilo sustituido inferior C₁-C₈, y alquenilo inferior C₂-C₄; R₂ es alquenilo inferior C₂-C₄, ciclo-alquilo C₃-C₆, alquilo in-



404410

- 51 -



- ferior C_1-C_8 , o alquilo sustituido inferior C_1-C_8 , R_3 es hidrógeno, halógeno, alquilo inferior C_1-C_4 , alcoxilo inferior C_1-C_4 , $-CF_3$, $-CN$, $-SO_2NR_5R_6$ ó $-SO_2R_7$; R_4 representa hidrógeno, halógeno, amina, monoalquilamino inferior C_1-C_4 , di(alquilo inferior C_1-C_4)amino, alcoxilo inferior C_1-C_4 , alquiltio inferior C_1-C_4 , o alquilo inferior C_1-C_4 ; R_5 y R_6 representan cada uno, hidrógeno o alquilo inferior C_1-C_4 ; R_7 es alquilo inferior C_1-C_4 ; (b) realizar la absorción sistémica de dicha 2,6-dinitroanilina sustituida dentro de dicha planta; y (c) inhibir el desarrollo de los brotes axiales, terminales y espontáneos de dichas plantas con el realzamiento deseado resultante en el rendimiento de la cosecha.
5. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque R_4 es hidrógeno.
10. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque R_1 y R_2 tomados juntos tienen un total de 3-6 átomos de carbono.
15. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque R_4 es metilo.
20. 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque R_1 y R_2 tomados juntos tienen un total de 3-6 átomos de carbono.
25. 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dichas plantas son plantas de tabaco, sobre las cuales se inhibe el desarrollo de los brotes axiales.
30. 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la 2,6-dinitroanilina sustituida se aplica a dicho tabaco como una solución en un líquido ad-



yuvante que contiene de 10 ppm hasta 4000 ppm de dicha dinitroanilina.

5. 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la 2,6-dinitroanilina sustituida se aplica en una cantidad suficiente para proveer desde 0,112 hasta 11,2 kg por hectárea, de dicho compuesto activo, a las plantas de tabaco a ser tratadas.

10. 9ª.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque dicha solución es aplicada al tallo del follaje de dichas plantas de tabaco desde 1 hasta 8 semanas anteriores a la recogida de las hojas de tabaco.

10ª.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque la 2,6-dinitroanilina sustituida es N,N-dipropil-2,6-dinitro-4-(trifluormetilo)anilina.

15. 11ª.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque la 2,6-dinitroanilina sustituida es 3,4-dimetil-2,6-dinitro-N-(3-pentil)anilina.

20. 12ª.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque la 2,6-dinitroanilina sustituida es 4-cloro-N-(1-etilpropil)2,6-dinitro-m-toluidina.

13ª.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque la 2,6-dinitroanilina sustituida es N-sec-butil-4-cloro-3-metil-2,6-dinitroanilina.

25. 14ª.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque la 2,6-dinitroanilina sustituida es 3-metil-N-(3-pentil)-4-trifluormetil)anilina.

15ª.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque la 2,6-dinitroanilina sustituida es 4-cloro-N-(1-etilpropil)-2,6-dinitro-m-anisidina.

30. 16ª.- Procedimiento según la reivindicación 8, ca



404410

- 53 -

- 6 SET 1972



racterizado porque la 2,6-dinitroanilina sustituida es N-sec-butil-3,4-dimetil-2,6-dinitroanilina.

5. 17ª.- Procedimiento para relázar los rendimientos en las cosechas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 53 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid - 6 SET. 1972

AMERICAN CYANAMID COMPANY

J. GOMEZ ACEBO Y MOJET
P. P. Firmados L. Gasta Forcadan