

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

10 ES	11 NUMERO 427.650	10 AI
21	22 FECHA DE PRESENTACION 25.6.74.	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 373.077	32 FECHA 25 de junio de 1.973.	33 PAIS EE.UU. de A.
---	-----------------------------------	-------------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C // A01N	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIJARIA
------------------------	--	-------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DINITROANILINAS

71 SOLICITANTE (S) AMERICAN CYANAMID COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE Berdan Avenue, Township of Wayne, Estado de New Jersey, EE.UU. de A.

72 INVENTOR (ES) Stephen David Levy., Robert Eugene Diehl., William Henry Gastrock., Lawrence James Ross
--

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE GOMEZ-ACEBO

PATENTE DE INVENCION

Case N° 24.586

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DINITROANILINAS.

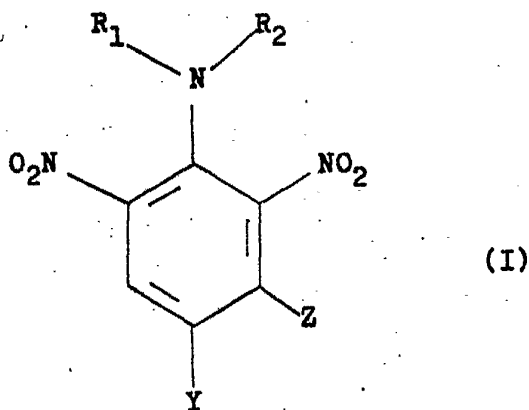
Solicitante: AMERICAN CYANAMID COMPANY, entidad norteamericana,
residente en Berdan Avenue, Township of Wayne, Es-
tado de New Jersey, EE.UU. de A.

La presente invención se refiere a un nuevo proce-
dimiento para preparar ciertas 2,6-dinitroanilinas her-
bidas. Se refiere además a ciertos intermediarios de
anilina N-alquilados que son particularmente útiles y nue
5 vos compuestos, así como a un método para la preparación

de dichos intermediarios de anilina N-alquilados. Finalmente, la presente invención se refiere a un método para N-alquilar aminas aromáticas para producir compuestos útiles en los métodos de nitración precedentes.

5 Tal como se ha mencionado antes, el primer aspecto de esta invención se refiere a un nuevo procedimiento para la preparación de 2,6-dinitroanilinas N-alquiladas y N,N-dialquiladas que son útiles como agentes herbicidas.

10 Los compuestos de 2,6-dinitroanilinas N-alquiladas y N,N-dialquiladas, que se preparan por el nuevo procedimiento de esta invención, se representan por la fórmula:



15
20 donde Y representa alquilo C₁-C₄, halógeno, CF₃; Z es hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₄ y alquilo monosustituído en el que el sustituyente es halógeno, ó
25 alcoxi C₁-C₄; R₁ representa alquilo C₁-C₆ (de cadena recta o preferentemente ramificada), cicloalquilo C₄-C₆, monohaloalquilo C₁-C₄, o alcoxi alquilo en el que el grupo alquilo es C₁-C₄ y el grupo alcoxi es C₁-C₄; y R₂ es hidrógeno o uno de los grupos de R₁.

30 Substituyentes alquilo rectos y ramificados ilustrativos de esta invención son metilo, etilo, n-propilo, iso-

propilo, n-butilo, t-butilo, n-pentilo, n-hexilo, 2-pentilo, 3-pentilo, sec-butilo, 1-etilpropilo y similares.

Son grupos cicloalquilo ilustrativos los grupos ciclobutilo, ciclopentilo y ciclohexilo.

5 Substituyentes de halógeno ilustrativos son los grupos fluor, cloro, bromo y yodo.

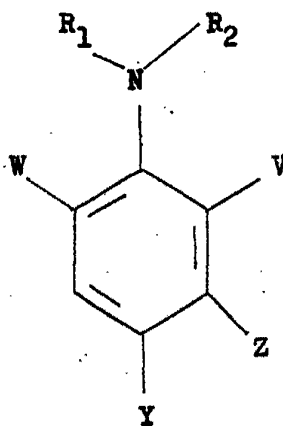
10 La preparación de los compuestos de la fórmula I se llevó convencionalmente a cabo por una reacción de desplazamiento nucleofílico entre 2,6-dinitro-1-halobenceno, apropiadamente substituído y la amina apropiadamente substituída. La reacción de desplazamiento se efectuó por calentamiento de los reactivos, de preferencia en un disolvente aromático entre 50°C y 150°C.

15 La preparación de 2,6-dinitroanilinas N-alquiladas de fórmula I de alto rendimiento por nitración de anilinas N-alquiladas no está revelada en lo ya conocido. Métodos conocidos para la preparación de 2,6-dinitro-anilinas terciarias, donde ambos N-substituyentes son haloalquilo, implican la nitración con por lo menos un exceso de cinco veces de ácido nítrico, que se halla presente al comienzo de la reacción en una concentración de 50 % a 90% y en una cantidad para dejar una concentración de ácido de 50 % al final de la reacción, en presencia de una cantidad catalítica de un material generador de ácido nitroso o ión nitrito.
20
25

La nitración de anilinas secundarias N-alquiladas de alto rendimiento en posiciones 2 y 6 sin bloqueo previo del átomo de hidrógeno remanente en el nitrógeno, por acetilación por ejemplo, es inesperada en esta técnica.

30 La presente invención provee un procedimiento segu-

ro y eficiente para la conversión de las anilinas N-alquiladas correspondientes, o sea los compuestos de la fórmula II:



(II)

10

15

20

25

donde R₁, R₂, Y y Z son tal como se han definido en la fórmula I anterior y W y V son hidrógeno o nitro siempre que W y V no sean ambas nitro; a compuestos de 2,6-dinitroanilina N-alquilados de fórmula I. En el procedimiento de esta invención un compuesto de fórmula II es nitrado usando la composición nitrante de tres componentes definida más abajo y convirtiéndola luego con alto rendimiento a una mezcla de un compuesto de fórmula I y donde R₂ es H a la N-nitroso-N-alquilado-2,6-dinitroanilina. En la realización preferida de este procedimiento la mezcla de nitración se trata adicionalmente con un agente desnitrosante para convertir el subproducto N-nitroso al correspondiente compuesto de fórmula I en aquellos casos en los que es necesario.

30

Los agentes nitrantes empleados en el procedimiento de la presente invención se representan gráficamente por un trapecio que tiene el área definida por las líneas que conectan los puntos correspondientes a: 60% HNO₃, 8% H₂SO₄,

32% H₂O; 50% HNO₃, 35% H₂SO₄, 15% H₂O; 2% HNO₃, 68% H₂SO₄, 30% H₂O y 2% HNO₃, 20% H₂SO₄, 78% H₂O. Cada uno de estos valores representa un porcentaje en peso real.

5 Las composiciones nitrantes de tres componentes preferidas están comprendidas dentro de un trapecoide que tiene el área abarcada por las líneas que conectan los puntos correspondientes a: 45 % HNO₃, 19% H₂SO₄, 36% H₂O; 45% HNO₃, 36% H₂SO₄, 19% H₂O; 20% HNO₃, 52% H₂SO₄, 28% H₂O y 20% HNO₃, 27% H₂SO₄, 53% H₂O. Cada uno de estos valores representa un porcentaje en peso real.

10 La cantidad óptima de moles de ácido nítrico por mol de compuesto II dependerá del compuesto a ser nitrado y la composición del agente nitrante empleado. En general, los compuestos de la fórmula II donde W y V son hidrógeno se nitran preferiblemente usando de 2,2 a 5,0 moles de ácido nítrico por mol de anilina N-alquilada. Dentro de esta amplia gama, la gama de desde 2,5 a 3,5 moles de ácido nítrico se prefiere generalmente. Donde W o V es nitro, se prefiere emplear de 1,2 a 4,0 moles de ácido nítrico por mol de anilina N-alquilada. Dentro de esta gama, se prefiere generalmente la gama más estrecha de 1,5 a 2,5 moles de ácido nítrico. La relación molar de ácido sulfúrico a anilina N-alquilada usada en las nitraciones de la presente invención puede variar de manera ventajosa entre 1,5:1 a 15,0:1, pero de preferencia varía entre 2,0:1 a 10,0:1. En una base de porcentaje en peso, estas gamas de ácido sulfúrico corresponden desde aproximadamente 30% a 70% con una gama preferida comprendida entre aproximadamente 35% a 65%.

25 Se ha hallado que la cantidad de agua presente en la mezcla de nitración es un factor importante en esta inven-

30

ción y se relaciona con la temperatura óptima. En general las mezclas de reacción que contienen altos porcentajes de agua requieren mayores temperaturas de reacción. La cantidad de agua en la mezcla de nitración de partida debe ser desde aproximadamente 15% hasta aproximadamente 78% basado en el peso de la mezcla de nitración. Una temperatura suficientemente elevada debe emplearse para convertir cualquier N-alquilada-mononitroanilina a la N-alquilada-2,6-dinitroanilina. Se ha hallado que los compuestos de la fórmula II pueden nitrarse a temperaturas comprendidas entre desde 0°C a 70°C; sin embargo, las temperaturas inferiores a aproximadamente 15°C tienden a impedir la finalización dinitración y por lo tanto no son las más deseables. Las temperaturas por encima de los 70°C no son deseables ya que la reacción se torna difícil de controlar. La reacción es exotérmica y generalmente se requieren enfriamiento para mantener la temperatura por debajo del límite superior y de manera deseable dentro de la gama óptima. La temperatura óptima variará dependiendo de la anilina N-alquilada de partida empleada y de la composición del agente nitrante. La temperatura de reacción generalmente preferida varía desde aproximadamente 35°C a aproximadamente 60°C.

Cuando se opera en las gamas de 0°C a 70°C (preferiblemente 35°C a 60°C) la nitración con el ácido mixto es fácilmente controlada. Se ha hallado que la nitración con ácido nítrico concentrado debe llevarse a cabo por debajo de los 10°C o ocurre una reacción fuera de control. Debido al control relativamente simple requerido para los ácidos mixtos se requiere mucha menos capacidad de enfriamiento para este sistema. Si ocurren bajas o insuficiencias

de tensión la nitración del ácido mixto sería fácilmente manejada pero con ácido nítrico concentrado probablemente podría producirse una explosión.

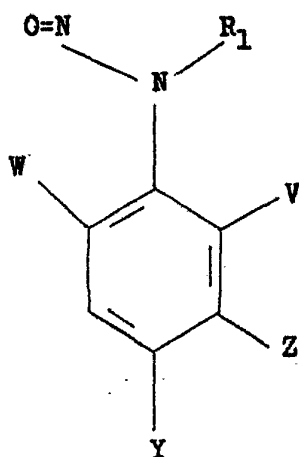
5 Otra característica de la nitración de ácido mixto es el pequeño exceso (0,50 a 1,50 moles) de ácido nítrico necesario para completar la reacción. Con ácido nítrico concentrado, se requieren por lo menos de 5 a 10 moles. El costo y el peligro potencial con ácido nítrico concentrado sería mucho mayor que con ácido mixto cuando no es esencial la recuperación de ácido nítrico para la economía del procedimiento.

10 De acuerdo con esta invención la anilina N-alquilada puede hacerse reaccionar con la solución nitrante como líquido, sólido o disuelta en un solvente inerte como dicloruro de etileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, o nitrometano. En la práctica de esta invención se ha hallado que es preferible utilizar una solución de la anilina N-alquilada en dicloruro de etileno cuando la relación de mililitros de dicloruro de etileno por gramo de compuesto II varía desde aproximadamente 3,0:1 a aproximadamente 0,5:1 de preferencia 0,75:1.

15 El modo de adición no es un factor crítico. Puede agregarse el agente nitrante al compuesto de partida II ó agregar el compuesto II al agente nitrante según cada situación particular.

20 El producto I puede aislarse una vez completada la reacción de nitración. El punto de finalización se determina por métodos convencionales tales como cromatografía sobre capa delgada o espectroscopia r.m.n. Sin embargo, se ha hallado también en el caso de los compuestos de fór-

mula II donde R_2 es hidrógeno es altamente ventajoso tratar adicionalmente la mezcla de reacción de la etapa de nitración con un agente desnitrosante, de preferencia una combinación de ácido clorhídrico concentrado y ácido sulfámico. Esta última etapa es particularmente importante ya que dicho tratamiento da como resultado un aumento en el rendimiento del producto equiparable al subproducto n-nitroso de fórmula III presente:



(III)

donde R_1 , V, W, Y y Z son tal como se han definido anteriormente. Se ha hallado que las relaciones molares de ácido clorhídrico y ácido sulfámico a moles de compuesto N-nitroso presente deben ser por lo menos 1:1, en cada caso. De preferencia, la relación molar de ácido clorhídrico a compuesto N-nitroso debe ser de aproximadamente 5:1 a 1,5:1. De preferencia, la relación molar de ácido sulfámico a compuesto N-nitroso es 2:1. La temperatura de la etapa de desnitrosación puede variar desde 20°C a 100°C y de preferencia debe estar entre 80°C y 100°C. Mientras que la etapa de desnitrosación puede llevarse a cabo a presión atmosférica, es preferible llevar a cabo esta etapa bajo presión para conservar el ácido clorhídrico.

Otros agentes desnitrosantes como ácido clorhídrico y cloruro ferroso pueden emplearse también en este procedimiento; sin embargo, el uso de ácido clorhídrico y ácido sulfámico es el que se prefiere.

5 Aunque el método preferido de esta invención se lleva a cabo ordinariamente por un procedimiento en tanda, se contempla también un procedimiento continuo.

Compuestos ilustrativos que son fácilmente preparados por el procedimiento de esta invención incluyen, por ejemplo: N-(isopropil)-3,4-dimetil-2,6-dinitroanilina; N-n-propil-3,4-dimetil-2,6-dinitroanilina; N-ciclohexil-3,4-dimetil-2,6-dinitroanilina; N-(2-butyl)-3,4-dimetil-2,6-dinitroanilina; N-ciclopentil-3,4-dimetil-2,6-dinitroanilina; N-ciclobutil-3,4-dimetil-2,6-dinitroanilina; n-(2-butyl)-3-isopropil-4-metil-2,6-dinitroanilina; N-(2-butyl)-4-t-butil-2,6-dinitroanilina; N-(2-amil)-3-sec-butil-4-metil-2,6-dinitroanilina; N-isopropil-3,4-dietil-2,6-dinitroanilina; N-3-pentil-3,4-dietil-2,6-dinitroanilina; N-(2-butyl)-3-cloro-4-metil-2,6-dinitroanilina; N-(2-butyl)-3-metoxi-4-metil-2,6-dinitroanilina; N-(1-etilpropil)-3,4-dimetil-2,6-dinitroanilina.

Los derivados 3,4-dietilo, los derivados 3-metil-4-etilo, 3-etil-4-metilo, 3-etil-4-propilo, 3,4-diisopropilo, 3,4-di-n-propilo, 3,4-di-n-butilo, 3,4-diisobutilo, 3-propilo-4-butilo, y 3-metil-4-isopropilo de las 2,6-dinitroanilinas antes mencionadas, se preparan igualmente por el procedimiento anterior, utilizando las 3,4-disustituídas-N-anilinas sustituidas apropiadas.

30 Son compuestos ilustrativos en los que Y es CF₃ los que incluyen, por ejemplo: N-n-propil-3-metil-2,6-dinitro-

4-(trifluorometil)-anilina; N-sec-butil-3-metil-2,6-dinitro-4-(trifluorometil)-anilina; 3-metil-2,6-dinitro-N-3-pentil-4-(trifluorometil)-anilina; y 3-etil-2,6-dinitro-N-isopropil-4-(trifluorometil)-anilina.

5 Las 2,6-dinitro-anilinas terciarias ilustrativas preparadas por el procedimiento de esta invención incluyen, por ejemplo: N-metil-N-(2-cloroetil)-3,4-dimetil-2,6-dinitroanilina; N,N-di(n-propil)- α , α , α -trifluoro-2,6-dinitro-p-toluidina; N-etil-N-butyl- α , α , α -trifluoro-2,6-dinitro-p-toluidina; N,N-di(n-propil)-3,4-dimetil-2,6-dinitroanilina; N,N-dimetil-3,4-dimetil-2,6-dinitroanilina; N,N-dietil-3,4-dimetil-2,6-dinitroanilina; N-etil-N-butyl-3,4-dimetil-2,6-dinitroanilina; N-metil-N-ciclohexil-3,4-dimetil-2,6-dinitroanilina; N,N-dietil-4-cloro-3-metil-2,6-dinitroanilina; N,N-dibutil-3,4-dimetil-2,6-dinitroanilina; N,N-di(n-propil)4-cloro-3-metil-2,6-dinitroanilina; N,N-di(n-propil)-3-cloro-4-metil-2,6-dinitroanilina; N,N-dimetil-3-metil-4-cloro-2,6-dinitroanilina; N-metil-N-etil-3,4-dimetil-2,6-dinitroanilina; N,N-dimetil-3,4-dimetil- α^4 , α^4 , α^4 -trifluoro-2,6-dinitroanilina; N,N-dietil-3-cloro-4-metil-2,6-dinitroanilina; N,N-di(n-propil)-3,4-dimetil- α^4 , α^4 , α^4 -trifluoro-2,6-dinitroanilina; N,N-di(n-propil)-3-metoxi-4-metil-2,6-dinitroanilina; N,N-dietil-3,4-dimetil- α^4 , α^4 , α^4 -trifluoro-2,6-dinitroanilina; N,N-dietil-3-metoxi-4-metil-2,6-dinitroanilina; N,N-di(n-propil)-3-etoxi-4-metil-2,6-dinitroanilina; N,N-di(n-propil)-3-butoxi-4-metil-2,6-dinitroanilina; N,N-bis(2-cloroetil)-3,4-dimetil-2,6-dinitroanilina; y N,N-bis(2-cloroetil)-4-metil-2,6-dinitroanilina.

30 Algunos de los métodos preferidos para preparar las

dinitroanilinas preferidas se indican a continuación.

5 En un método preferido para nitrar N-(1-etilpropil)-
3,4-dimetilanilina, el agente nitrante empleado tiene un
contenido de agua desde aproximadamente 35% a 53% en peso
y el compuesto de anilina se hace reaccionar en una canti-
dad para dar una relación molar de ácido nítrico a dicha
10 anilina de aproximadamente 3,25:1 y una relación molar de
ácido sulfúrico a dicho compuesto de anilina de aproxima-
damente 2,25:1. La reacción se conduce mientras se mantiene
la temperatura de la mezcla de reacción desde aproxima-
damente 35°C a 70°C. Se mezcla los reactivos en un período
de aproximadamente 2 hr, manteniendo la temperatura de di-
cha mezcla de reacción desde aproximadamente 35°C a aproxi-
madamente 70°C durante aproximadamente 1 hr hasta completar
15 dicha mezcla. A continuación, se efectúa la desnitrosación
agregando a la mezcla ácido clorhídrico y ácido sulfámico
manteniéndola a una temperatura de 70°C a 100°C en un perio-
do de 1 a 6 hr y recuperar el producto N-(1-etilpropil)-
2,6-dinitro-3,4-dimetilanilina formado.

20 El procedimiento se lleva preferiblemente a cabo en
un solvente de dicloruro de etileno, caracterizado porque
la relación del solvente se expresa en milímetros de diclo-
ruro de etileno por gramo de N-(1-etilpropil)-3,4-dimetil-
anilina que varía desde aproximadamente 3,0:1,0 a 0,5:1,0,
25 de preferencia desde aproximadamente 0,75:1,0.

En un método preferido para la nitración de N-(2-bu-
til)-3,4-dimetilanilina, el agente nitrante tiene un conte-
nido de agua de aproximadamente 40% a 53% en peso, y el com-
puesto de anilina se hace reaccionar en una cantidad para
30 dar una relación molar de ácido nítrico a dicho compuesto.

de anilina de aproximadamente 3,25:1 y una relación molar de ácido sulfúrico a dicho compuesto de anilina de aproximadamente 2,25:1, manteniendo la temperatura de la mezcla de reacción desde aproximadamente 50°C a 70°C mientras que los reactivos se mezclan en un período de aproximadamente 2 hr, manteniendo a continuación la temperatura de dicha mezcla de reacción desde aproximadamente 50°C a aproximadamente 70°C durante aproximadamente 1 hr al completarse dicha mezcla. La desnitrosación de la mezcla se efectúa agregando ácido clorhídrico y ácido sulfámico a la misma, manteniendo una temperatura de 70°C a 100°C en un período de 1 a 6 hr y recuperar el producto N(2-butil)-2,6-dinitro-3,4-dimetilanilina producido de este modo.

El procedimiento se lleva preferiblemente a cabo en un solvente de dicloruro de etileno, caracterizado además porque la relación de solvente expresada en milímetros de dicloruro de etileno por gramo de N-(2-butil)-3,4-dimetilanilina varía entre aproximadamente 3,0:1,0 a aproximadamente 0,5:1,0, de preferencia desde 0,75 a 1,0.

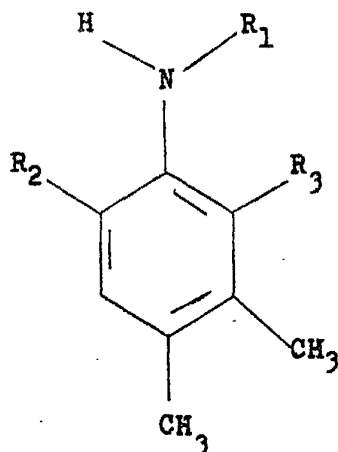
El procedimiento de la presente invención se ilustra además en los ejemplos 1 a 38 siguientes. En cada caso las partes y porcentajes especificados se dan en peso a menos que se indique lo contrario. En todos los casos el producto final se aisló por cromatografía sobre capa delgada, y se ensayó por espectroscopia de absorción ultravioleta.

Mononitro N-alquil-3,4-xilidinas

La presente invención se refiere además a ciertos nuevas N-alquil-3,4-xilidinas y a su uso como herbicidas directamente o después de la nitración. Además se refiere

a un procedimiento útil para su preparación y nitración.

Los nuevos compuestos se ilustran por la fórmula:



(IV)

donde R₁ representa una cadena ramificada alquilo C₄-C₅ seleccionada del grupo de sec-butilo, 1-metilbutilo y 1-etilpropilo y R₂ y R₃ representan cada uno miembros seleccionados del grupo de hidrógeno y nitro, con la condición de que R₂ y R₃ no pueden ser ambos nitro. Tal como se ha mencionado antes, la presente invención se refiere también al uso de ciertos compuestos de fórmula IV para controlar especies de plantas indeseables, específicamente, los compuestos mononitro. Pueden usar para controlar una amplia variedad de plantas monocotiledoneas y dicotiledoneas indeseables. Muestran una actividad herbicida tanto de preemergencia como de postemergencia y pueden aplicarse al follaje de las plantas indeseables o al suelo que contiene sus semillas, de preferencia en formulaciones sólidas o líquidas con un coadyuvante hortícola convencional o agregado en la formulación, tal como un agente dispersante o surfactante.

El método herbicida de la presente invención comprende aplicar una cantidad herbicidamente eficaz de un compues

to que tiene la fórmula IV donde R_2 ó R_3 es nitro al follaje de las especies de plantas indeseables o al suelo que contiene semillas de especies de plantas indeseables. Se logra el control usualmente aplicando uno o más de los ingredientes activos a un régimen de aproximadamente 1,1 a 27,5/Ha.

Las formulaciones sólidas que pueden usarse incluyen polvos, concentrados en polvo y productos granulares. Para la aplicación en forma líquida, el producto se prepara usualmente primero como un polvo humectable que contiene aproximadamente 25% a 95% del compuesto activo, desde aproximadamente 4% a 70% en peso de un diluyente finamente dividido tal como caolín, arcilla de atapulguita, sílice, piedra pomez, talco o tierra de diatomeas y desde 1% a 5% en peso de un agente dispersante tal como una sal de metal alcalino o similares. Las formulaciones pueden contener también desde aproximadamente 1% a 5% en peso de un surfactante tal como sodio N-metil-N-oleoiltaurato, alquifenoxipolióxietileno etanol, éster de ácido graso de sorbitan o similar. El polvo humectable es usualmente dispersable en agua para su aplicación como rocío líquido.

Además y esto es más importante que su uso como herbicidas, directamente, los nuevos compuestos de la fórmula IV tienen una utilidad ventajosa inesperada como intermediarios para la preparación de dinitroanilinas que son de fórmula I tal como N-sec-butil-2,6-dinitro-3,4-xilidina; N-(1-etilpropil)-2,6-dinitro-3,4-xilidina y N-(1-metilbutil)-2,6-dinitro-3,4-xilidina.

Era conocido preparar estos compuestos dinitro por desplazamiento nucleofílico en posición 1 de 1-substituido-

2,6-dinitro-3,4-xileno usando, por ejemplo, una amina para desplazar el grupo l-cloro.

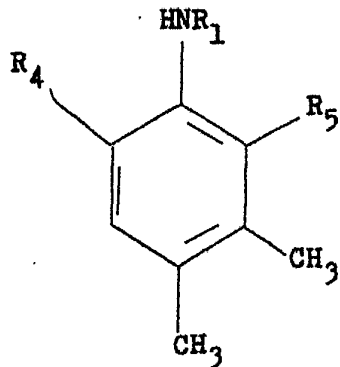
5 En el procedimiento de la presente invención, los grupos nitro se introducen en posición orto a un grupo N-alquilo de una 3,4-xilidina. Esta ruta tiene varias ventajas inesperadas.

10 La primera ventaja se refiere a la fácil asequibilidad de los materiales de partida. En cada caso, el último material de partida es o-xileno que ya se ha nitrado y clorado. Una mezcla de 3-nitro-o-xileno y 4-nitro-o-xileno se produce en cada caso y una mezcla de 3-cloro-o-xileno y 4-cloro-o-xileno se produce en el otro. En el caso de los compuestos nitro, los anillos isómeros son fácilmente separables usando un equipo de destilación convencional mientras que la separación de 4-cloro-o-xileno de su anillo isómero puede llevarse a cabo solamente por destilación con gran dificultad debido a la estrechez de los puntos de ebullición de los isómeros. La segunda ventaja en el procedimiento de la presente invención es que el sustituyente N-alquilamino en la posición 4 del sistema de anillo de o-xileno se halla fuertemente dirigido hacia la posición orto con respecto a las reacciones de nitración en contraste con su contraparte 4-cloro que produce la misma substitución en posición meta. Esta desventaja está formada por el hecho de que una porción del 3,4-dimetil-2,6-dinitroclorobenceno producido forma una composición eutéctica con sus anillos isómeros de modo que el rendimiento del compuesto deseado obtenido por cristalización fraccional está más reducido.

30 Por consiguiente, se provee también en la presente

invención, un nuevo procedimiento para la preparación de compuestos de la fórmula:

5



(V)

10

15

donde R₁ representa una cadena ramificada alquilo C₄-C₅ seleccionada del grupo de sec-butilo, 1-metilbutilo y 1-etilpropilo; R₄ y R₅ son hidrógeno o nitro, con la condición de que R₄ y R₅ no pueden ser ambos hidrógeno, haciendo reaccionar ácido nítrico concentrado con un compuesto de fórmula IV.

20

Cuando se desea producir N-alquilo-2,6-dinitro-3,4-xilidinas de las xilidinas no nitradas, la nitración puede llevarse a cabo en una etapa única haciendo reaccionar la xilidina con 5 a 20 moles de HNO₃. Alternativamente, puede llevarse a cabo en dos etapas, formando primero una orto-nitro xilidina y luego nitrarla al compuesto 2,6-dinitro.

25

Las nitraciones pueden llevarse a cabo en equipo convencional en el que los nuevos compuestos se hacen reaccionar con reactivos de nitración convencionales, tales como ácido nítrico concentrado.

30

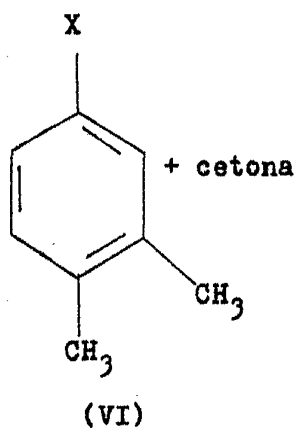
En el caso de la dinitración en una etapa de la N-alquil-3,4-xilidina no nitrada o la mononitración de la N-alquil-orto-nitro-3,4-xilidina, la nitración se lleva a ca-

bo preferiblemente con ácido nítrico concentrado, opcionalmente en solución en un solvente tal como dicloroetano. La reacción se lleva de preferencia a cabo a temperaturas bajas usualmente entre aproximadamente -10°C y $+10^{\circ}\text{C}$ usando un amplio exceso de ácido nítrico. Es una buena práctica al llevar a cabo esta reacción proveer una relación molar de ácido a xilidina de aproximadamente 15 a 1.

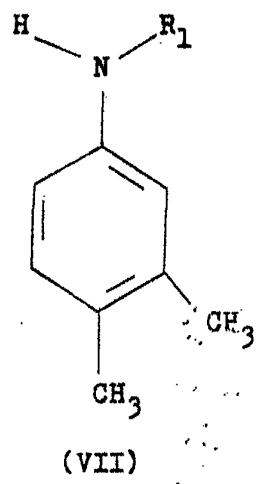
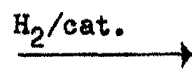
Cuando se desea obtener la N-(alquil)-mononitro-3,4-xilidina, se trata la N-(alquil)-3,4-xilidina apropiada con una cantidad estequiométrica o un leve exceso de ácido nítrico concentrado, de preferencia en presencia de ácido sulfúrico concentrado. Esta reacción se lleva preferiblemente a cabo en presencia de un solvente tal como dicloroetano a una temperatura comprendida entre aproximadamente 5°C y 35°C . La reacción proporciona una mezcla de la N-(alquil)-2-nitro-3,4-xilidina y N-(alquil)-6-nitro-3,4-xilidina deseada. La mezcla puede separarse en sus componentes individuales cromatografía en columna sobre gel de sílice usando hexano como eluyente. Tal separación no es necesaria si se desea emplear estos compuestos como intermediarios para las 2,6-dinitro xilidinas o cuando las mezclas de isómero pueden usarse en combinación.

Las N-alquil-3,4-xilidinas pueden prepararse por reacción de 4-nitro-*o*-xileno ó 3,4-xilidina (fórmula VI) con la acetona apropiada bajo atmósfera de hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación convencional tal como paladio. Esta reacción se describe tal como sigue:

5



+ cetona



10

donde X es NH_2 ó NO_2 ; la cetona es metiletilcetona, metilpropilcetona o etilpropilcetona; y R_1 es tal como se ha definido en la fórmula IV anterior.

15

Una ruta alternativa de la fórmula VII N-(alquil)-3,4-xilidinas involucra la reacción de 3,4-xilidina de fórmula VI donde X es NH_2 con una de las cetonas mencionadas más arriba en presencia de un cianoborohidruro de metal alcalino, tal como $NaBH_3CN$. De preferencia se usa también un tamiz molecular para recoger el agua producida por la

20

reacción. Esta reacción puede llevarse a cabo en una gama de temperatura relativamente amplia comprendida entre aproximadamente $10^\circ C$ a $70^\circ C$ y se lleva a cabo preferiblemente en presencia de un solvente, tal como alcohol C_1-C_4 , alquilo inferior.

25

Todavía en otro procedimiento para la preparación de los compuestos de la fórmula VII, la 3,4-xilidina se trata con una de las cetonas precedentes en presencia de un tamiz molecular y un solvente tal como benceno seco. Esta reacción proporciona la correspondiente N-(alquilideno)-3,4-xilidina que puede reducirse con un borohidruro de me-

30

tal alcalino o hidrógeno y un catalizador de hidrogenación para proporcionar la correspondiente N-(alquil)-3,4-xilidina.

5 Dado que el grupo N-alquilo en algunas de las xilidinas contienen un carbón asimétrico, puede existir isomerismo óptico. En tal caso, la N-alquil xilidinas mencionadas aquí incluyen los antímeros individuales así como las mezclas de los mismos.

10 Dado que la resolución es una operación costosa y que insume mucho tiempo, se prefiere generalmente emplear las composiciones racémicas en vez de los antímeros separados. Cuando se desea separación, los compuestos N-alquilo pueden hacerse reaccionar con un ácido carboxílico ópticamente activo, tal como ácido L-tartárico seguido por separación de los diastereómeros usando cristalización fraccional de manera convencional.

15 Los compuestos de la presente invención así como su preparación y uso se ilustran además en los siguientes ejemplos 39 a 63. Todas las partes y porcentajes se dan en peso a menos que se indique lo contrario.

Preparación de Anilinas N-alquiladas

25 Esta invención se refiere además a una nueva reacción de alquilación reductiva opcionalmente usada para preparar ciertas anilinas N-alquiladas que son nitradas como se ha descrito anteriormente.

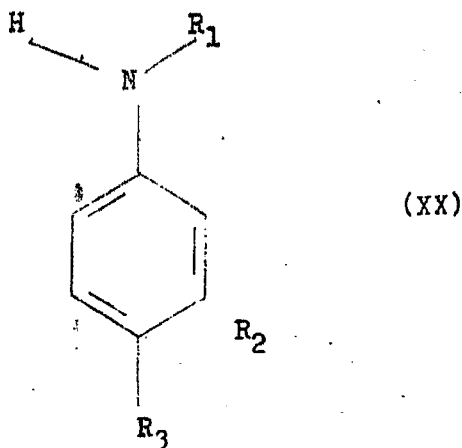
30 Se han revelado métodos para la alquilación reductiva de aminas aromáticas directamente o por vía de precursores de oxidación usando cetonas, gas de hidrógeno, un catalizador de metal noble y un promotor ácido; por ejemplo, la

alquilación reductiva de anilina y nitrobenzeno en presencia de platino y un ácido mono-carboxílico, o un ácido de halógeno es ya conocida. La alquilación reductiva de aminas aromáticas y compuestos nitro en presencia de hidrógeno, acetona, metanol, platino y ácido fosfórico es también conocida.

En general, los métodos de la técnica anterior utilizan ácidos débiles, tal como ácido acético o ácidos fuertes tal como ácido clorhídrico y tienen ciertas desventajas. Estas desventajas incluyen bajo rendimiento, largo tiempo de reacción, bajas conversiones y subproductos indeseables debido a las reacciones laterales, tales como la reducción del anillo aromático y/o la reducción de la acetona al carbinol.

Por consiguiente, un objeto principal es salvar una o más de las desventajas precedentes en la fabricación de ciertas aminas N-alquiladas aromáticas.

Las aminas N-alquiladas aromáticas producidas por el procedimiento de la presente invención tienen la fórmula:



donde R_1 es cicloalquilo C_3-C_6 , alquilo secundario C_3-C_8 opcionalmente monosustituido con un halógeno o un grupo

C_1-C_4 alcoxi; R_2 representa hidrógeno, halógeno, alcoxi C_1-C_4 , alquilo C_1-C_4 y alquilo C_1-C_4 monosustituído donde el sustituyente es halógeno o alcoxi C_1-C_4 ; y donde R_3 representa hidrógeno, alquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 , trifluorometilo, metilsulfonilo o halógeno.

Son sustituyentes de halógeno ilustrativos el fluor, cloro, bromo y yodo. Son sustituyentes alquilo C_1-C_4 ilustrativos el metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, t-butilo, sec-butilo y similares. Los cicloalquilos incluyen ciclo-propilo, -butilo, -hexilo, etc.

Son sustituyentes alquilo secundarios C_3-C_8 ilustrativos el 2-propilo, 2-butilo- 3-pentilo, 3-metil-2-butilo, 2-heptilo, 2-octilo y similares.

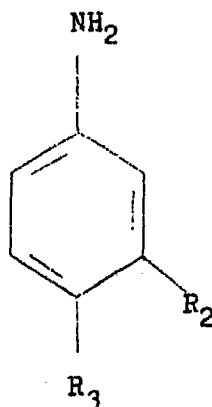
Son sustituyentes alquilo monosustituídos ilustrativos que incluyen los sustituyentes alquilo monosustituídos secundarios el 3-cloro-2-propilo, 4-metoxi-2-butilo, 3-bromo-2-butilo, 2-cloropropilo, 2-etoxibutilo y similares.

Entre los compuestos ilustrativos de la fórmula XX que pueden producirse por el procedimiento de la presente invención se incluyen por ejemplo: N-2-butil-3,4-dimetilanilina; N-3-pentil-3,4-dimetilanilina; N-2-propil-3,4-dimetilanilina; N-2-butil-3-metil-4-t-butilanilina; N-3-pentil-3-metil-4-cloroanilina; N-3-pentil-3-metil-4-trifluorometilanilina; N-2-hexil-3,4-dimetilanilina; N-3-pentil-3-metoximetil 4- metilanilina; N-3-pentil-3-metoximetil-4-trifluorometil-anilina; N-2-butil-4-bromo-3-metilanilina; N-2-pentil-4-bromo-3-metilanilina; N-2-hexil-4-cloro-3-metilanilina; N-2-pentil-3-etoxi-4-metilanilina; y N-2-butil-3-(2-cloroetil)-4-butilanilina.

Las aminas aromáticas N-alquiladas se producen hacien

do reaccionarla correspondiente amina aromática con la cetona apropiada, un catalizador de metal noble y un ácido que tiene un valor pKa que varía de 0,3 a 2,0 y de preferencia de 0,5 a 1,0. El valor pKa se define como el logaritmo negativo en la base 10 de la primera constante de ionización del ácido en agua.

Las aminas aromáticas usadas en el procedimiento de la presente invención tienen la fórmula:



donde R_2 y R_3 son tal como se ha definido para la fórmula XX precedente.

Entre las aminas ilustrativas se incluyen, por ejemplo, 3,4-xilidina, 3,4-dietilanilina, 3,4-di-n-butilanilina, 3-metil-4-etilanilina, 3-metil-4-trifluorometilanilina, 3-metil-4-cloroanilina, 3-etil-4-bromoanilina, 3-clorometil-4-metilanilina, 3-metoximetil-4-metilanilina y similares.

Las aminas pueden hacerse reaccionar directamente con la cetona o sus precursores de oxidación pueden emplearse para producir indirectamente la amina aromática N-alquilada. Son precursores de oxidación ilustrativos de la fórmula XXI las aminas aromáticas que incluyen el compuesto

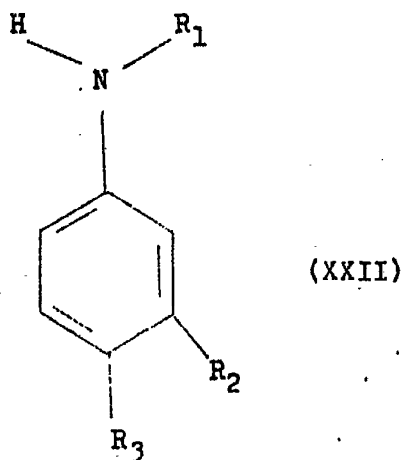
correspondiente a las mismas, nitro, nitroso, hidrazo, azo, azoxi, hidroxilamina, sal de diazonio o base de Schiff.

Entre los ácidos ilustrativos se incluyen, por ejemplo, el ácido 2-naftalensulfónico, el ácido p-toluensulfónico, el ácido etilbencensulfónico, el ácido tricloroacético y similares.

La cetona se selecciona para que corresponda con el grupo N-alquilo deseado. Por ejemplo, si un sustituyente 2-propilo es deseado como R_1 , se emplearía directamente dimetilcetona.

Con más detalle, las cetonas empleadas aquí pueden representarse por las fórmulas XXIII y XXV más abajo.

Para estas aminas aromáticas N-alquiladas de la fórmula:

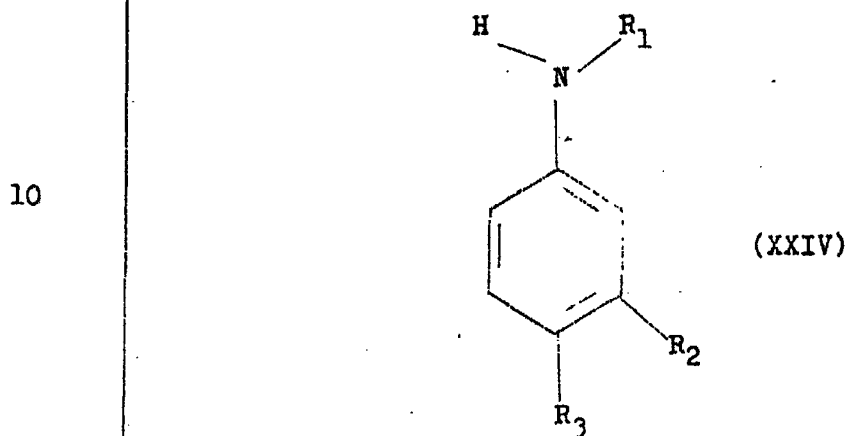


donde R_1 representa alquilo C_3-C_7 secundario y R_2 y R_3 son tal como se han definido para la fórmula XX anterior, se emplearía la siguiente cetona:

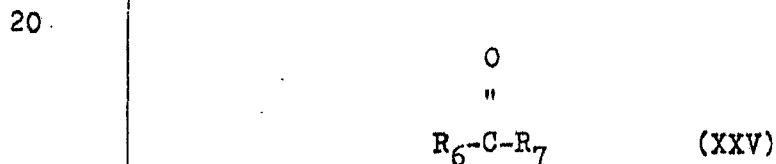


donde R_4 y R_5 son alquilo C_1-C_5 inferior siempre que la cantidad total de átomos de carbono en R_4 más R_5 no exceda de seis, asegurando por lo tanto una gama de átomo de carbono de desde C_3 a C_7 en R_1 .

5 Cuando se desea producir aminas aromáticas N-alquiladas de la fórmula:



15 donde R_1 representa un alquilo C_3-C_4 monosustituído secundario donde el sustituyente es halógeno o alcoxi C_1-C_4 y R_2 y R_3 son tal como se han definido para la fórmula XX anterior, se emplearía una cetona de la fórmula



25 donde R_6 y R_7 son alquilo inferior C_1-C_2 siempre que el contenido total de carbón de R_6 más R_7 no exceda C_3 y R_6 ó R_7 es un sustituyente mono con un grupo halo o un grupo alcoxi C_1-C_4 .

30 Son cetonas ilustrativas que pueden usarse en el procedimiento de esta invención por ejemplo la acetona, 2-butanona, 2-pentanona, 3-pentanona, 2-hexanona, 3-hexanona,

2-heptanona, 3-heptanona, 4-heptanona, 1-cloro-3-pentanona, 1-metoxi-3-pentanona, etoxi-2-propanona, metil isobutil cetona, y similares.

5 En los catalizadores de metal noble usados son los usados convencionalmente en la reacción de hidrogenación, es decir, los miembros del grupo VIII de la Tabla Periódica en las familias de platino y paladio. Se hallan de preferencia en forma finamente dividida absorbidas o soportadas en un substrato adecuado. El platino y el paladio son los catalizadores preferidos. El platino sobre un soporte de carbón se prefiere en razón de que es más fácilmente ase-
10 quible de las fuentes comerciales y su uso evita la conversión de la cetona al carbinol correspondiente lo que ocasionalmente podría ocurrir cuando se emplea paladio. Los
15 rendimientos obtenidos de este modo son de un 95% o superiores.

Un procedimiento típico para practicar la alquilación reductiva de esta invención es el que sigue. Un reactor de presión se carga con la amina aromática o un precursor de oxidación de la misma, la cetona apropiada, el promotor ácido y el catalizador de metal noble. El reactor es de preferencia desoxigenado por evacuación seguido por purga con nitrógeno purificado. El reactor es luego sometido a presión a 0,7030-5,6240 kg/cm² (aunque presiones superiores se verían limitadas por el equipo empleado pueden usarse si se desean) con gas hidrógeno y la mezcla de reacción se calienta para efectuar la reacción. Las temperaturas en la gama de 40°C a 150°C son generalmente adecuadas, siendo las temperaturas preferidas las que varían entre 60°C a
20
25
30 125°C. Los períodos de reacción de 10 min. a varias horas,

durante el tiempo que la presión en el reactor es mantenida, si se desea, sometiendo nuevamente a presión con gas de hidrógeno o dejándolo disminuir, son generalmente suficientes para asegurar la finalización de la reacción. Por consiguiente, la mezcla de reacción se deja enfriar, el reactor es ventilado y abierto, y se retiran los contenidos. El producto deseado se trabaja de la manera convencional.

Se obtienen resultados satisfactorios cuando la cantidad de ácido usado en el sistema promotor es tan bajo como de 0,1 mol por 100 moles de la amina o su precursor de oxidación. El límite superior de ácido está solamente limitado por consideraciones prácticas. La cantidad que se prefiere de ácido varía entre 1 a 3 moles de ácido por 100 moles de amina o su precursor de oxidación.

El catalizador de metal noble se usa preferiblemente en una cantidad que no es menor que aproximadamente 0,3 g de metal noble (de preferencia platino) por mol de la amina o precursor de amina que ha sido alquilado. Si el catalizador es adsorbido en un substrato, deben hacerse ajustes en la cantidad de material usado de modo que por lo menos una proporción de aproximadamente 0,3 g de metal por mol de la amina o su precursores se halle presente, a pesar de la cantidad de substrato sobre el cual ha sido adsorbido.

La cantidad de metal típicamente hallada en los catalizadores comerciales varía de 1% a 50% basado en el peso del soporte. Un catalizador comercial preferido contiene 5% de platino sobre carbono el cual es usado en una cantidad de aproximadamente 5 % de la amina ya sea presente en la mezcla de reacción o formada del precursor de oxidación.

5 El catalizador usado en el procedimiento de esta invención puede ser reciclado de manera convencional, pero es preferible fortificar el catalizador gastado con catalizador fresco suficiente para mantener su nivel de actividad. La cantidad de catalizador fresco agregado es normalmente menor de 10% del de uso original y de preferencia es un 2% a un 5%.

10 El catalizador puede ser prereducido o puede utilizarse el óxido de metal noble y reducirlo al metal en la mezcla de reacción.

15 La cetona y la amina aromática se combinan en base equimolar. Un solo mol de hidrógeno se consume en la conversión de la amina al correspondiente compuesto N-alquilado. Cuando se emplea un precursor de oxidación en vez de la amina, se requerirá hidrógeno adicional en la reducción del precursor. La relación molar preferida de cetona a amina es desde aproximadamente 1,1:1 a aproximadamente 1,5:1.

20 El hidrógeno es usualmente empleado en un nivel bastante en exceso del requerido para la conversión. Se emplea de preferencia en cantidad suficiente para mantener una presión de aproximadamente 0,7030 kg/cm² prefiriéndose las presiones desde aproximadamente 2,8120 a 5,6240 kg/cm².

25 Las aminas aromáticas N-alquiladas producidas por este procedimiento son útiles como intermediarios en la preparación de 2,6-dinitroanilina herbicidas y los reguladores de crecimiento de los brotes.

30 En los ejemplos 64 a 120 se describe la alquilación reductiva en términos de compuestos de 4-nitro-o-xileno y 3,4-xilidina, pero debe enterarse que cualquiera de las

aminas o sus precursores de oxidación pueden ser substituidos por las mismas. En cada caso las partes y porcentajes usados serán en peso a menos que se indique lo contrario.

5 Ejemplo 1

Nitración de N-(1-etilpropil)-3,4-dimetilanilina

10 A una solución de ácido mixto preparada agregando 145,2 g de 70,5% de ácido nítrico (1,625 moles) y 116,6 g de 94,5% de ácido sulfúrico (1,125 moles) a 58,8 g de agua, se agregan una solución de 101,0 g de 94,6% de N-(1-etilpropil)-3,4-dimetilanilina (0,5 mol) en 143,5 ml de dicloruro de etileno en un período de 2 hr. a 35°C. La reacción se mantiene a 35°C durante 1 hr y la fase acuosa se separa luego. La fase orgánica se lavó sucesivamente con 200 mls de solución caústica al 5% y 300 ml de agua. La solución orgánica se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, y se filtró y se concentró a 70°C bajo vacío para obtener 141,5 g de producto crudo que contiene 117 g (82,6%) de N-(1-etilpropil)-3,4-dimetil-2,6-dinitroanilina y 14,2 g (10,0%) de N-nitroso-N-(1-etilpropil)-3,4-dimetil-2,6-dinitroanilina. El rendimiento total de la 2,6-dinitroanilina deseada es 72,6%.

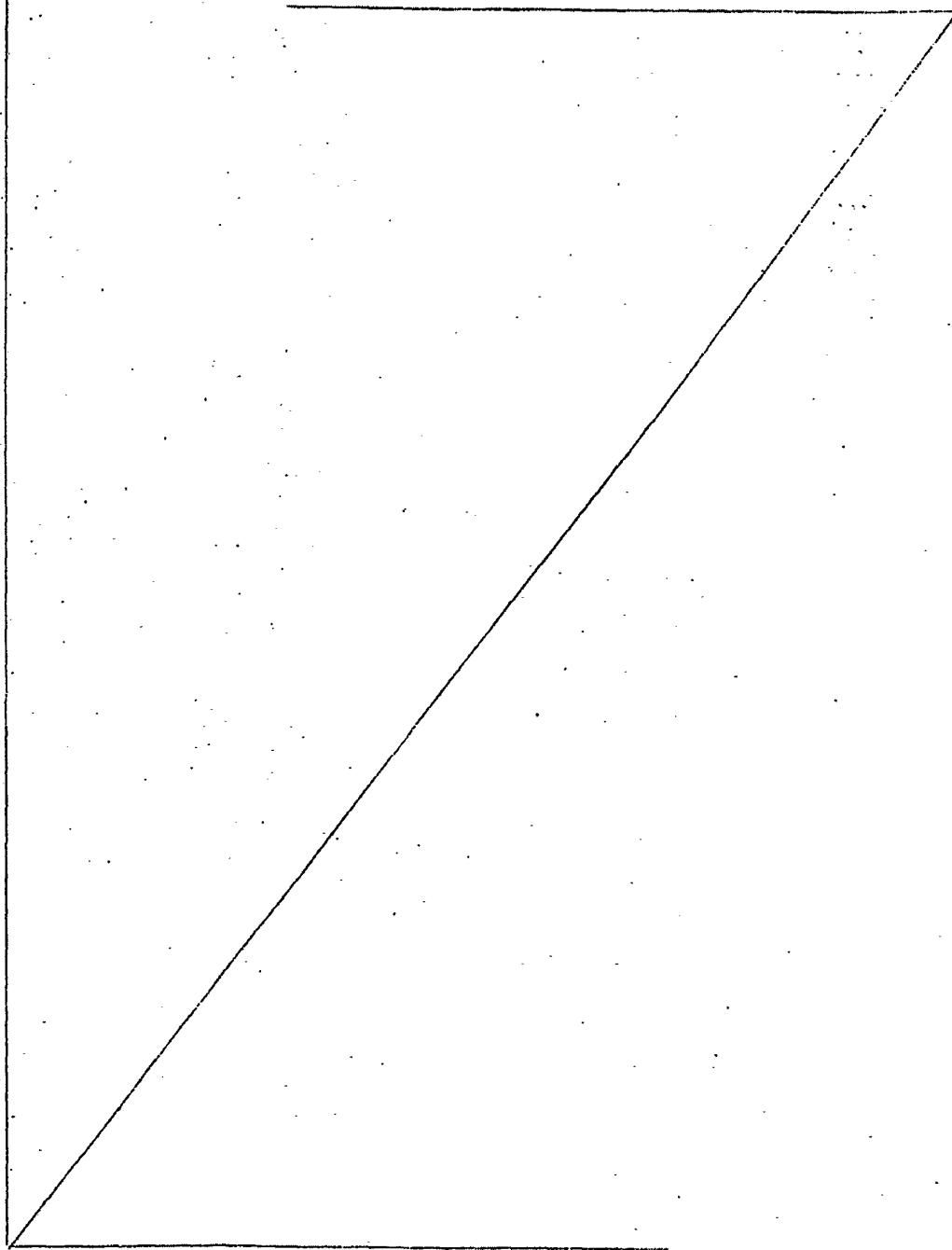
15 Ejemplos 2 - 10

25 Estos ejemplos muestran los resultados obtenidos cuando la N-(1-etilpropil)-3,4-dimetilanilina se nitró a 35°C en mezclas de reacción que contienen las mismas relaciones molares de ácido nítrico y ácido sulfúrico a material de partida pero diferentes contenidos de agua. En todos los casos las condiciones generales de reacción fueron las mis-

30

mas que las empleadas en el ejemplo 1. En algunos casos el material de partida se agregó sin solvente y las mezclas de reacción se extrajeron subsiguientemente con tolueno y xileno y se elaboraron de la manera usual. Los resultados se muestran en la Tabla I.

5



T A B L A I

Nitración de N-(1-etilpropil)-3,4-dimetilanilina (A)

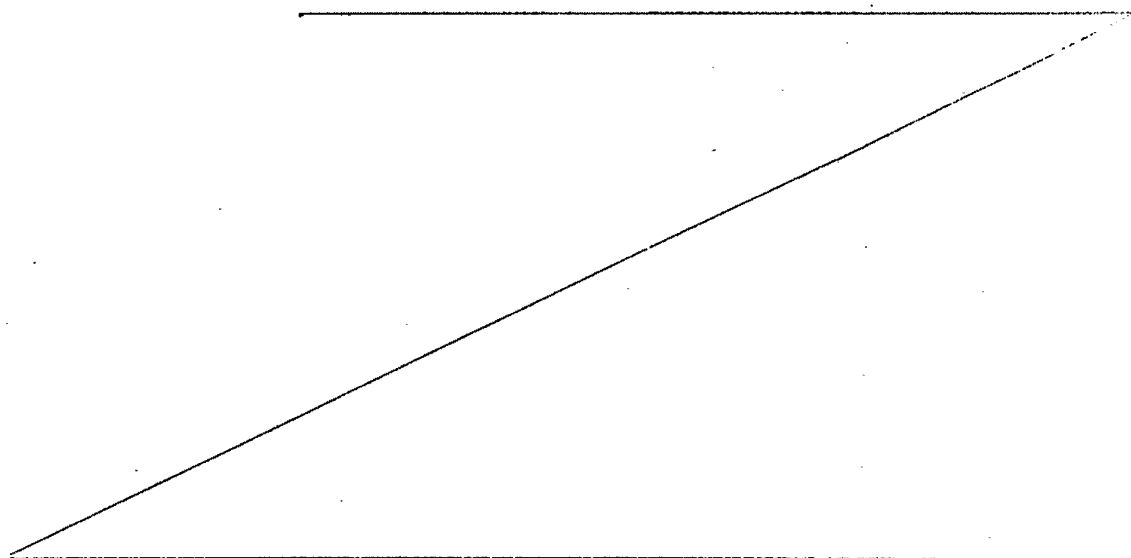
Ejemplo Nº	Mezcla de Reacción				Composición del producto		
	HNO ₃ (M)		H ₂ SO ₄ (M)		% N-Nitroso (a)	% B (b)	
	A (M)	(M)	A (M)	(M)			% H ₂ O
2	3,0		2,0		27,0	48,6	43,1
3	3,0		2,0		31,1	31,9	61,0
4	3,0		2,0		35,6	13,6	81,0
5	3,0		2,0		40,4	19,1	81,0
6	3,5		2,5		23,6	74,8	20,3
7	3,5		2,5		31,7	15,2	81,4
8	2,5		1,5		21,8	48,9	30,5
9	2,5		1,5		30,0	33,1	56,0
10	2,5		1,5		34,8	14,5	81,0

(a) N-nitroso-N-(1-etilpropil)-3,4-dimetil-2,6-dinitroanilina

(b) B=N-(1-etilpropil)-3,4-dimetil-2,6-dinitroanilina

Rendimiento

<u>% (a)</u> N-nitroso	<u>% (b)</u> B	<u>%</u> Total
41,2	40,3	81,5
29,5	48,0	77,5
12,2	78,5	90,7
16,0	74,6	90,6
62,3	18,8	81,1
13,6	80,3	93,9
40,8	28,1	68,9
27,5	51,3	78,8
12,4	76,5	88,9

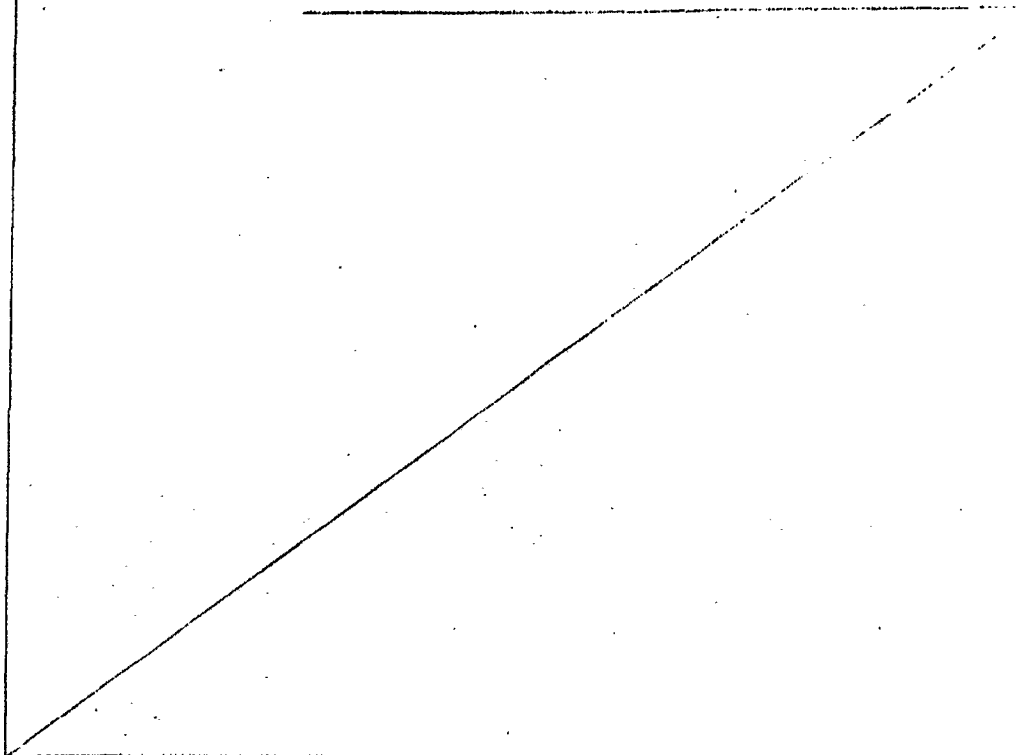


Ejemplos 11 - 13

Nitración de N-(1-etilpropil)-3,4-dimetilanilina

5 Los siguientes ejemplos muestran la nitración de la N-(1-etilpropil)-3,4-dimetilanilina a 20-25°C en mezclas que contienen 16,7, 21,7 y 48,7% de agua, respectivamente, la cual da bajo rendimientos de ambos la N-(1-etilpropil)-3,4-dimetil-2,6-dinitroanilina y N-nitroso-N-(1-etilpropil)-3,4-dimetil-2,6-dinitroanilina. Este ejemplo muestra la influencia de las relaciones molares y el contenido de agua 10 en los rendimientos y las composiciones del producto.

15 El procedimiento general empleado fué el mismo que se describió en el Ejemplo 1 usando las cantidades indicadas en la Tabla 2 a partir de 4,86 g de N-(1-etilpropil)-3,4-dimetilanilina en 15 ml de dicloruro de etileno. En todos los casos el tiempo de adición fué de 2 hr y el tiempo de reposo de 1 hr.



T A B L A . I I

Nitración de N-(1-etilpropil)-3,4-dimetilanilina (A) a 20 - 25°C

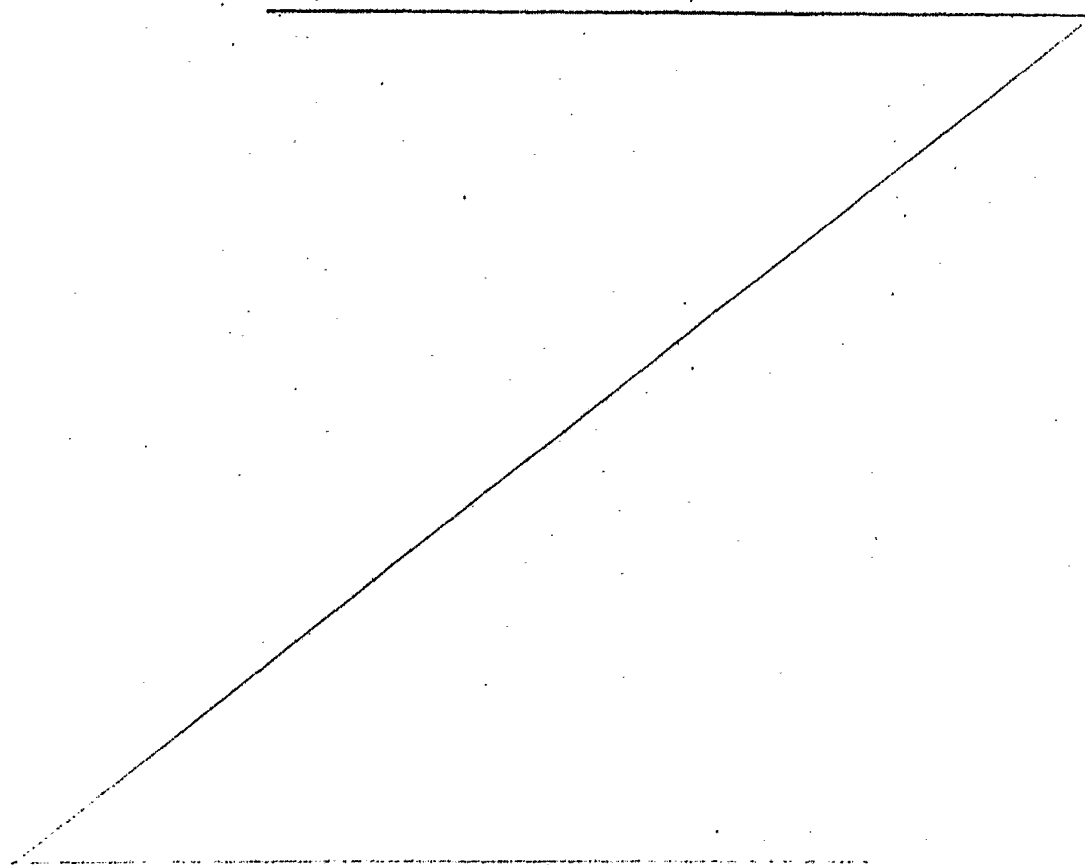
Ejemplo Nº	Mezcla de Reacción			Composición del producto	
	HNO ₃ (m)	H ₂ SO ₄ (m)	%	%(a)	%(b)
	A (m)	A (m)	H ₂ O	N-Nitroso	B
11	1,5	2,0	48,4	0	0
12	2,2	2,0	16,7	29,4	42,7
13	5,0	3,5	21,7	74,2	0

(a) N-Nitroso-N-(1-etilpropil)-3,4-dimetil-2,6-dinitroanilina

(b) B = N-(1-etilpropil)-3,4-dimetil-2,6-dinitroanilina.

Rendimientos

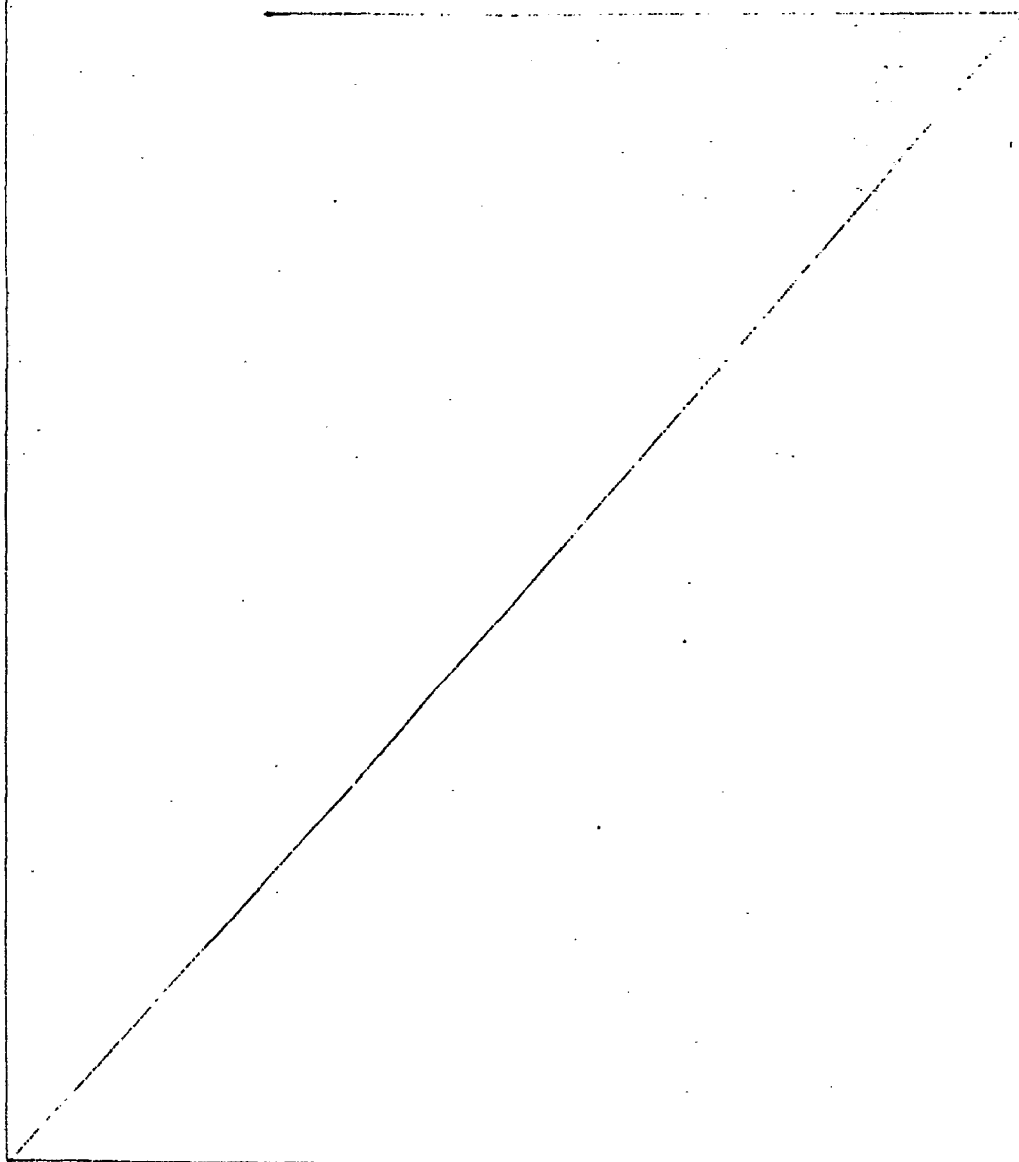
<u>%</u> N-Nitroso (a)	<u>%</u> B (b)	<u>%</u> Total
0	0	0
21,1	33,8	54,9
61,7	0	61,7



Ejemplos 14 - 15

5

Los ejemplos 14 y 15, mostrados en la Tabla III, muestran la influencia de las temperaturas y contenidos de agua más elevados en la composición del producto y el rendimiento total. Las condiciones generales empleadas fueron las mismas que en el ejemplo 1, con la excepción notada. Las composiciones se describen en términos de moles (m) y gramos (g).



T A B L A I I I

Nitración de N-(1-etilpropil)-3,4-dimetilanilina (A)

Mezclas de Reacción

Ejemplo Nº	HNO ₃ (m)	H ₂ SO ₄ (m)	%	EDC ^(a) (m)	Temperatura °C
	A (m)	A (m)	H ₂ O	A (g)	
14	3,25	2,25	43,3	0,75	60
15	3,25	2,25	49,1	0,75	70

(a) DCE = dicloruro de etileno

(b) N-nitroso-N-(1-etilpropil)-3,4-dimetil-2,6-dinitroanilina

(c) B = N-(1-etilpropil)-3,4-dimetil-2,6-dinitroanilina

Rendimientos

<u>%</u> <u>N-Nitroso (b)</u>	<u>%</u> <u>B (c)</u>	<u>%</u> <u>Total</u>
23,5	64,5	88,0
13,5	73,5	87,0

Ejemplo 16

Denitrosación del producto de nitración crudo a partir de N-(1-etilpropil)-3,4-dimetilanilina

5 A una solución de nitración cruda que comprende 1550 g de 2,6-dinitro-N-(1-etilpropil)-3,4-dimetilanilina y 340 g de 2,6-dinitro-N-nitroso-N-(1-etilpropil)-3,4-dimetilanilina en 3700 ml de dicloruro de etileno se agregaron 212 g de ácido sulfámico y 2850 ml de 37,7% de ácido clorhídrico. Se reflujo la mezcla a 80°C durante 6 hr, se 10 agregaron 2 lt de agua a la misma y se separó la fase acuosa. La fase acuosa se extrajo con 500 ml de cloruro de etileno y se combinaron las fases orgánicas. La fase orgánica combinada se lavó con 3 lt de agua, se separó la fase acuosa y se eliminó el dicloruro de etileno bajo vacío a 68°C para recuperar 1915 g de producto que contienen 15 1820 g de 2,6-dinitro-N-(1-etilpropil)-3,4-dimetilanilina y menos de 0,1% de 2,6-dinitro-N-nitroso-N-(1-etilpropil)-3,4-dimetilanilina.

20 Ejemplos 17 - 24

Los siguientes ejemplos de la desnitrosación de los productos de nitración crudos a partir de la nitración de N-(1-etilpropil)-3,4-dimetilanilina, mostrados en la Tabla IV, se llevaron a cabo usando las condiciones generales descritas en el Ejemplo 16. Las relaciones molares 25 mostradas en la Tabla IV expresan la cantidad de moles de reactivo por mol de subproducto N-nitroso. En la mayoría de los casos las reacciones se llevaron a cabo en un autoclave.

30

T A B L A I V

Denitrosación de productos de nitración crudos a partir de N-
(etilpropil)-3,4-dimetilanilina

Ejemplo Nº	Mezcla de Reacción		Solvente (ml)
	HCl(m) N-Nitroso ^(a) (m)	H ₂ NSO ₃ H(m) N-Nitroso ^(a) (m)	
17	17,2	2,0	10 ^(b)
18	5,1	1,5	60 ^(c)
19	5,1	1,5	60 ^(b)
20	5,1	1,5	60 ^(c)
21	3,1	1,5	60 ^(b)
22	3,1	2,4	50 ^(b)
23	2,5	2,1	50 ^(d)
24	2,5	2,1	15

(a) N-nitroso-N-(1-etilpropil)-2,6-dinitro-3,4-dimetilanilina

(b) Dicloruro de etileno

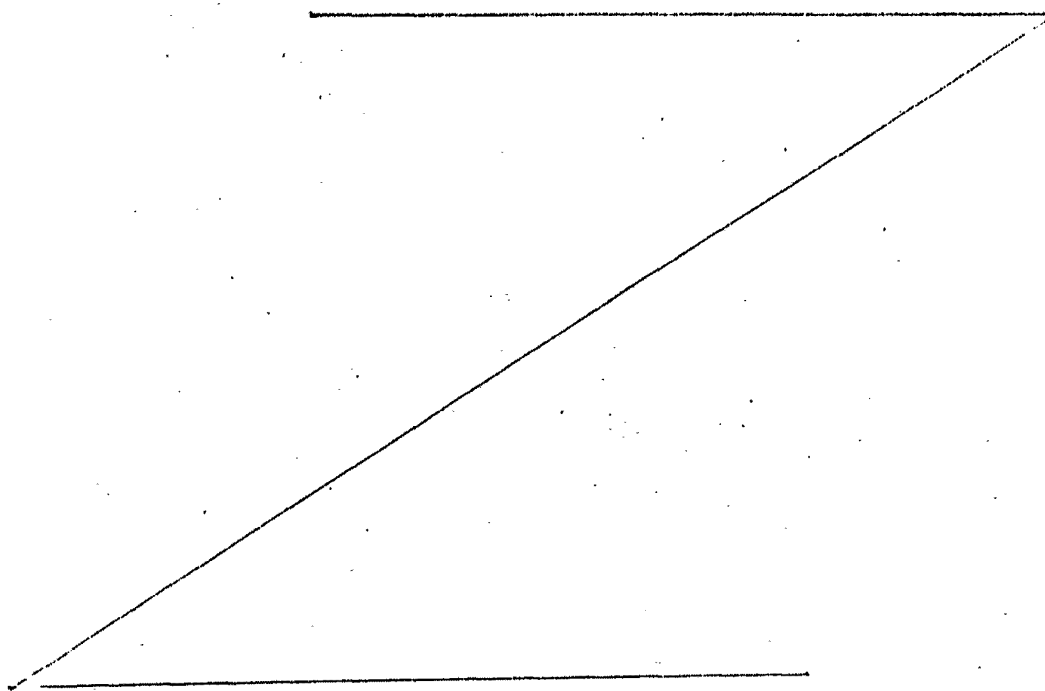
(c) Tolueno

(d) n-Propanol

(e) Reacción conducida en autoclave.

(f) En todos los casos el porcentaje de N-nitroso-N-(1-etilpropil)-3,4-dimetil-2,6-dinitroanilina en el producto final fué menor de 0,1% en peso.

Temperatura °C	Período de Reacción hr.	% Rendimiento (f)
80	5	90,0
100 ^(e)	2	97,0
80 ^(e)	6	94,3
80 ^(e)	6	97,0
80 ^(e)	6	97,2
70 ^(e)	6	95,5
80 ^(e)	1	96,4
80 ^(e)	6	96,5



Ejemplo 25

Nitración de N-(2-butil)-3,4-dimetilanilina

5 A una solución de ácido mixto preparada agregando 134,1 g de ácido nítrico al 70,5% (1,50 moles) y 101,1 g de ácido sulfúrico al 96,9% (1,00 mol) a 87,2 g de agua a 50°C-55°C, se agregó una solución de 92,3 g de N-(2-butil)-3,4 dimetilanilina al 95,9% en 66,5 ml de dicloruro de etileno en un período de 2 hr. Se mantuvo la reacción a 55°C durante 1 hr más y se separó luego la fase orgánica.

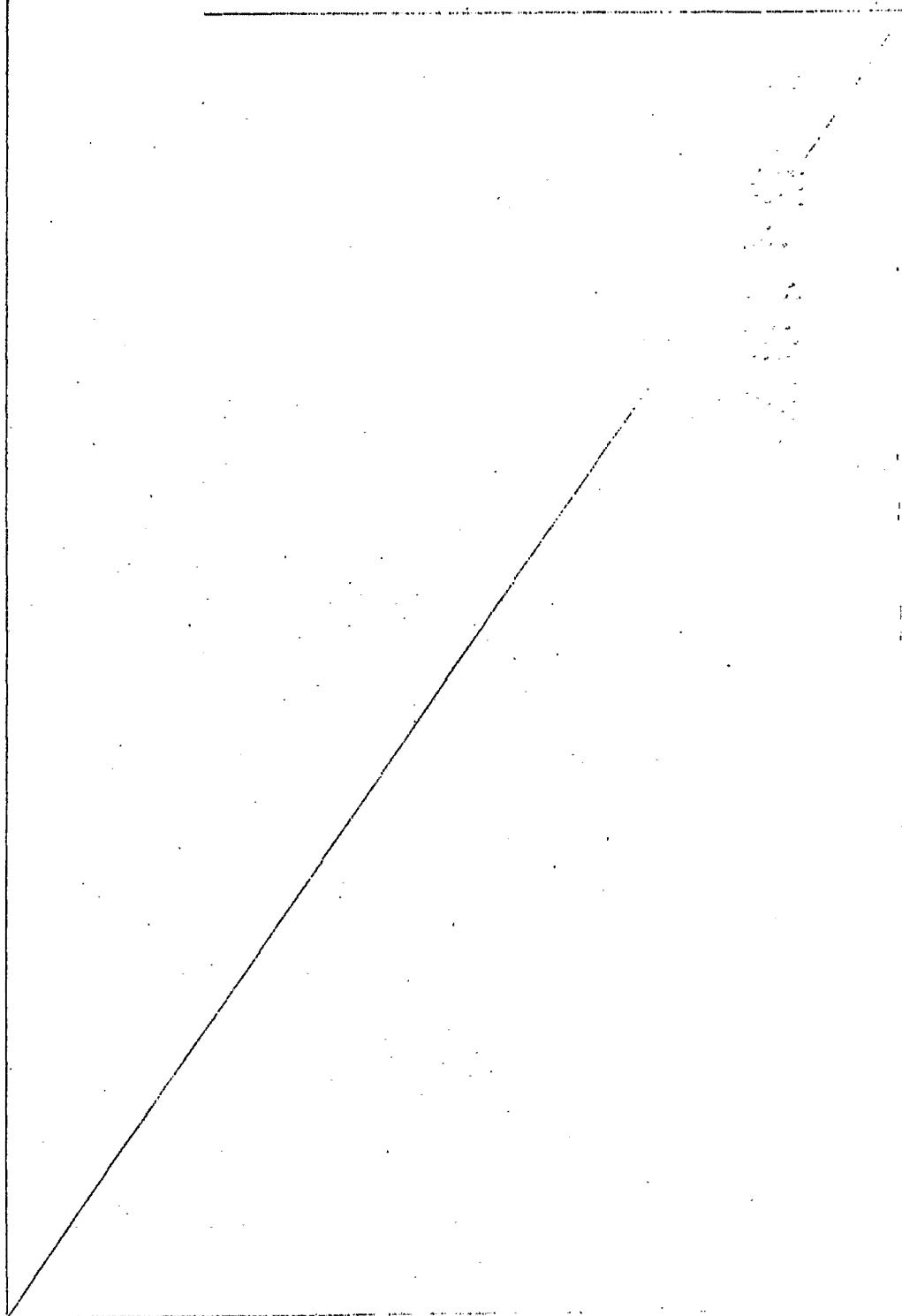
10 La fase orgánica se lavó sucesivamente con 500 ml de una solución caústica al 5% y 500 ml de agua. La fase orgánica se secó luego sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtró y se concentró a 70°C bajo vacío para obtener 130,0 g de producto crudo que contiene 100 g (75,5% de rendimiento) de 2,6-dinitro-N-(2-butil)-3,4-dimetilanilina y 22,0 g (14,9% de rendimiento) de 2,6-dinitro-N-nitroso-N-(2-butil)-3,4-dimetilanilina. El total de rendimiento del producto deseado de 2,6-dinitroanilina fué de 90,4%.

20 Ejemplos 26 - 28

25 Los ejemplos mostrados en la Tabla V de la nitración de N-(2-butil)-3,4-dimetilanilina ilustran la influencia del contenido de agua de la mezcla de nitración en la composición del producto. Es decir que el uso de un ácido mixto que contiene un alto contenido de agua y una relación molar menor de ácido nítrico conduce a un porcentaje menor del compuesto de subproducto N-nitroso.

30 En todos los casos el procedimiento general del Ejemplo 1 se empleó a 35°C, agregando la solución de 4,53 g de N-(2-butil)-3,4-dimetilanilina en 15 ml de dicloruro de

etileno como material de partida en un período de 2 hr y
manteniendo luego la reacción a 35°C durante 1 hr más.



T A B L A V

Nitración de N-(2-butil)-3,4-dimetilanilina (C)

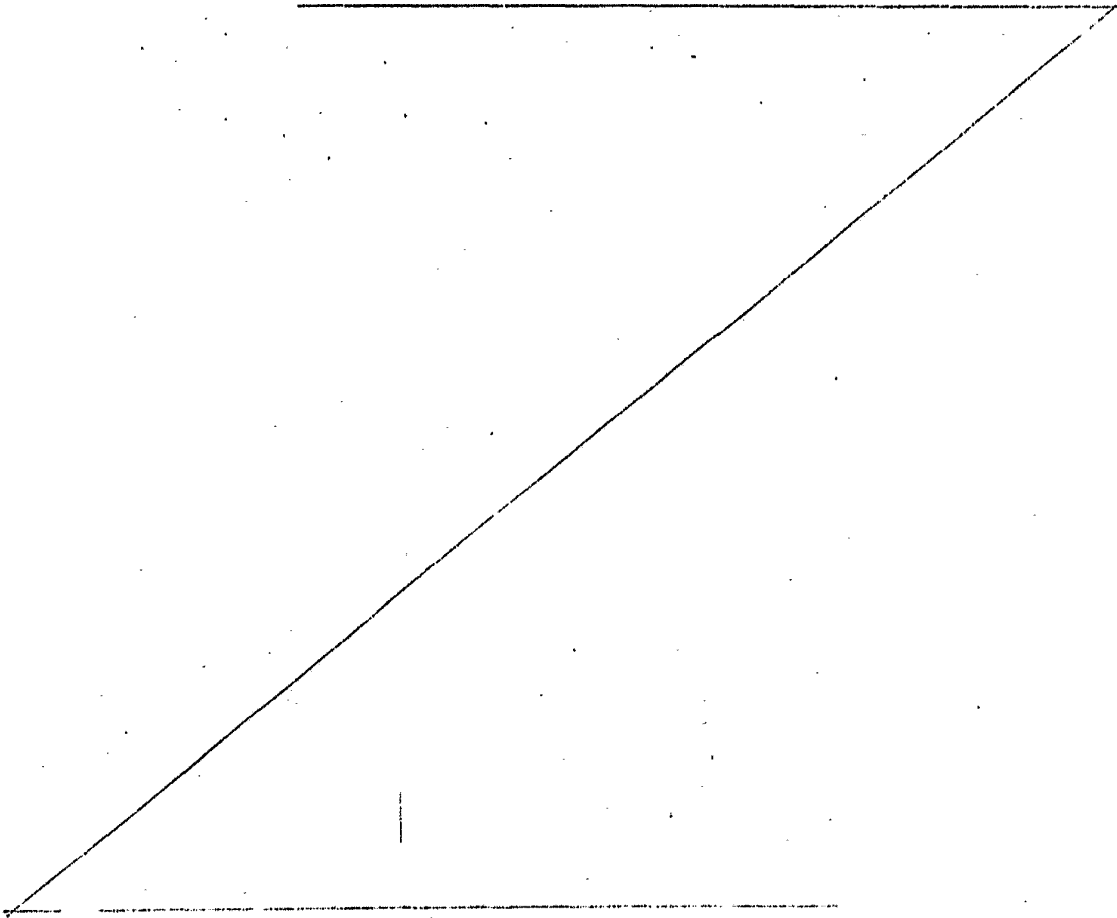
Ejemplo Nº	HNO ₃ (m) C (m)	Mezcla de reac- ción			Composición del Producto	
		H ₂ SO ₄ (m) C (m)	H ₂ O %		N-nitroso ^(a) %	Dinitro ^(b) %
26	4,0	2,0	20,6		70,8	21,4
27	3,5	2,5	27,6		19,8	70,6
28	3,5	2,5	31,7		10,5	76,3

(a) N-nitroso-N-(2-butil(-2,6-dinitro-3,4-dimetilanilina

(b) N-(2-butil)-2,6-dinitro-3,4-dimetilanilina

Rendimiento

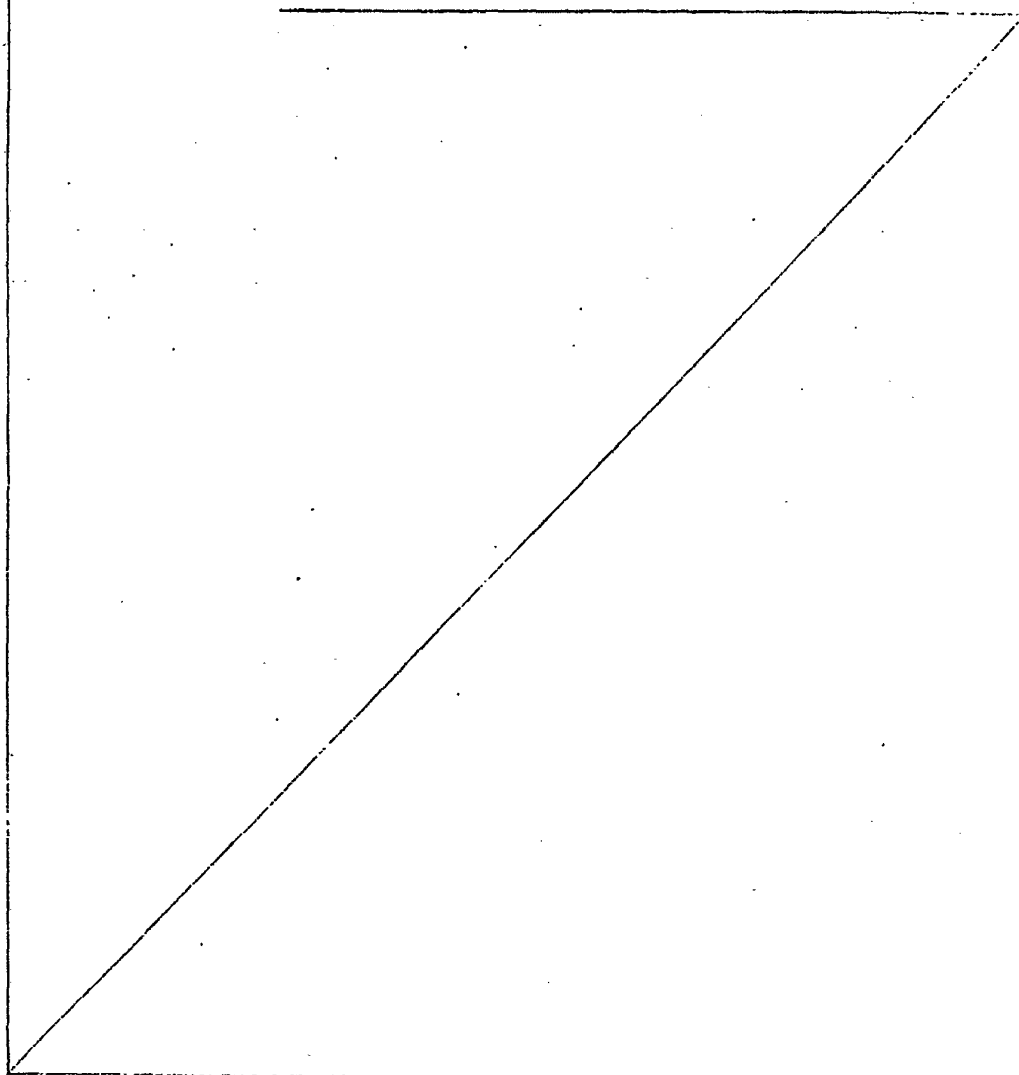
<u>N-nitroso (a)</u> <u>%</u>	<u>Dinitro (b)</u> <u>%</u>	<u>Total</u> <u>%</u>
54,3	18,2	72,5
16,7	66,6	83,3
8,9	72,0	80,9



Ejemplos 29 - 31

Los ejemplos de la Tabla VI muestran la variación en el rendimiento total y la composición del producto debido a modificaciones en el contenido de agua y en la temperatura de la mezcla de reacción en la nitración de N-(2-but-
5 til)-3,4-dimetilanilina.

Estos resultados indican una temperatura preferida de aproximadamente 50°C y un contenido de agua de aproxima-
10 damente 40% para la nitración de N-(2-butil)-3,4-dimetil-
anilina con la estequiometría indicada.



T A B L A V I

Mezcla de Reacción					
Ejemplo	HNO ₃ (m)	H ₂ SO ₄ (m)	H ₂ O	EDC ^(b) (ml)	Temperatura
Nº	C ^(a)	C (m)	%	C (g)	°C
29	3,25	2,25	38,8	0,75	50
30	3,25	2,25	43,8	0,75	60
31	3,25	2,25	49,1	0,75	70

(a) C = N-(2-butil)-3,4-dimetilanilina

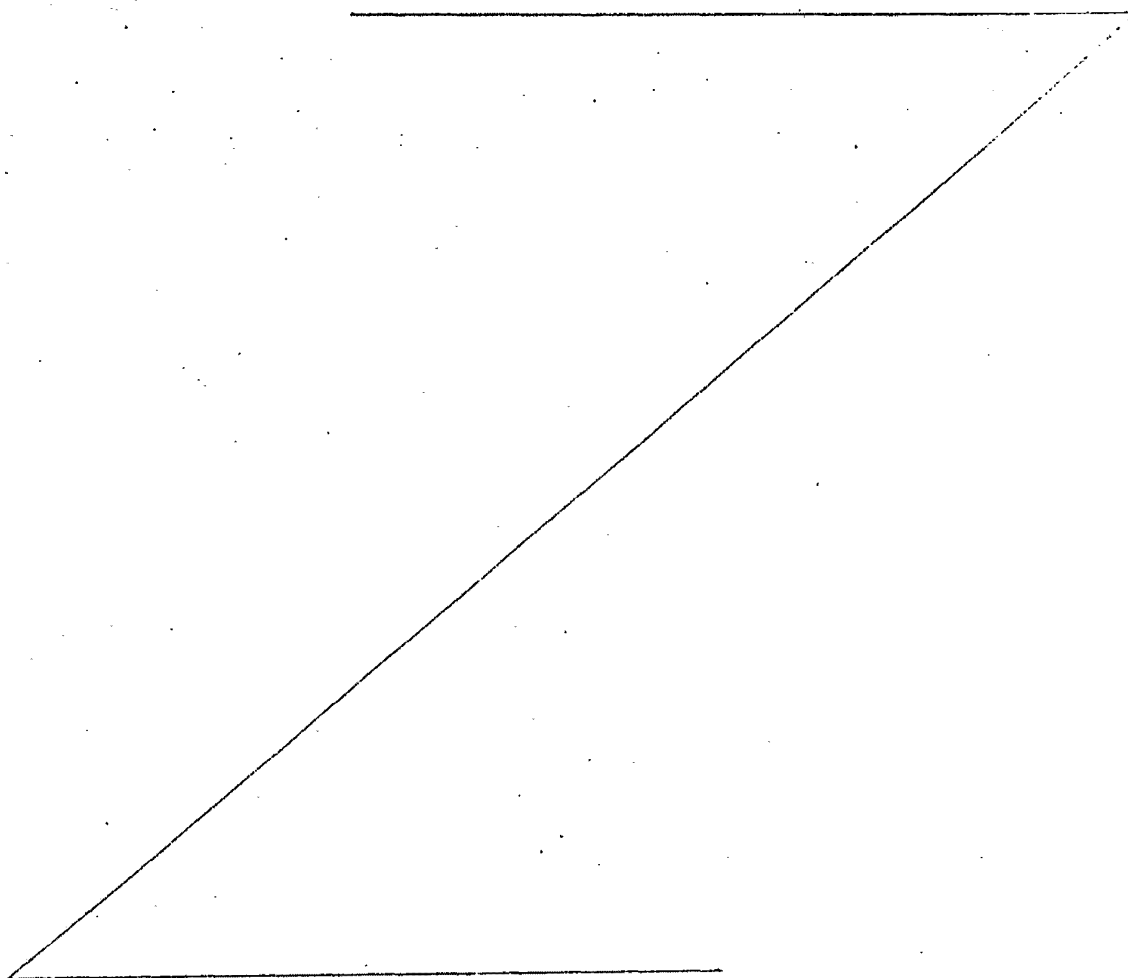
(b) DCE - dicloruro de etileno

(c) N-nitroso-N-(2-butil)-2,6-dinitro-3,4-dimetilanilina

(d) D = N-(2-butil)-2,6-dinitro-3,4-dimetilanilina

Rendimiento

% N-nitroso (c)	% D (d)	% Total
15,3	73,3	88,6
18,1	68,9	87,0
20,7	65,0	85,7



Ejemplo 32

Desnitrosación del Producto de Nitración Crudo a partir de N-(2-butyl)-3,4-dimetilanilina

5 A una solución de 30 g de producto de nitración cru-
do que comprende 20,2 g de 2,6-dinitro-N-(2-butyl)-3,4-di-
metilanilina y 6,84 g de 2,6-dinitro-N-nitroso-N-(2-butyl)-
3,4-dimetilanilina en 15 ml de dicloruro de etileno se le
agregaron 3,94 g de ácido sulfámico, 9,84 g de ácido clor-
hídrico al 37,6%. Se agitó la mezcla y se calentó durante
10 6 hr bajo presión, a 80°C y al final de este período se agre-
garon 20 ml de agua y se ajustó el pH de la mezcla a 9-11
por adición cuidadosa de una solución de hidróxido de sodio
acuoso al 50%. Se dejaron separar las fases y se eliminó
la capa acuosa. La capa orgánica se lavó con 20 ml de agua,
15 se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtró y se
concentró bajo vacío a 70°C para obtener 28,2 g que contie-
nen 24,6 g (93% de rendimiento) de 2,6-dinitro-N-(2-butyl)-
3,4-dimetilanilina y menos de 0,1% de 2,6-dinitro-N-nitro-
so-N-(2-butyl)-3,4-dimetilanilina.

Ejemplo 33

20 Se preparó una solución ácida mezclando 1,83 g de
agua, 6,83 g de ácido sulfúrico al 96,9% (0,0675 moles) y
8,71 g de ácido nítrico al 70,5% (0,0975 mol). A esta so-
25 lución se agregó una solución de 5,93 g (0,03 mol) de N-2-
butyl-3-cloro-4-metilanilina en 4 g de dicloruro de etileno
en un período de 75 min a 35°C-40°C. Se calentó la mezcla
durante 2,25 hr a 40°C - 45°C y durante 0,75 hr adiciona-
les a 55°C. Se diluyó la mezcla con dicloruro de etileno
30 y se lavó con una solución caústica acuosa diluída (a pH)

10-11), se lavó con agua fresca, se secó sobre sulfato de magnesio y se filtró. Por concentración se obtuvieron 7,8 g de aceite. Este aceite al examinarse por cromatografía sobre capa delgada se halló que contenía un componente mayor y tres menores. Se disolvió el aceite en 20 ml de dicloruro de etileno y se agregó a la solución 13 ml de ácido clorhídrico concentrado y 1 g de ácido sulfámico. Se calentó la mezcla a reflujo 7 hr y el exámen de una alícuota por cromatografía sobre capa delgada mostró que uno de los tres componentes menores en el aceite original había desaparecido. Se enfrió la mezcla y se descartó la capa acuosa. Se lavó la capa orgánica con agua, se secó sobre sulfato de magnesio, se filtró y se concentró para obtener 5,7 g de aceite. El mayor componente de este aceite se separó en estado puro por cromatografía líquida y mostró por espectroscopia de resonancia magnética de protones ser la N-(2-butil)2,6-dinitro-3-cloro-p-toluidina, deseada.

Ejemplo 34

Se preparó una solución ácida mezclando 2,55 g de agua, 6,91 g de ácido sulfúrico a 95,7% y 8,71 g de ácido nítrico al 70,5%. Se agregó a esta solución en un periodo de 2 hr una solución de 6,3 g de N-2-butil-4-t-butilanilina en 19 ml de dicloruro de etileno a 33 - 37°C. Se agitó la mezcla de reacción 1,5 hr a 40 - 45°C y 1 hr a 50°C. Se agregaron adicionalmente 1,93 g de ácido sulfúrico a 95,3% y se agitó la mezcla 0,5 hr más a 50°C. Los ensayos mostraron que no quedó N-2-butil-4-t-butilanilina o sus derivado mononitró sin reaccionar en la mezcla de reacción. Se enfrió la mezcla, se separó la fase orgáni-

ca y se lavó con solución caústica acuosa diluída y luego con agua. Se agregó luego a la fase orgánica 13 ml de ácido clorhídrico concentrado y 1,0 g de ácido sulfámico. Se calentó esta mezcla bajo reflujo durante 4 hr, y luego se
5 enfrió y se descartó la capa ácida. Se lavó la fase orgánica con agua y se concentró para obtener 14,4 g de un aceite. Este aceite se colocó en una columna de sílice gel y se eluyó con tolueno. El componente que se mueve más rápidamente se extrajo de la sílice usando cloruro de metileno.
10 El extracto se concentró para obtener 3,4 g (por encima de 38% teórico) de sólido amarillo que se identificó como N-2-butyl-2,6-dinitro-4-t-butylanilina.

Ejemplo 35

15 Preparación de N-sec-butyl-2-nitro-3,4-dimetilanilina y N-sec-butyl-6-nitro-3,4-dimetilanilina.

Se disolvió N-sec-butyl-3,4-dimetilanilina (5,3 g, 0,03 mol) en 10 ml de dicloroetano y se trató cuidadosamente con ácidos mixtos (6 ml de ácido sulfúrico concentrado y 2,7 g de ácido nítrico concentrado a 15°C - 25°C. Cuando se completó la adición, se vertió la mezcla en agua. Se
20 separó la capa orgánica y se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice usando hexano como eluyente. El primer compuesto eluido es N-sec-butyl-2-nitro-3,4-dimetilanilina y se identifica por su r.m.n. y su espectro
25 IR. El segundo compuesto eluido es N-sec-butyl-6-nitro-3,4-dimetilanilina que se caracteriza también por su espectro r.m.n.

Ejemplo 36

Preparación de N-(1-etilpropil)-2,6-dinitro-3,4-dimetilanilina

5 Se preparó N-(1-etilpropil)-2-nitro-3,4-dimetilanilina por el procedimiento del Ejemplo 35 substituyendo N-(1-etilpropil)-3,4-dimetilanilina por la N-sec-butil-3,4-dimetilanilina usada allí. Se preparó el compuesto 2,6-dinitro deseado con buen rendimiento y pureza nitrando el compuesto 2-nitro usando el procedimiento del Ejemplo 1.

10

Ejemplo 37

15 De manera similar al Ejemplo 36, se preparó N-(1-etilpropil)-6-nitro-3,4-dimetilanilina por el procedimiento del Ejemplo 35 substituyendo N-(1-etilpropil)-3,4-dimetilanilina por la N-sec-butil-3,4-dimetilanilina usada allí. Se convirtió el compuesto 6-nitro a la N-(1-etilpropil)-2,6-dinitro-3,4-dimetilanilina usando el procedimiento del Ejemplo 1.

15

20

Ejemplo 38

25 Se preparó una solución de ácido mixto agregando ácido sulfúrico al 95,3% (5,79 g; 0,056 mol) y ácido nítrico al 70,5% (7,27 g; 0,081 mol) a agua (1,27 g). A los ácidos mixtos se agregó, con agitación, una solución de N,N-bis-(2-cloroetil)-3,4-dimetilanilina (6,15 g; 0,025 mol) en 15 ml de dicloruro de etileno. La adición se realizó en un período de 90 min a una temperatura de 35 a 45°C. Una vez completada la adición, se agitó la mezcla 2 hr más a 30°C - 40°C, y la capa inferior se separó luego y se descartó. La capa superior se lavó con porciones de 10 ml de

25

30

solución caústica diluida y agua, en este orden. La solución orgánica se secó sobre sulfato de magnesio y anhidro y luego se cromatógrafió en una columna de gel de sílice. La elución con benceno permitió la aislación de 3,73 g (44,5%) de un sólido amarillo, el cual demostró ser por espectroscopia de resonancia magnética nuclear la N,N-bis-(2-cloroetil)-2,6-dinitro-3,4-dimetilanilina.

Ejemplo 39

Preparación de N-(1-etilpropil)-3,4-xilidina

4-nitro-o-xileno (10,0 g 0,066 mol) se sacudió en un hidrogenador Parr con dietil cetona (20 ml, 0,019 mol), un catalizador de paladio sobre carbono al 5%, (0,5 g) y ácido benzoico (0,5 g) con aproximadamente 3 atmósferas de hidrógeno. Cuando la toma de hidrógeno se completó se filtró la suspensión y se analizó por cromatografía gas-líquido demostrando así que se había producido la N-(1-etilpropil)-3,4-xilidina en un rendimiento del 83%.

Ejemplo 40

Preparación de N-(1-etilpropil)-3,4-xilidina

Una solución de 3,4-xilidina (1,2 g, 0,01 mol) y dietil cetona (5 ml) en metanol (20 ml) se agitó a temperatura ambiente en presencia de cianoborohidruro de sodio (1,1 g) y tamices moleculares 3A (3,0 g). El pH es controlado cada 1/2 hr y mantenido en 6 por adición de ácido acético en porciones de 5 gotas tal como se requiere. Después de 7 hr, se elimina los tamices por filtración y se diluye el filtrado con agua (100 ml) y luego se acidifica con ácido clorhídrico. La solución es luego basificada con carbona-

to de potasio sólido y se extrae con éter etílico. La solución de éter se seca y se evapora luego dejando el producto deseado como un aceite residual en un rendimiento del 97,5% y una pureza del 93% determinada por cromatografía gas-líquido. El compuesto tenía un punto de ebullición de 80°C a una presión de 0,1 mm. Su análisis elemental es tal como sigue: Porcentajes calculados para $C_{13}H_{21}N$: C, 81,6; H, 11,1; N, 7,3. Porcentajes hallados: C, 81,4; H, 11,2; N, 7,5.

Ejemplo 41

Preparación de N-sec-butil-3,4-xilidina

Se preparó N-sec-butil-3,4-xilidina por el procedimiento del Ejemplo 40 usando una cantidad equivalente de metiletilcetona para la dietilcetona usada allí. Se obtuvo el producto deseado en un rendimiento cuantitativo de una pureza del 96%. Tenía un punto de ebullición de 75°C - 77°C a una presión de 0,4 mm y el siguiente análisis elemental: Porcentajes calculados para $C_{12}H_{19}N$: C, 81,3; H, 10,8; N, 7,9. Porcentajes hallados: C, 81,4; H, 10,8; N, 7,9.

Ejemplo 42

Preparación de la N-sec-butil-3,4-xilidina

Se agregaron tamices moleculares (Tipo 5A, 300 g) a 79,2 g (1,0 mol) de metiletilcetona y 121,0 g (1,0 mol) de 3,4-dimetilanilina en 1 lt de solvente benceno seco. Se agitó la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante 16 hr. Se filtró luego la mezcla desde tamices moleculares la cual se lavó con benceno seco. Las soluciones benecénicas se combinaron y evaporaron en vacío dejando 198 g

(100%) del producto deseado. Este producto sensible a la hidrólisis y por lo tanto se reduce inmediatamente en un hidrogenador usando un catalizador de paladio sobre carbono al 5% para dar N-sec-butil-3,4-xilidina.

5

Ejemplos 43 - 44

Preparación del N-sec-butil-2-nitro-3,4-xilidina y N-sec-butil-6-nitro-3,4-xilidina

10 Se disolvió N-sec-butil-3,4-xilidina (5,3 g, 0,03 mol) en 10 ml de dicloroetano y se trató cuidadosamente con ácidos mixtos (6 ml de ácido sulfúrico concentrado y 2,7 g de ácido nítrico concentrado) a 15 - 25°C. Cuando se completó la adición, se vertió la mezcla en agua. Se separó la capa orgánica y se purificó por cromatografía en columna
15 sobre gel de sílice usando hexano como eluyente. El primer compuesto eluido fue N-sec-butil-2-nitro-3,4-xilidina. Se caracterizó por su resonancia magnético nuclear (r.m.n.) y espectro infrarrojo (i.r). El segundo compuesto eluido fue N-sec-butil-6-nitro-3,4-xilidina. Se caracterizaba por sus
20 espectros r.m.n. e i.r. Una muestra analítica del compuesto 6-nitro tenía un punto de fusión de 73° - 75°C y el siguiente análisis elemental: porcentajes calculados para $C_{12}H_{18}N_2O_2$: C, 64,8; H, 8,2; N, 12,6. Porcentajes hallados: C, 64,6; H, 8,2; N, 12,6.

25

Ejemplos 45 - 46

Preparación de N-(1-etilpropil)-2-nitro-3,4-xilidina y N-(1-etilpropil)-6-nitro-3,4-xilidina

30 Los compuestos anteriores se prepararon y se aislaron por el procedimiento de los Ejemplos 43 y 44 substitu-

yendo una cantidad equivalente de N-(1-etilpropil)-3,4-xilidina por la N-sec-butil-3,4-xilidina usada allí.

5 El compuesto 6-nitro después de la recristalización desde metanol tenía un punto de fusión de 58° - 60°C y el siguiente análisis elemental: Porcentajes calculados para: $C_{13}H_{20}N_2O_2$: C, 66,1; H, 8,5; N, 11,9. Porcentajes hallados: C, 66,1; H, 8,6; N, 11,7.

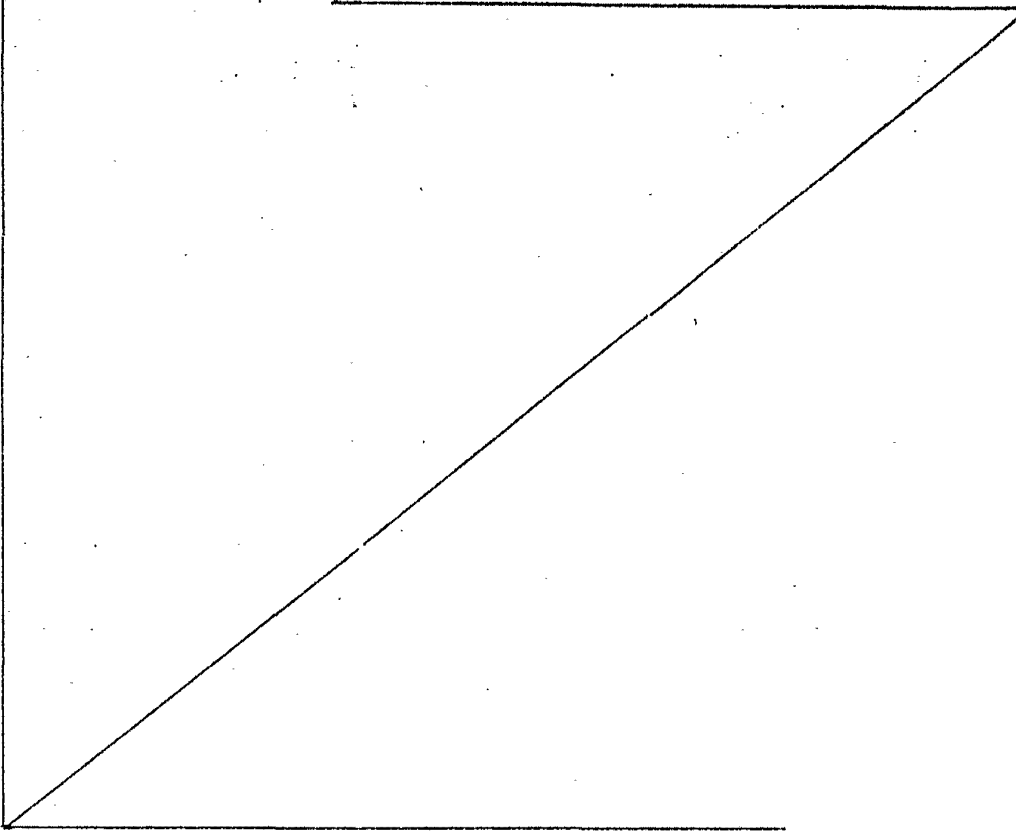
10 El compuesto 2-nitro después de purificación por cromatografía da un aceite. Tenía el siguiente análisis elemental: Porcentajes calculados para $C_{13}H_{20}N_2O_2$: C, 66,1; H, 8,5; N, 11,9. Porcentajes hallados: C, 67,7; H, 8,9; N, 12,0.

15 El compuesto 6 nitro se prepara alternativamente haciendo reaccionar 3,8 g (0,02 mol) de N-1-(etilpropil)-3,4-xilidina y 5,0 ml (0,08 mol) de ácido nítrico concentrado al 70% tal como se describe en el Ejemplo 50 más abajo. El producto deseado se aísla de manera convencional por cromatografía sobre gel de sílice.

Ejemplos 47 - 49

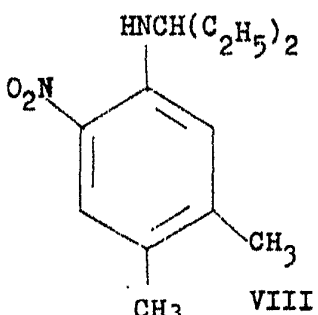
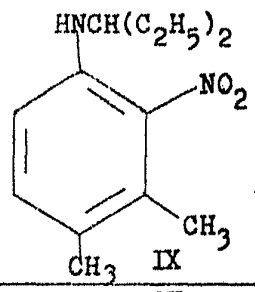
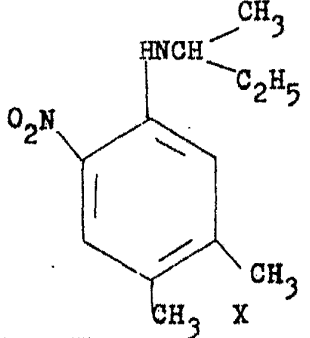
20 La actividad selectiva herbicida de preemergencia de los compuestos de la invención se ejemplifica por los siguientes ensayos en los cuales las semillas de una variedad de plantas monocotiledóneas y dicotiledóneas se mezclan separadamente con tierra para tiestos y se coloca una capa
25 de un espesor de 1,27 cm de esta tierra con semillas arriba de aproximadamente 3,81 cm de tierra para tiestos en tiestos plásticos separados de 6,35 x 6,35 cm. Después de ser plantados, los tiestos se rocían con la solución acuosa de acetona seleccionada que contiene el compuesto de ensayo en cantidad suficiente para proporcionar el equivalen-
30

Abreviaturas de las plantas

- CR - Hierba rastrera (*Digitaria sanguinalis*)
PI - Chual (*Amaranthus retroflexus*)
LA - Chual (*Chenopodium album*)
5 COR- Maïs (*Zea mays*)
WO - Avena salvaje (*Avena fatua*)
MU - Mostaza (*Brassica kaber*)
RAG- Ambrosia (*ambrosia artemisiifolia*)
BA - Hierba de cerral (*Echinochloa crusgalli*)
10 GRF- Carricera verde (*Setaria viridis*)
MG - Maravilla (*Itome a purpurea e Itomea hederacea*)
COT- Algodón (*Gossypium hirsutum*)
SB - Remolacha (*Beta bulugaris*)
SOY- Soja (*Glyzine max*)
- 

T A B L A V I I

Actividad Herbicida de Preemergencia

Ej. Nº	Ingrediente activo	Régimen de aplicación
	Estructura	Tratamiento kg/Ha.
47	 <p>VIII</p>	<p>4,4</p> <p>2,2</p> <p>1,1</p>
48	 <p>IX</p>	<p>11</p> <p>2,2</p> <p>1,1</p>
49	 <p>X</p>	<p>2</p> <p>1</p>

P L A N T A S												
Malezas anuales									Cosechas			
LA	MU	PI	RAG	NG	BA	CR	GRF	WO	COR	COT	SOY	SB
5		6		2	9	9	9	2	0	2	0	0
8		5		0	8	9	9	0	0	0	0	0
0		3		0	7	9	9	0	0	0	0	0
8	0	9	0	0	9	9	9	9				
3		6		0	9	9	9	5	2	0	0	2
0		3		0	8	9	8	3	0	0	0	0
0		0		0	3	9	7	0	0	0	0	0
0		0		0	3	8	5	0	0	0	0	0

Ejemplos 50 - 63

El procedimiento de convertir los compuestos de la presente invención a 2,6-dinitroanilina está demostrado en los Ejemplos 50 - 54. La utilidad de los productos así producidos demuestran los ejemplos comparativos 55-63.

Ejemplo 50

Preparación de N-sec-butil-2,6-dinitro-3,4-xilidina

Se agrega N-sec-butil-3,4-xilidina (1,2 g, $6,7 \times 10^{-3}$ mol) a ácido nítrico al 70% (13 ml) a 15°C. Después de 1 hr la mezcla de reacción se vierte en agua helada y se extrae con éter etílico. El extracto se seca sobre $MgSO_4$ y se evapora en vacío dejando el producto deseado en forma de un residuo sólido de 1,55 g. El producto se purifica por cromatografía sobre gel de sílice usando hexano como eluyente. El peso total del producto purificado obtenido es 1,1 g (60%) y tiene un punto de fusión de 41 - 45°C. La recristalización a partir de hexano de la muestra analítica con un punto de fusión de 43 - 44°C y un análisis elemental de: Porcentajes calculados para: $C_{12}H_{17}N_3O_4$: C, 53,9; H, 6,4; N, 15,7. Porcentajes hallados: C, 54,0; H, 6,2; N, 15,7.

Ejemplo 51

Preparación de N-(1-etilpropil)-2,6-dinitro-3,4-xilidina

El presente compuesto se prepara por el procedimiento del Ejemplo 50 substituyendo una cantidad equivalente de N-(1-etilpropil)-3,4-xilidina por la N-sec-butil-3,4-xilidina allí usada. El producto deseado se produce con un rendimiento del 80%. Se efectúa la purificación por recrista-

lización en metanol para producir un producto cristalino que tiene un punto de fusión de 56 - 57°C y el siguiente análisis elemental: Porcentajes calculados para $C_{13}H_{19}N_3O_4$: C, 55,5; H, 6,8; N, 14,9. Porcentajes hallados: C, 55,4
5 H, 6,8; N, 15,0.

Ejemplo 52

Preparación de N-(1-etilpropil)-2,6-dinitro-3,4-xilidina

Se agrega N-(1-etilpropil)-2-nitro-3,4-xilidina (1,0
10 g, 4×10^{-3} mol) a 10 ml de HNO_3 (70% concentración). Luego de 90 min se elabora la mezcla de reacción tal como se describe en el Ejemplo 50 para dar un rendimiento crudo del 100% del producto dinitro deseado. La cromatografía gas-líquida muestra que este producto es en un 97% puro.
15

Ejemplo 53

Preparación de N-(1-etilpropil)-2,6-dinitro-3,4-xilidina

El presente compuesto se produce con un rendimiento
bruto del 90% por el procedimiento del Ejemplo 52, susti-
20 tuyendo una cantidad equivalente de N-(1-etilpropil)-6-nitro-3,4-xilidina para el compuesto 2-nitro usado allí. Este producto tiene una pureza del 90%.

Ejemplo 54

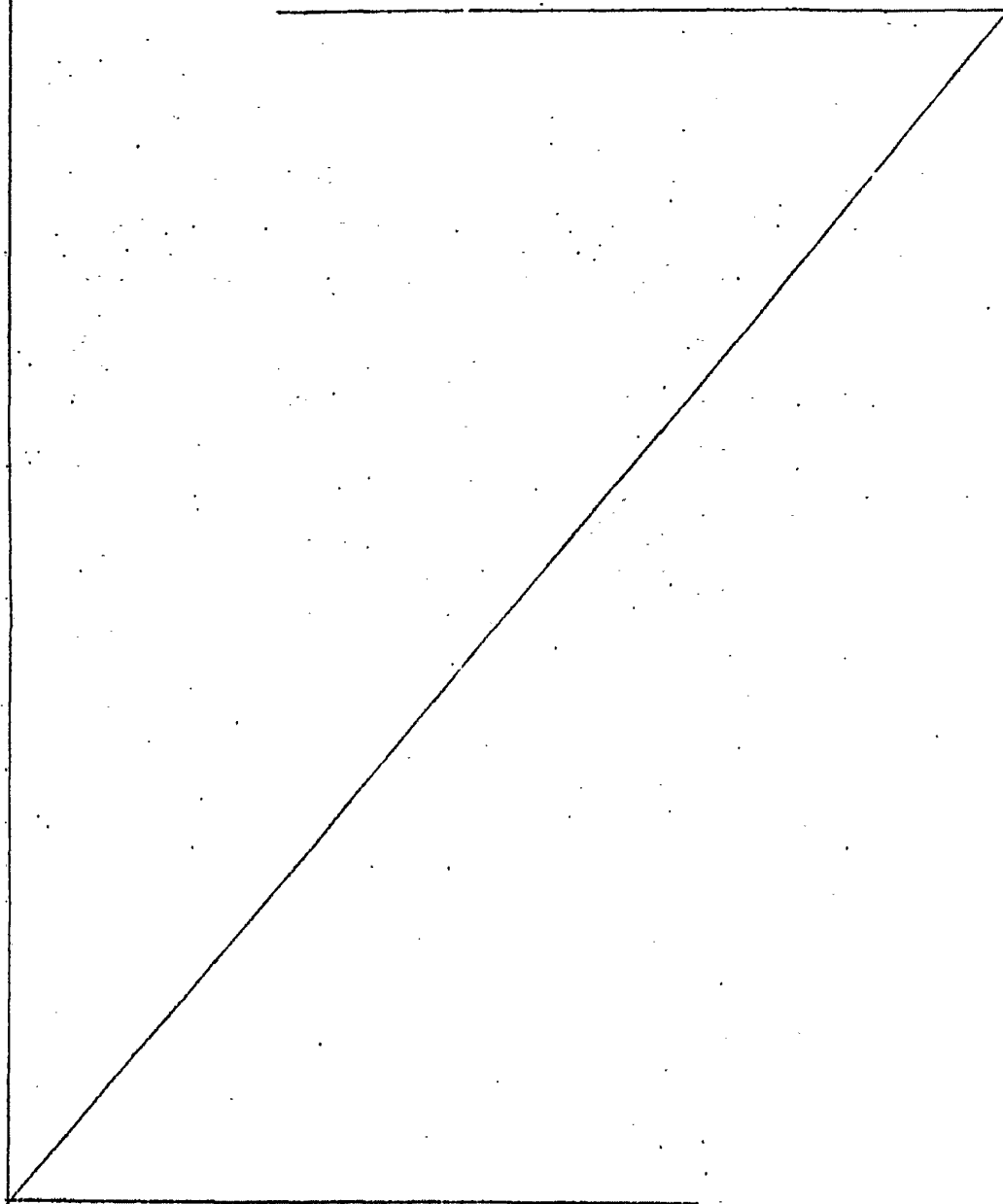
Se cargan en un frasco 41,0 g (0,214 mol) de N-3-
25 pentil-3,4-dimetilanilina y 128 ml de 1,2-dicloroetano. Se agita la solución y se enfría a 0 - 5°C se agregan 254 g (3,22 mol) de HNO_3 al 80% a 0 - 5°C en un periodo de 135 min. Después de la adición, se mantiene la mezcla de reac-
30 ción a 0 - 5°C durante 240 min. Al final del periodo de re-

5 poso, se vierte la mezcl. de reacción fría en 254 g de hie-
lo, se agregan 128 ml de $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$. Después de eliminar
la fase acuosa el producto en solución se lava con bicarbo-
nato acuoso al 5% y agua. Se obtiene el producto crudo por
10 secado de la capa orgánica sobre MgSO_4 , se filtra y se eli-
mina el solvente del filtrado a presión reducida. Se obtie-
nen 52,3 g de producto crudo con un rendimiento de ensayo
del 89,7%. El rendimiento real es de 79,3%. El producto
cristaliza durante el almacenaje en condiciones ambiente.

10 Ejemplos 55 - 63

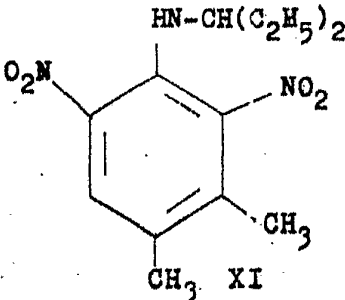
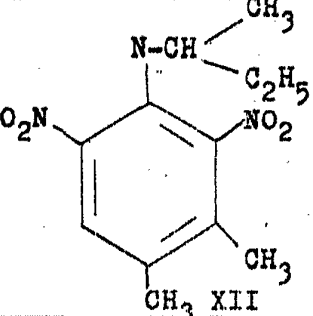
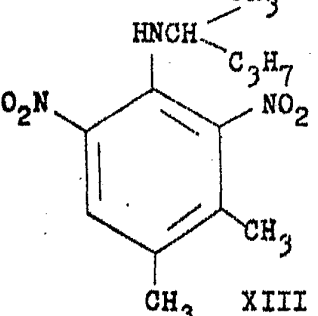
15 La actividad herbicida de preemergencia selectiva
de los compuestos de la invención se ejemplifica por los
siguientes ensayos en los cuales las semillas de una varie-
dad de planta monocotiledóneas y dicotiledóneas se mezclan
separadamente con tierra para tiestos y se coloca una capa
de 1,27 cm de esta mezcla de tierra con semillas encima de
aproximadamente 3,81 cm de la tierra para tiestos en ties-
tos de plástico separados 6,35 x 6,35 cm. Después de plan-
20 tados, los tiestos son rociados con la solución de acetona
acuosa seleccionada que contiene el compuesto de ensayo en
cantidad suficiente para proveer el equivalente a 0,06 a 11
kg/Ha del compuesto de ensayo por tiesto. Los tiestos tra-
25 tados son colocados luego en bancos de invernadero, rega-
dos y cuidados de acuerdo con los procedimientos usuales en
invernadero. Después de 3 ó 4 semanas de tratamiento una
vez terminados los ensayos se examina cada tiesto y se con-
trolla de acuerdo con el sistema de control de promedios an-
terior. Los resultados de estos ensayos se indican en la
30 Tabla VIII y muestran la actividad herbicida de los produc-

5 tos producidos por el procedimiento de la presente invención y demuestran la actividad excepcional de N-sec-butil-2,6-dinitro-3,4-xilidinas; N-(1-etilpropil)-2,6-dinitro-3,4-xilidina y N-(1-metilbutil)-2,6-dinitro-3,4-xilidina y su virtual ineficacia en los homólogos íntimamente relacionados cuando se usa en regímenes equivalentes con un aumento de dos veces.



T A B L A V I I I

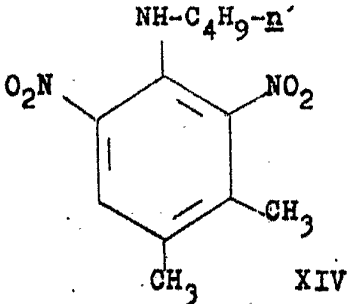
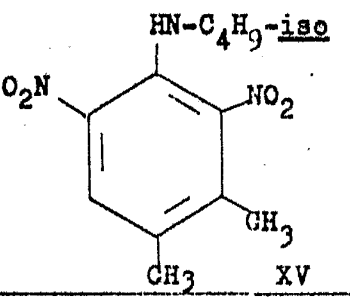
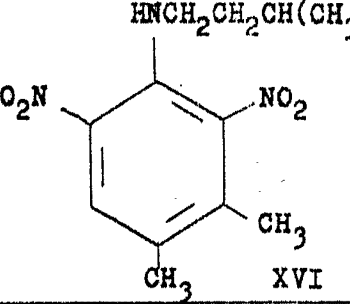
Actividad Herbicida de Preemergencia

Ej. Nº	Ingrediente activo	Régimen de aplicación
	Estructura	Tratamiento kg/ha
55	 <p style="text-align: center;">XI</p>	<p>0,55</p> <p>0,275</p> <p>0,143</p> <p>0,066</p>
56	 <p style="text-align: center;">XII</p>	<p>1,1</p> <p>0,55</p> <p>0,275</p>
57	 <p style="text-align: center;">XIII</p>	<p>1,1</p> <p>0,55</p> <p>0,275</p>

P L A N T A S													
Malezas anuales									Cosechas				
LA	MU	PI	RAG	NG	BA	CR	GRF	WO	COR	COT	SOY	EB	
7		8		6	9	9	9	7	5	0	0	3	
6		7		4	9	9	9	3	0	0	0	3	
6		3		2	7	9	9	3	0	0	0	0	
5		3		2	6	8	8	0	0	0	0	0	
8	5			0	8	9	8	1	0	0	0	0	
7	0			0	8	9	9	0	0	0	0	0	
6	0			0	3	9	8	0	0	0	0	0	
7		7		0	9	9	9	1	5	0	1	5	
7		5		0	8	9	9	0	0	0	0	0	
5		0		0	7	7	6	0	0	0	0	0	

T A B L A V I I I (continuación)

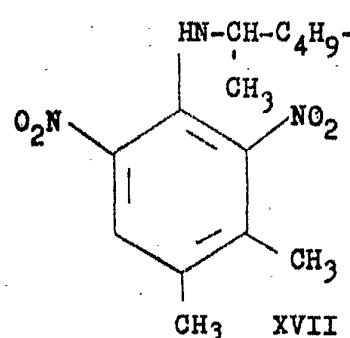
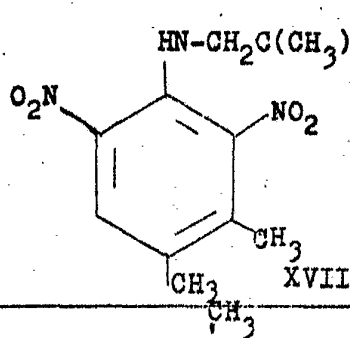
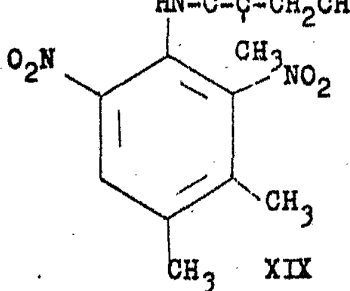
Actividad Herbicida de Preemergencia

Ej.	Ingrediente activo	Régimen de aplicación
	Estructura	Tratamiento kg/Ha
58	<p style="text-align: center;">NH-C₄H₉-n'</p>  <p style="text-align: right;">XIV</p>	<p style="text-align: center;">1,1 0,55 0,275</p>
59	<p style="text-align: center;">HN-C₄H₉-iso</p>  <p style="text-align: right;">XV</p>	<p style="text-align: center;">1,1 0,55 0,275</p>
60	<p style="text-align: center;">HNCH₂CH₂CH(CH₃)₂</p>  <p style="text-align: right;">XVI</p>	<p style="text-align: center;">1,1 0,55</p>

P L A N T A S												
Malezas anuales									Cosechas			
LA	MU	PI	RAG	NG	BA	CR	GRF	WO	COR	COT	SOY	SB
0		0		0	0	7	2	0	0	0	0	0
0		0		0	0	7	1	0	0	0	0	0
0		0		0	0	0	0	0	0	0	0	0
0		0		0	3	7	5	0	0	0	0	0
0		0		0	1	3	2	0	0	0	0	0
0		0		0	0	0	0	0	0	0	0	0
0		0		0	0	7	0	0	0	0	0	0
0		0		0	0	2	0	0	0	0	0	0

T A B L A V I I I (continuación)

Actividad Herbicida de Preemergencia

Ej. Nº	Ingrediente activo	Régimen de aplicación
	Estructura	Tratamiento kg/Ha. :
61	$\text{HN-CH-C}_4\text{H}_9\text{-tert}$  <p style="text-align: center;">XVII</p>	<p style="text-align: center;">1,1</p> <p style="text-align: center;">0,55</p>
62	$\text{HN-CH}_2\text{C(CH}_3)_3$  <p style="text-align: center;">XVIII</p>	<p style="text-align: center;">2,2</p> <p style="text-align: center;">1,1</p>
63	$\text{HN-C(CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{CH}_3$  <p style="text-align: center;">XIX</p>	<p style="text-align: center;">1,1</p> <p style="text-align: center;">5,5</p>

p l a n t a s												
Malezas anuales									Cosechas			
LA	MU	PI	RAG	NG	BA	CR	GRF	WO	COR	COT	SOY	SB
0		0		0	0	0	0	0	0	0	0	0
0		0		0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3		3	0		0	7	0	0	0	0	0	2
0		0	0		0	2	0	0	0	0	0	0

Ejemplo 64

5 Se cargaron en una autoclave cantidades de 24,2 g
(0,20 mol) de 3,4-xilidina, 38,4 g (0,44 mol) de dietilce-
tona, 1,2 g de paladio sobre carbono al 5% y 0,90 g (2 mol
por ciento) de ácido 2-naftalensulfónico y se selló la au-
toclave, se evacuó, se purgó con nitrógeno y se sometió a
presión con gas hidrógeno a 3,3041 kg/cm². La temperatura
del contenido de la autoclave se elevó a 60°C y se mantuvo
10 a 60 - 65°C durante aproximadamente 3/4 hr y luego descen-
dió a aproximadamente 25°C. Se aireó la autoclave, se abrió
y se secaron los contenidos y se filtraron para separar el
catalizador. La capa inferior del filtrado se separó en un
embudo separador y la torta catalítica, el frasco de filtro
y embudo separador se enjuagaron con 10 ml de dietilcetona
15 que se combinó con la fase orgánica y se evaporó a un peso
constante de 38,2 g. El producto resultante fué 97,2% pu-
ro, con una conversión de 97,2% y un rendimiento de 97,2%
de N-(3-pentil)-3,4-xilidina.

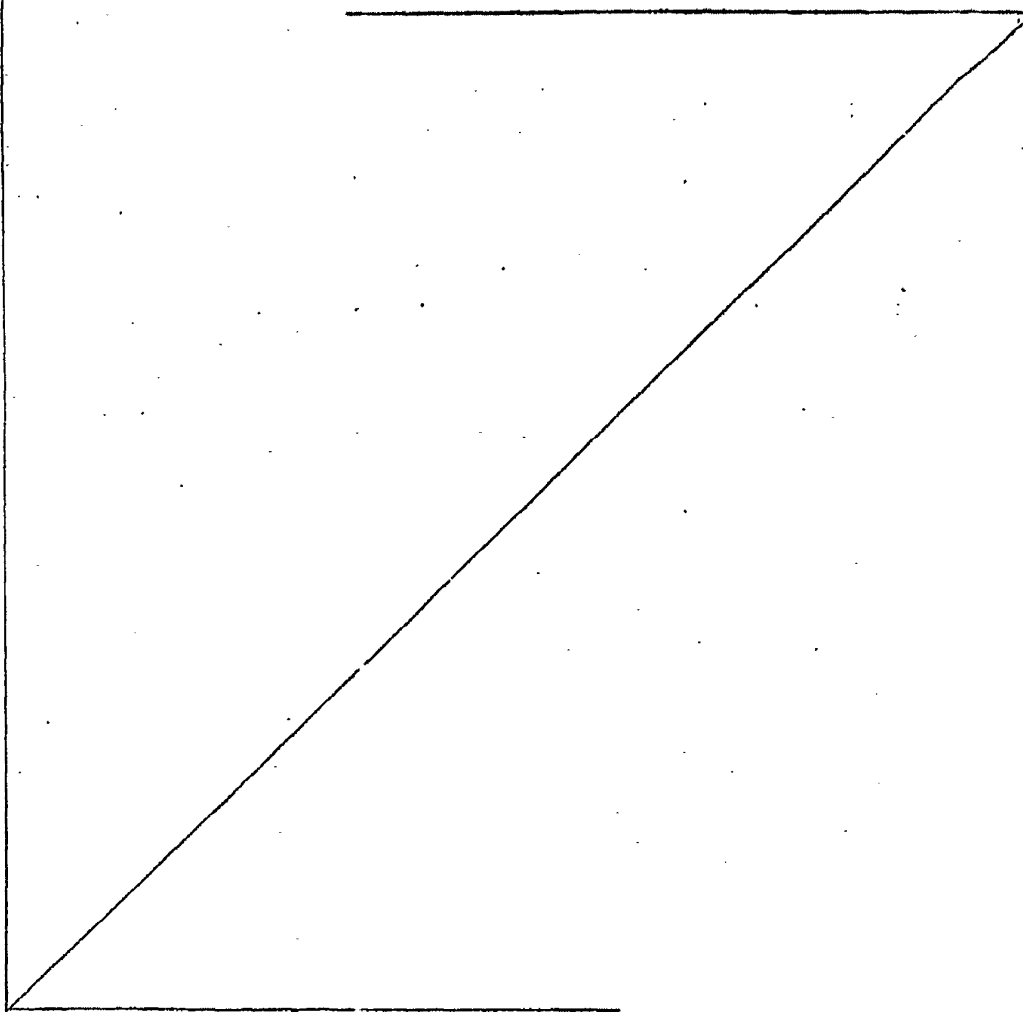
20 Ejemplos comparativos 65 - 82

Los siguientes ejemplos ilustran la influencia de los
diferentes ácidos promotores en la conversión para un paso
único y el rendimiento del producto N-alquilado obtenido.
El procedimiento general empleado fué el mismo que el del
25 Ejemplo 64 con un mcl % de ácido usado basado en 100 moles
de 3,4-xilidina y las cantidades relativas de cetona y ca-
talizador notadas en la Tabla IX, junto con las condicio-
nes de reacción, el porcentaje de 3,4-xilidina no reaccio-
nada, el porcentaje de 3,4-xilidina convertida al producto
30 deseado, el porcentaje del producto producido y el porcen-

taje de rendimiento teórico. En todos los casos los materiales de partida fueron dietilcetona, y 3,4-xilidina. Se usó platino sobre carbono al 5% fresco generalmente pero en algunos casos el catalizador se recicló y en varios casos se usó platino sobre carbono al 10%. Estos resultados muestran que los ácidos que tienen esencialmente valores pKa cero y los que tienen valores pKa por encima de 2,0, tales como ácido fosfórico, acético y benzoico, producen rendimientos más bajos y conversiones más bajas que los que tienen un valor pKa de aproximadamente los ácidos arilsulfónicos.

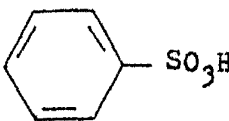
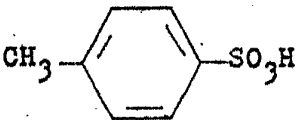
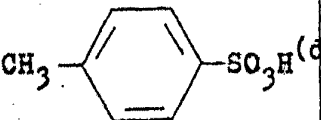
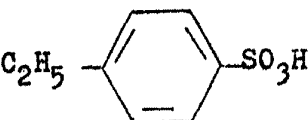
5

10



T A B L A I X

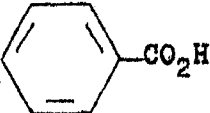
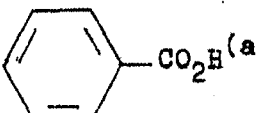
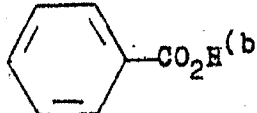
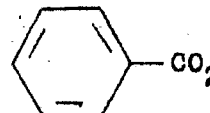
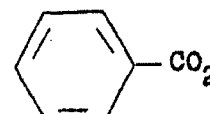

Alquilación Reductiva de 3,4-silidina

Ej. Nº	cetona (m) xilidina (m)	A c i d o	pKa	Mol % Acido	Catalizador (g) xilidina (m)
65	2.2	H ₂ SO ₄	0.0	2.0	6.0
66	2.2	HCl	0.0	2.0	6.0
67	2.2	Cl ₃ CCO ₂ H	0.70	2.0	6.0
68	2.2		0.70	2.0	6.0
69	2.2		0.90	2.0	6.0
70	2.2		0.90	2.0	6.0
71	2.2		0.90	2.0	6.0
72	2.2	H ₃ PO ₄	2.12	2.0	6.0
73	2.2	ClCH ₂ CO ₂ H	2.85	2.0	6.0

Tem. °C	Presión kg/cm ²	Hrs. hasta completar	% Producto	% sin reaccionar	% conver- sión	% Rend.
59-69	3,51-2,24	1,0	70.1	13.6	70.1	81.7
60-69	3,51-2,24	0.3	77.4	13.6	70.5	88.0
66-70	3,51-2,39	0.3	90.1	0.2	89.0	89.3
58-65	3,23-1,96	0.5	95.9	0.7	94.7	95.8
59-70	3,51-2,24	0.3	88.8	4.1	85.7	91.3
61-70	3,51-2,24	0.3	75.7	10.7	73.3	87.5
60-67	3,51-2,24	0.4	88.8	0.0	96.8	96.8
55-63	3,51-2,24	1,25	85.5	5.2	81.5	88.4
66-76	3,51-2,39	0.2	83.2	3.5	80.9	85.5

T A B L A I X (continuación)

Alquilación Reductiva de 3,4-silidina

Ej, N°	cetona (m) xilidina(m)	A c i d o	pKa	Mol % Acido	Catalizador (g) xilidina (m)
74	2.2		4.19	1.0	6.0
75	2.2		4.19	1.0	6.0
76	2.2		4.19	1.0	6.0
77	2.2		4.19	1.0	6.0
78	2.2		4.19	1.0	6.0
79	2.2		4.19	1.0	3.0 ^(c)
80	2.2	CH ₃ CO ₂ H	4.75	1.7	3.0 ^(c)
81	2.2	CH ₃ CO ₂ H ^(d)	4.75	1.7	3.0 ^(c)
82	2.2	CH ₃ CO ₂ H	4.75	2.0	6.0

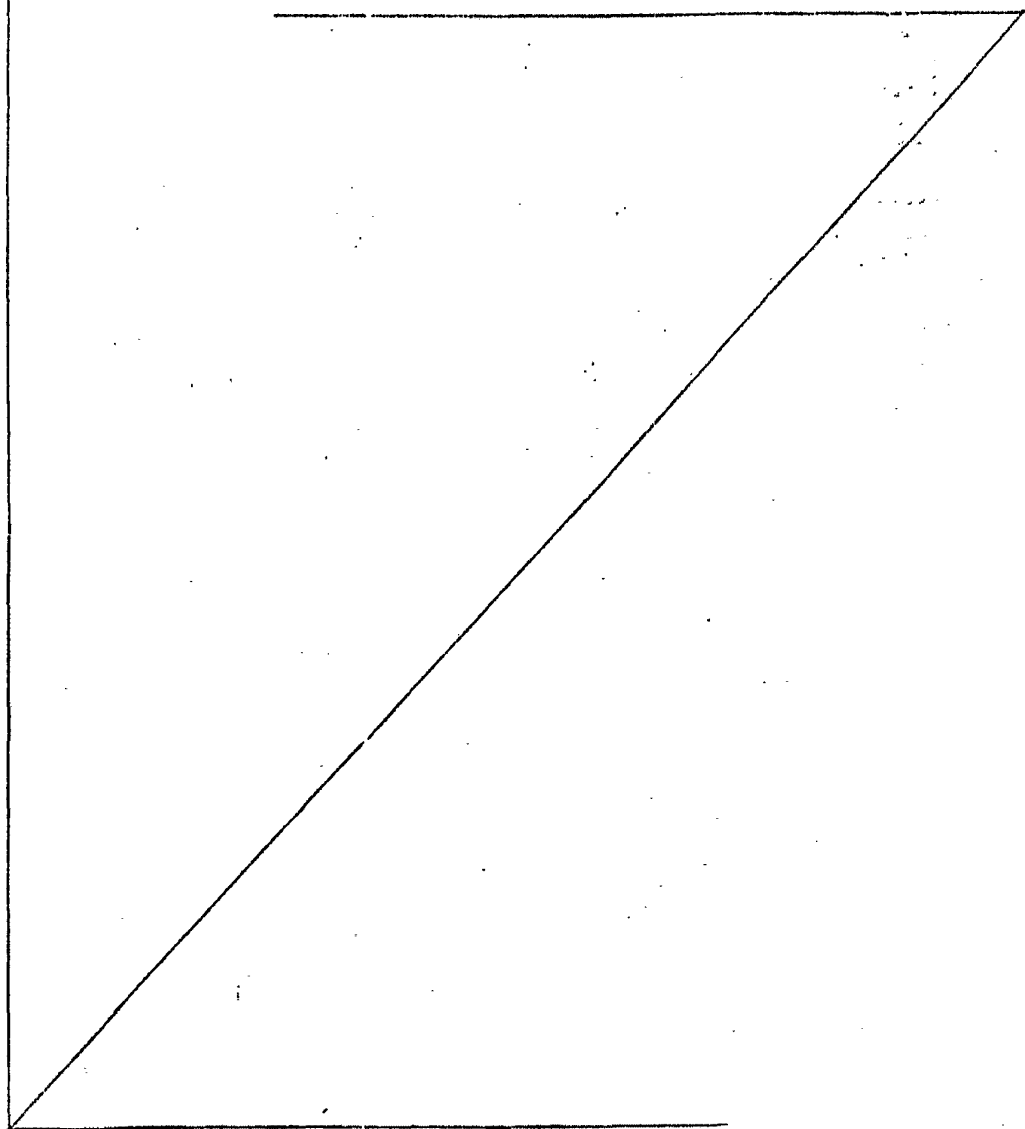
- (a) El catalizador se recicló una vez (c) El catalizador era de platino sobre carbón al 10%
- (b) El catalizador se recicló dos veces (d) Se agregó agua a la mezcla de reacción

Tem. °C	Presión kg/cm ²	Hrs. hasta completar	% Producto	% sin reaccionar	% conver- sión	% Rend.
58-60	3,51-2,39	1.33	88.9	4.6	-	-
60-65	3,51-2,39	0.97	85.5	6.2	81.3	89.7
60-83	3,51-2,37	2.0	87.8	7.2	82.3	92.1
55-56	3,51-2,39	2.0	80.3	4.9	83.1	90.2
55-59	3,51-2,39	2.0	80.8	4.9	83.1	90.0
56-61	3,51-1,96	18.8	90.6	0	89.5	89.5
58-62	3,51-2,24	1.8	89.3	3.6	85.3	90.3
61-64	3,51-2,24	2.3	71.7	16.9	61.5	82.9
60-68	3,51-2,39	0.9	78.8	11.5	72.3	86.5

Ejemplos 83 - 88

5

Los siguientes ejemplos ilustran el hecho de que el carbono sobre platino al 10% puede ser repetidamente reciclado como catalizador con ácido p-toluensulfónico como promotor ácido permaneciendo las conversiones y rendimientos del producto excelentes. Los procedimientos generales empleados fueron los mismos que los usados en el Ejemplo 64 a partir de dietilcetona y 3,4-xilidina bajo las condiciones de reacción y resultados notados en la Tabla X.



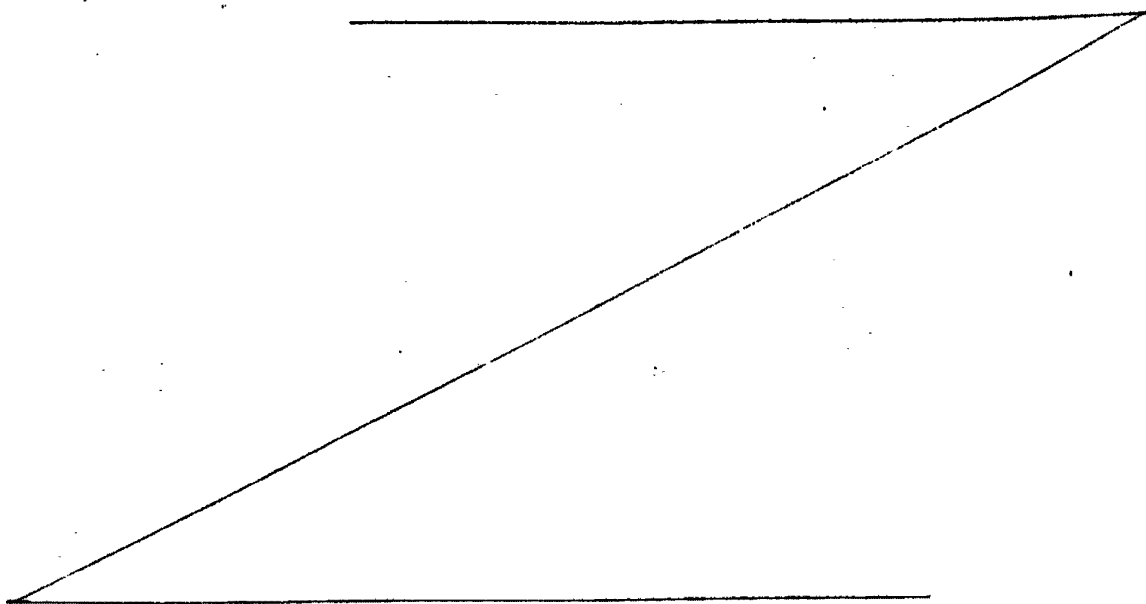
T A B L A X

Alquilación Reductiva de 3,4-xilidina usando catalizador reciclado

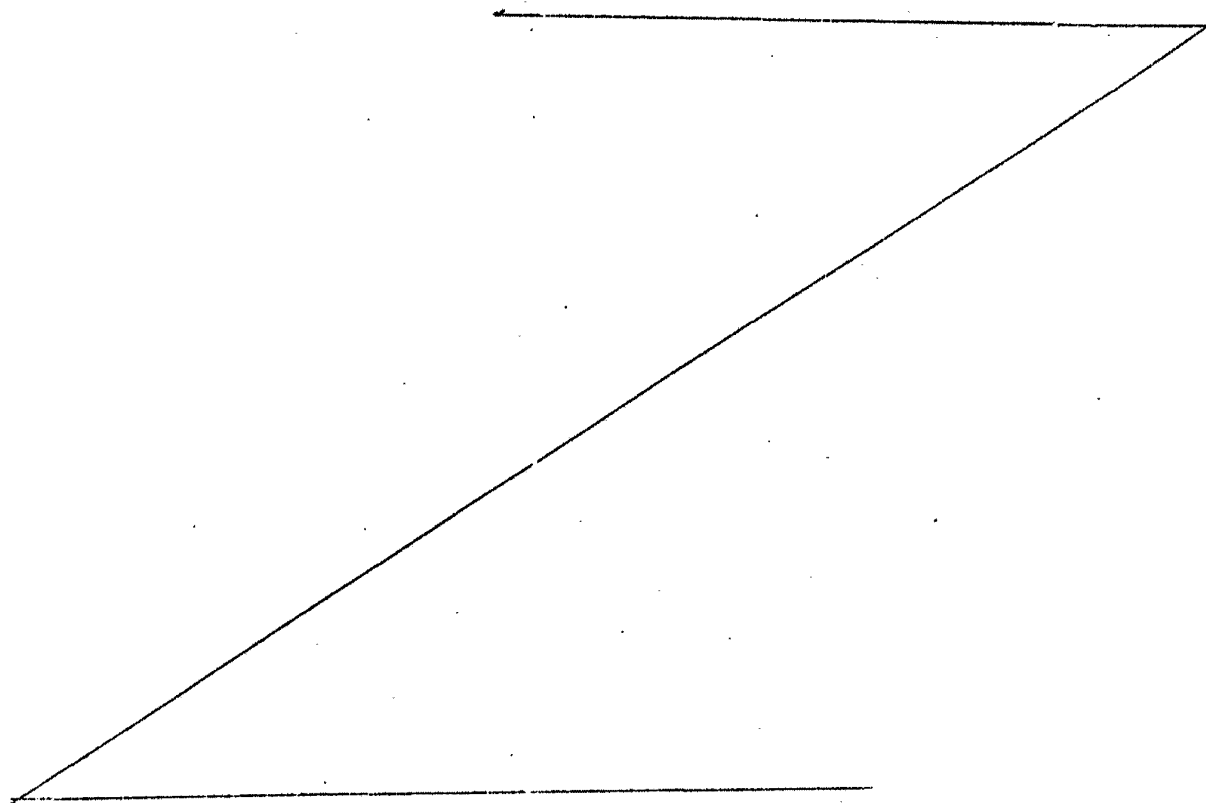
Ejemplo	cetona (m) xilidina (m)	Mol % Acido	Catalizador(g) Xilidina (m)	Nº de re- ciclos	Temp. °C
83	2,2	2,0	3,0 (a)	0	63-71
84	2,2	2,0	3,0 (a)	1	61-69
85	2,2	2,0	3,0 (a)	2	60-68
86	2,2	2,0	3,0 (a)	3	61-66
87	2,2	2,0	3,0 (a)	4	59-62
88	2,2	2,0	3,0 (b)	5	59-62

(a) El catalizador fué de platino sobre carbón al 10%

(b) El catalizador se fortificó con 0,12 g de platino sobre carbón fresco al 10%.



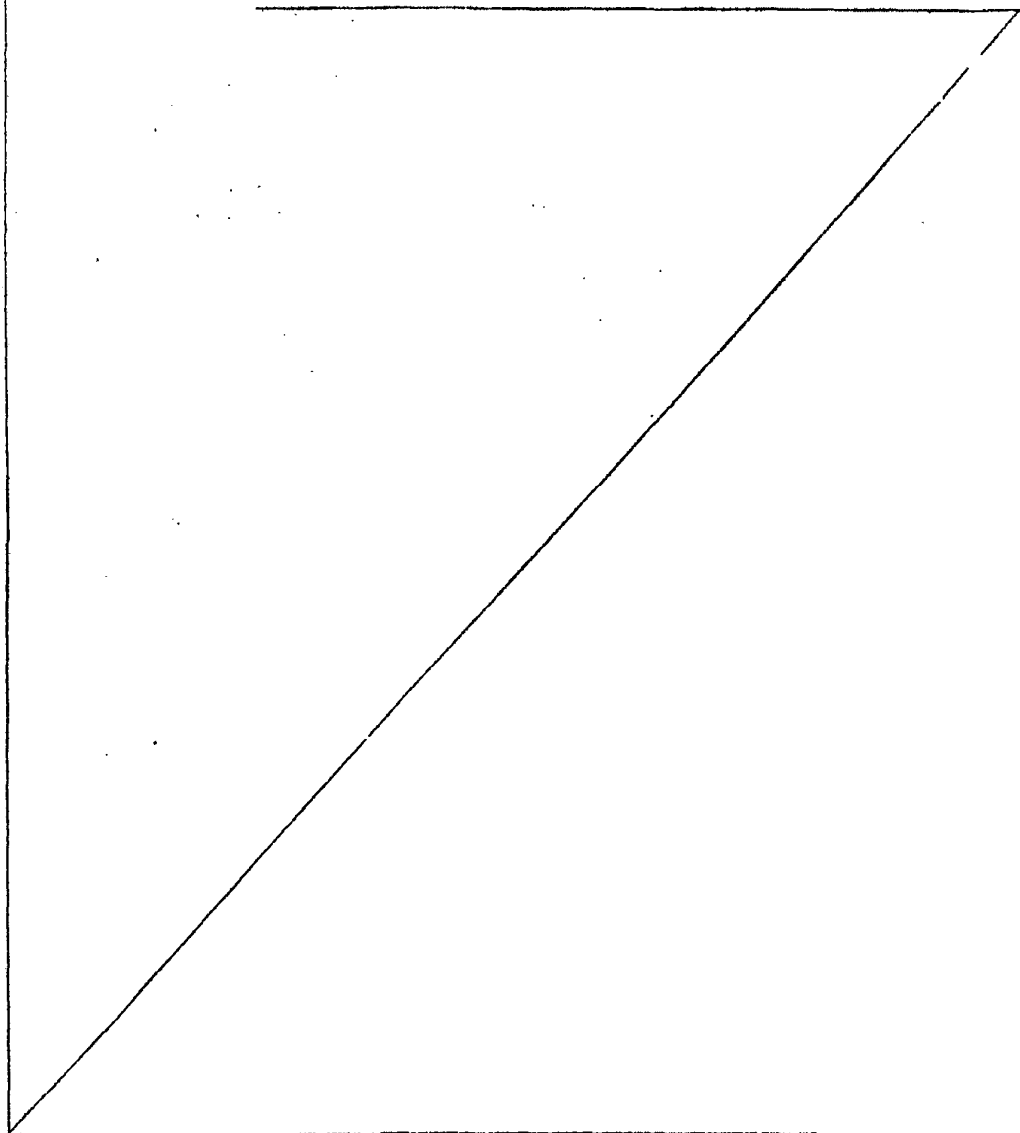
Presión kg/cm ²	Hrs. hasta completar	% Producto	% sin reaccio.	% Conversión	% Rend.
3,51-2,24	0,3	87,6	3,6	88,8	94,3
3,51-2,24	0,3	92,6	1,3	91,8	94,0
3,51-2,24	0,4	93,4	0,3	93,4	93,9
3,51-2,24	0,5	94,4	0,0	94,3	94,3
3,51-2,39	2,5	98,0	0,1	99,9	100
3,51-2,31	0,9	96,0	0,0	98,7	98,7



Ejemplos 89 - 98

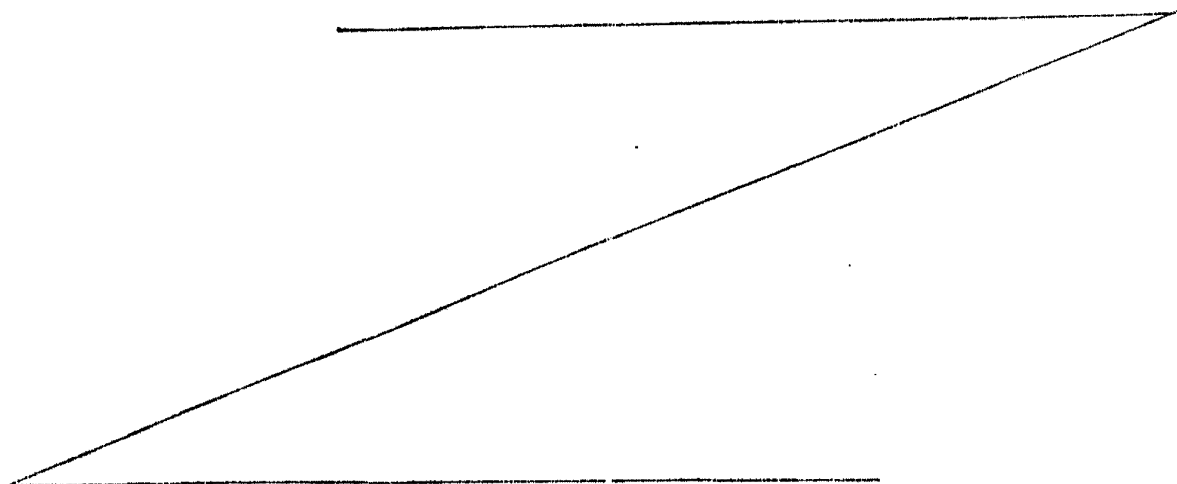
5

Los siguientes ejemplos ilustran la alquilación reductiva de 4-nitro-o-xileno con dietilcetona, empleando inicialmente 1,2 g de platino sobre carbono al 5% fresco y ácido β -naftalensulfónico reciclando luego el catalizador gastado con una pequeña cantidad de catalizador fresco. De esta manera, se mantienen las conversiones y rendimientos excelentes después de reciclar el catalizador muchas veces. Estos resultados se muestran en la Tabla XI.



Alquilación Reductiva de 4-nitro- -xileno usando catalizador de Platino sobre carbón reciclado.

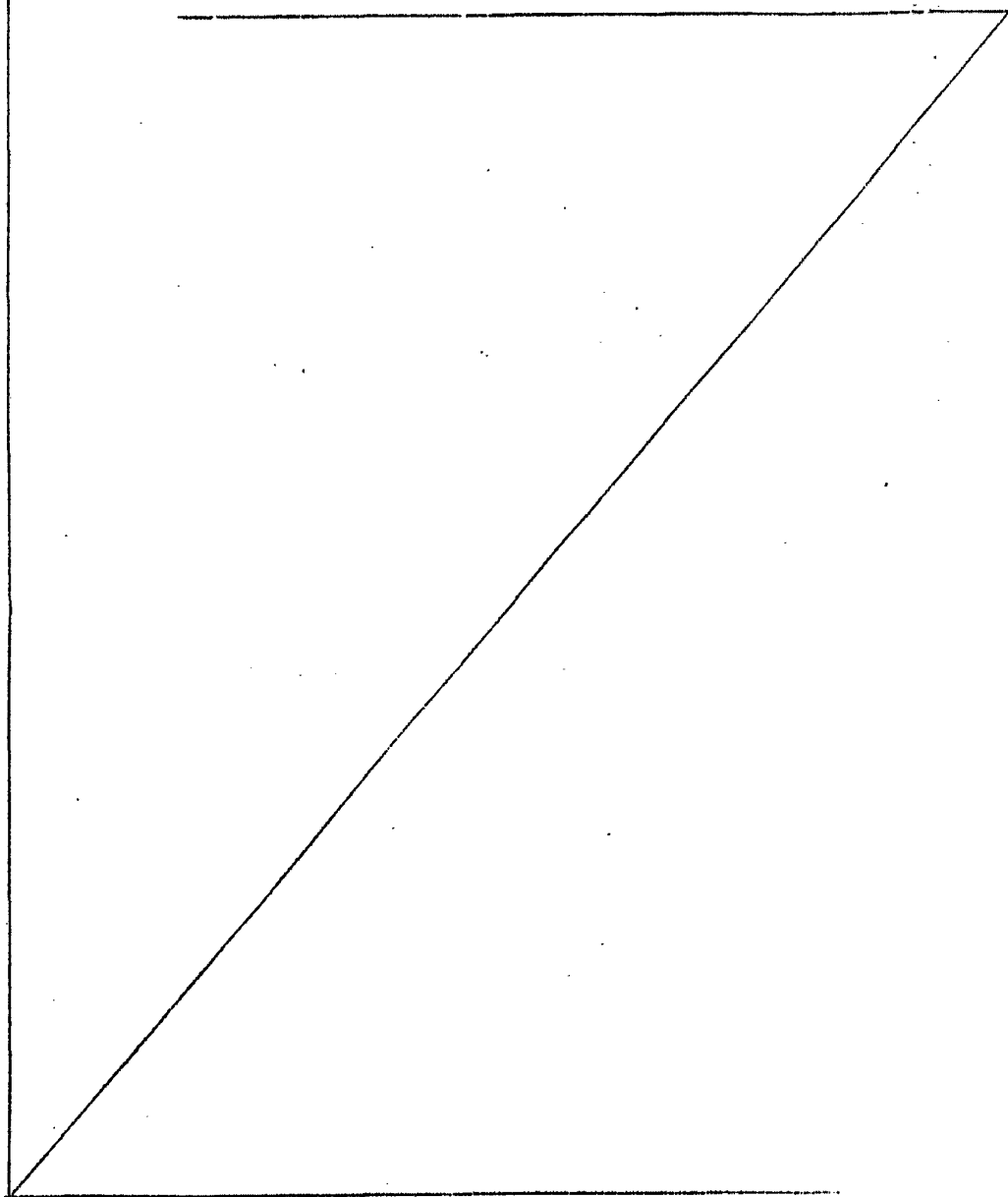
Ejemplo	Observaciones	Catalizador adicional(g)	Temperatura °C	Horas hasta completar
89	Catalizador fresco	ninguno	29-70	1,23
90	1º reciclado	ninguno	28-67	0,90
91	2º reciclado	ninguno	26-70	0,97
92	3º reciclado	0,24 g.	28-69	0,82
93	4º reciclado	0,12 g.	27-68	0,86
94	5º reciclado	0,12 g.	29-67	0,98
95	6º reciclado	0,12 g.	28-60	0,85
96	7º reciclado	0,12 g.	30-69	0,97
97	8º reciclado	0,12 g.	29-63	-
98	9º reciclado	0,12 g.	30-57	-



% Alcohol dest. DEK	Ensayo		% Conversión	% Rendimiento
	producto	Xilidina		
17	87,5	2,0	91,0	94,0
<2	85,5	7,4	84,3	98,2
5	96,9	0,14	98,8	98,9
5	86,7	0,0	96,9	96,9
5	88,5	0,0	97,0	97,0
<2	86,5	0,39	98,1	99,0
<2	85,8	0,38	96,8	97,3
7	95,2	0,0	96,4	96,4
<2	95,1	0,0	96,4	96,4
3	95,5	0,0	97,7	97,7

Ejemplos 99 - 103

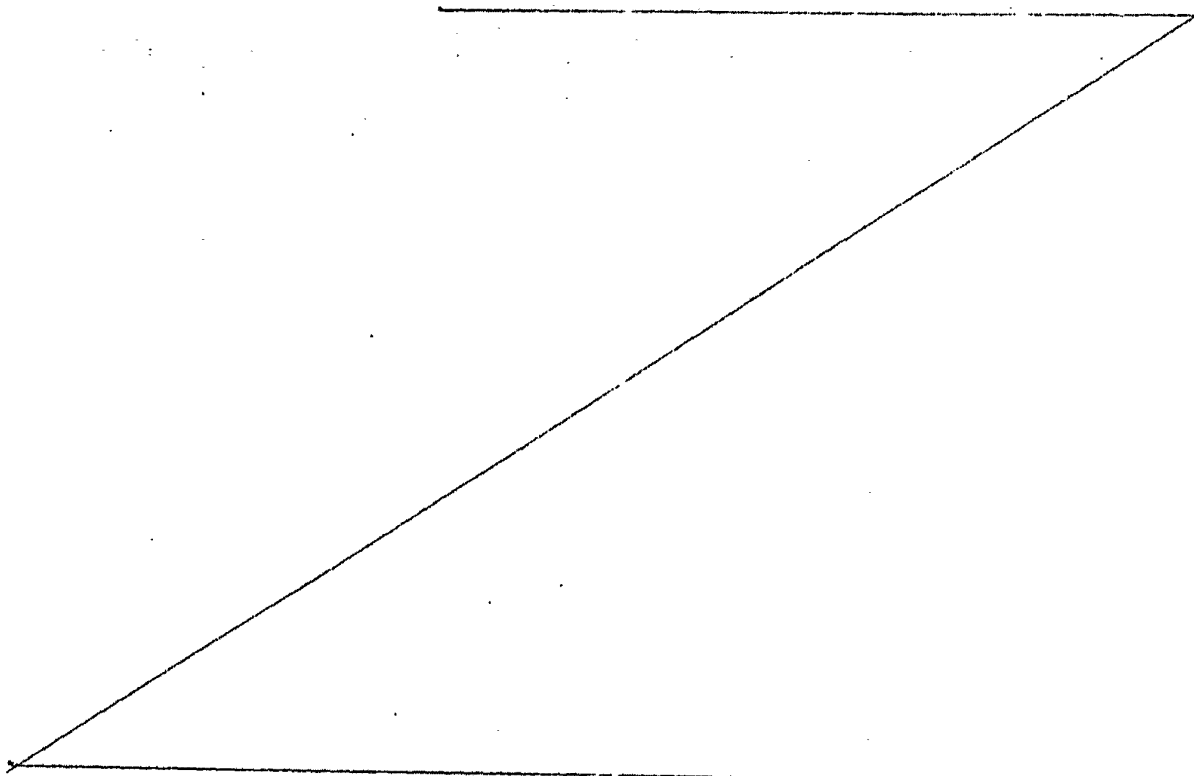
5 Los siguientes ejemplos de la alquilación reductiva de 4-nitro-*o*-xileno con dietilcetona en presencia de ácido 2-naftalensulfónico y platino sobre carbono al 5% se llevaron a cabo a 70 - 80°C y 2,81-3,51 kg/cm² usando el procedimiento general del Ejemplo 64. Los resultados se muestran en la Tabla XII.



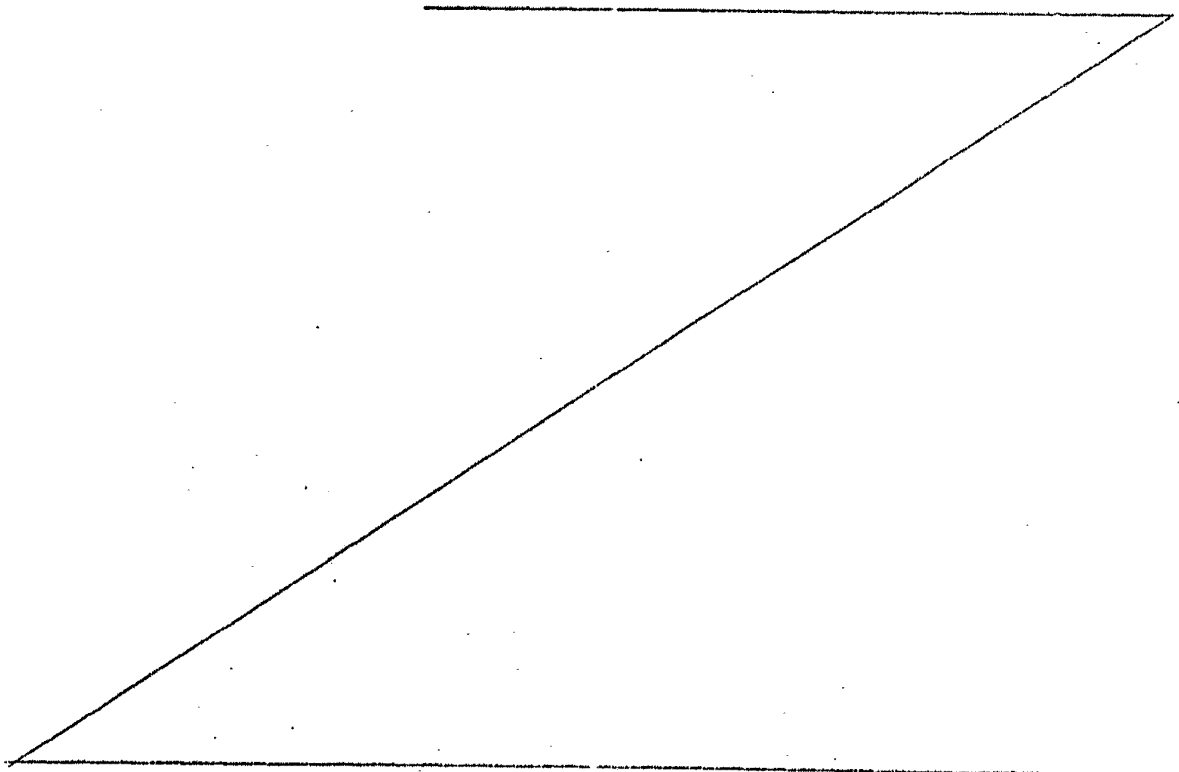
T A B L A X I I

Alquilación Reductiva de 4-nitro-o-xileno

Ejemplo	Condiciones de Reacción			
	cetona (x) 4-nitro-c-xileno	Mol % Acido	Catalizador fresco	Catalizador gastado
99	1,6	2,0	1,2	0,0
100	1,2	2,0	1,2	0,0
101	1,2	3,0	1,2	0,0
102	3,0	2,0	0,1	2,5
103	1,2	3,0	0,0	2,8



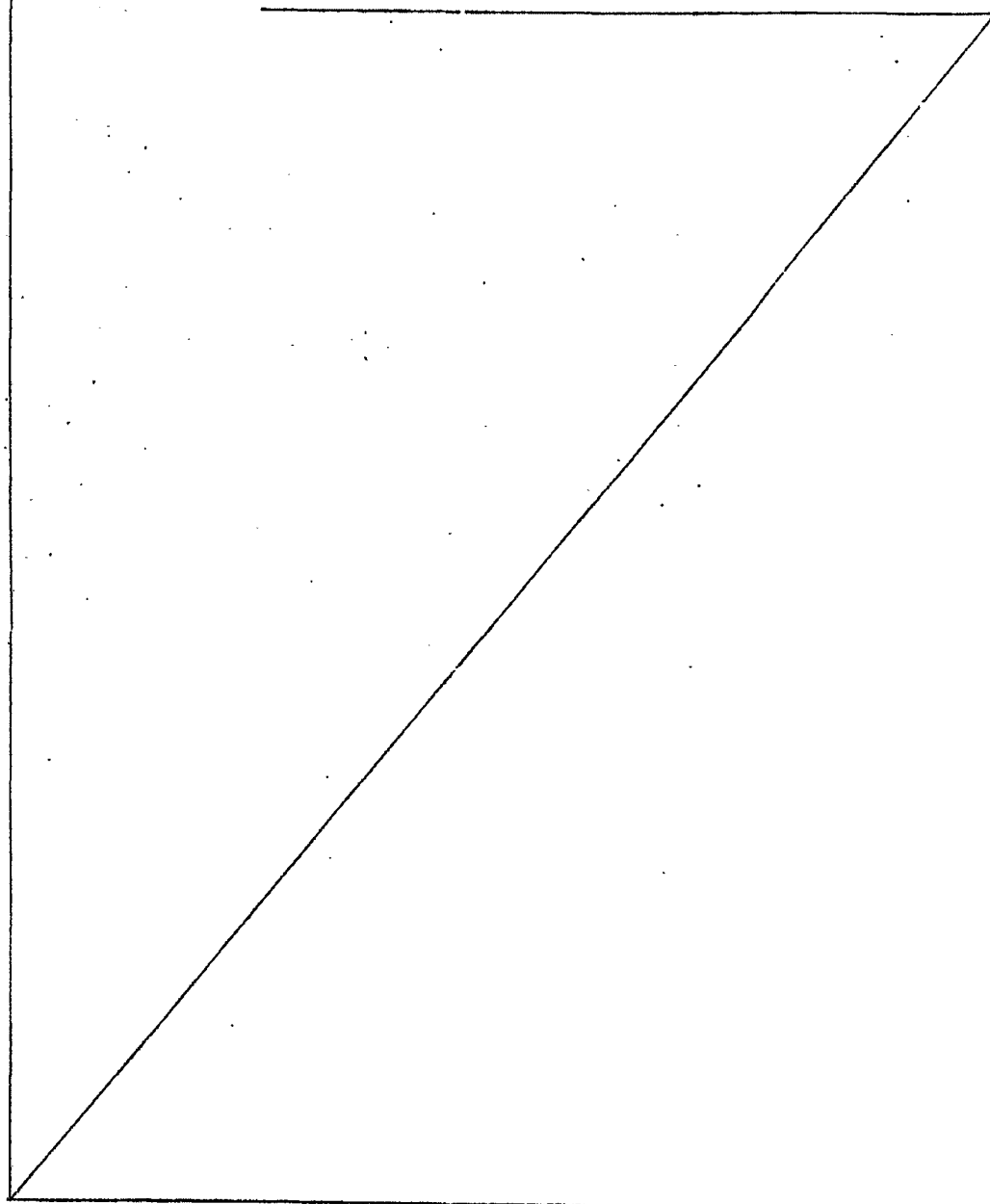
Composición del producto				
Tiempo Hrs.	% Producto	% 3,4- xilidina	% conversión	% Rendimiento
-	88,8	1,7	90,0	92,7
1,50	88,2	4,2	89,0	95,9
3,00	90,0	1,0	98,1	99,8
0,63	96,5	0	96,3	96,3
3,00	69,7	19,5	65,5	94,5



Ejemplos 104 - 117

5

Los siguientes ejemplos de la alquilación reductiva de 4-nitro-o-xileno con dietilcetona en presencia de 0,78 g de platino sobre carbono al 5% y ácido 2-naftalensulfónico descritos en la Tabla XIII ilustran los efectos de temperatura, presión y concentración del promotor ácido en el porcentaje de la conversión.

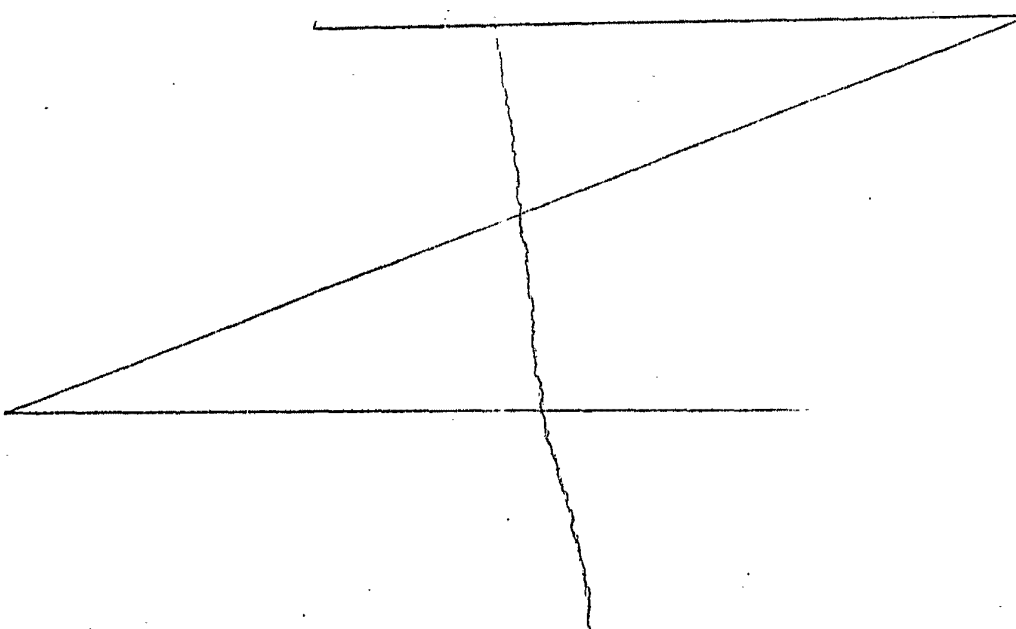


T A B L A X I I I

Alquilación Reductiva de 4-nitro-o-xileno

Ejemplo	cetona (m) Nitro-o-xileno	Mol % Acido	Temp. °C	Presión kg/cm ²	Tiempo Hrs.
104	1,60	1	40	1,40	24
105	1,60	1	80	1,40	24
106	1,60	1	80	4,21	12,5
107	1,60	3	40	1,40	4,4
108	1,60	3	80	1,40	9,5
109	1,60	3	80	4,21	3,3
110	2,20	2	60	2,81	5,5
111	2,80	1	40	4,21	12,5
112	2,80	1	80	4,21	4,0
113	2,80	3	40	4,21	7,0
114	2,80	3	80	4,21	3,0
115	2,80	3	80	1,40	8,5
116	2,80	3	80	4,21	3,0
117	2,80	3	80	4,21	3,0

% Producto	% 3,4- Xilidina	% Conversión	% Rendimiento
2,7	24,1	2,3	36,6
1,6	23,9	15,8	53,0
93,1	0	94,6	94,6
5,3	36,7	4,2	50,0
85,5	0	94,0	94,0
95,1	0	92,0	92,0
67,1	0	97,0	97,0
8,7	37,8	7,0	66,6
88,0	8,8	83,5	95,5
92,2	0	98,5	98,5
92,3	0,1	96,9	97,0
83,5	0	97,0	97,0
92,3	0,1	96,9	97,0
90,1	0	92,0	92,0



Ejemplo 118

Preparación de N-3-fenil- α,α,α -trifluoro-p-toluidina

5 En un recipiente bajo presión se cargaron 8,05 g (0,05 mol) de α,α,α -trifluoro-p-toluidina, 6,9 g (0,08 mol) de dietil cetona, 0,3 g de platino sobre carbono al 5% y 0,23 g de ácido 2-naftalensulfónico. Se cerró el recipiente y se calentó la mezcla de reacción a desde 55° a 60° C; se intrcdujo gas hidrógeno a un nivel de presión de 3,16 a 3,51 kg/cm². Se dejó reaccionar la mezcla hasta que cesó la toma de hidrógeno. Se enfrió luego a temperatura ambiente y se abrió el recipiente. Se eliminó la mezcla del recipiente se filtró y la capa acuosa inferior se eliminó del filtrado. Se evaporó el filtrado bajo vacío para obtener 11,2 g del producto deseado como aceite 97% de teoría).
10 La identidad del producto se verificó usando espectroscopia de resonancia magnética de protones y por análisis elemental que mostró un contenido de nitrógeno de 5,92% que corresponde a un valor teórico de 6,06%.

20 Ejemplo 119

Preparación de N-(2-butyl)-4-t-butylanilina

Se agregaron cantidades de 18,0 g de p-t-butyl-nitrobenzeno (0,1 mol), 13,6 g de metiletilcetona (0,22 mol), 0,6 g de platino sobre carbono al 5% y 0,46 g de monohidrato de ácido 2-naftalensulfónico a un reactor de presión de 500 ml y se cerró el reactor. Se sometió el reactor a presión con gas hidrógeno y se hidrogenó a 60°C - 75°C hasta que se consumió aproximadamente el 6% más de la cantidad teórica de hidrógeno. Se enfrió luego el sistema a temperatura ambiente, se aireó, y los contenidos se eliminaron
25
30

del mismo y se filtraron. La capa inferior del filtrado se descartó y la capa superior se concentró en vacío para obtener 20,7 g del producto deseado como material crudo (un rendimiento de aproximadamente 100% en teoría). El producto se identificó por su espectro de absorción infrarroja que fué idéntico al de una muestra analíticamente pura de N-(2-butil)-4-t-butilanilina,

Ejemplo 120

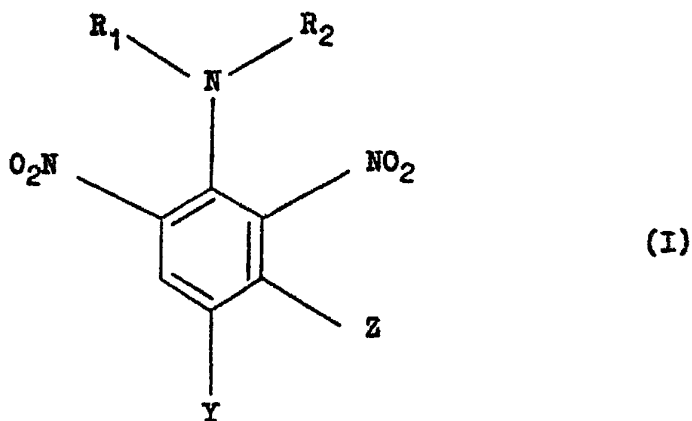
Preparación de N-(2-butil)-3-cloro-p-toluidina

Se cargaron cantidades de 28,3 g de 3-cloro-p-toluidina (0,2 mol), 23,0 g de metiletilcetona (0,32 mol), 1,2 g de platino sobre carbono al 5%, y 0,9 g de 2-naftalensulfónico ácido a un reactor de presión de 500 ml y se cerró el reactor. Se sometió a presión el reactor con gas hidrógeno a una presión de aproximadamente $3,58 \text{ kg/cm}^2$ y se elevó la temperatura desde 40 a 65°C y se mantuvo hasta que la baja de presión indicó que la cantidad teórica de hidrógeno había sido consumida. El sistema se enfrió luego a temperatura ambiente, se aireó y se eliminaron del mismo los contenidos. La capa acuosa inferior se descartó y la capa superior se concentró en vacío para obtener el producto deseado como material crudo en un rendimiento del 100,1%. La comparación del material crudo por espectroscopia infrarroja y de resonancia magnético nuclear a la N-(2-butil)-3-cloro-p-toluidina pura verificó su estructura y demostró que estaba contaminada con menos de 5% de metiletilcetona y una pequeña cantidad de ácido 2-naftalensulfónico.

- NOTA -

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 una Solicitud de Patente, presentada en EE.UU de América con los números 373.077, 373.078 y 373.079 de 25 de junio de 1973, 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 LA PREPARACION DE DINITROANILINAS; caracterizándose por lo siguiente:

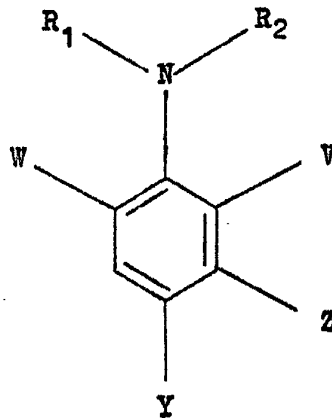
1ª.- Procedimiento para la preparación de dinitroanilinas, de fórmula I:



donde Y representa alquilo C₁-C₄, halógeno, CF₃; Z es hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₄ y alquilo monosustituido en el que el sustituyente es halógeno, ó alcoxi

C₁-C₄; R₁ representa alquilo C₁-C₆ (de cadena recta o preferentemente ramificada), cicloalquilo C₄-C₆, monohalcalquilo C₁-C₄, o al-

cooialquilo en el que el grupo alquilo es C_1-C_4 y el grupo alcoxi es C_1-C_4 ; y R_2 es hidrógeno o uno de los grupos de R_1 , caracterizado porque comprende hacer reaccionar una anilina N-alquilada, de fórmula II:



(II)

donde R_1 , R_2 , Y y Z son tal como se han definido en la fórmula I anterior y W y V son hidrógeno o nitro siempre que W y V no sean ambas nitro, con un agente nitrante de tres componentes, teniendo los componentes H_2O , H_2SO_4 y HNO_3 , con una composición dentro de los siguientes límites: 60 % HNO_3 , 8 % H_2SO_4 , 32 % H_2O ; 50 % HNO_3 , 35 % H_2SO_4 , 15 % H_2O ; 2 % HNO_3 , 68 % H_2SO_4 , 30 % H_2O ; 2 % HNO_3 , 20 % H_2SO_4 , 78 % H_2O ; y una temperatura en la gama de $0^\circ C$ a $70^\circ C$.

2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente nitrante está dentro de los límites de: 45 % HNO_3 , 19 % H_2SO_4 , 36 % H_2O ; 45 % HNO_3 , 36 % H_2SO_4 , 19 % H_2O ; 20 % HNO_3 , 52 % H_2SO_4 , 28 % H_2O ; 20 % HNO_3 , 27 % H_2SO_4 , 53 % H_2O .

3^a.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la temperatura está dentro de la gama desde 35 a $60^\circ C$.

4^a.- Procedimiento para la preparación de dinitroani-

linas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

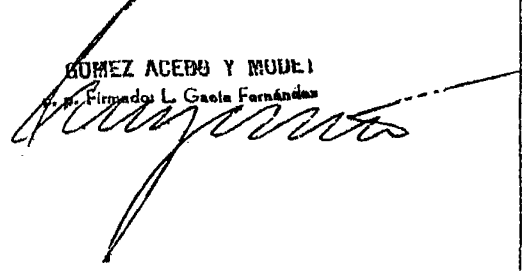
Esta Memoria consta de 92 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 31 Mayo 1976

AMERICAN CYANAMID COMPANY

BOHEZ ACEBS Y MUEL

Firmado: L. Gaeta Fernández



5

