

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



(10) ES	(11) NUMERO	(10) A 1
(21)		
(22)	FECHA DE PRESENTACION	
	18-3-75	

435778

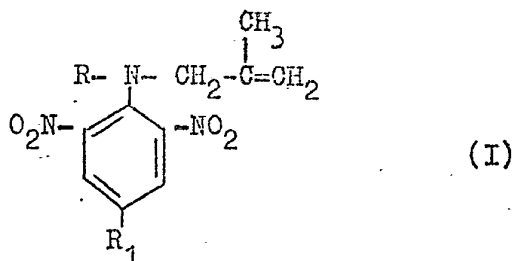
PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
13028/74	25-3-74	INGLATERRA
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C, A01N	
(54) TITULO DE LA INVENCION		
UN METODO PARA PREPARAR UNA 2,6-DINITROANILINA.		
(71) SOLICITANTE (S)		
LILLY INDUSTRIES LIMITED		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Henrietta House, Henrietta Place, LONDON W.1., INGLATERRA		
(72) INVENTOR (ES)		
HERSCHEL DONOVAN PORTER, de nacionalidad estadounidense, el cual ha cedido sus derechos a la entidad solicitante.		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE		
DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU		

1 Esta invención se refiere a herbicidas, mas particu-
larmente a una clase de 2,6-dinitroanilinas sustituidas en
4 nuevas, a métodos de obtención de estos nuevos compuestos,
a composiciones herbicidas que contienen las nuevas dinitro-
5 anilinas y a métodos de control de hierbas malas utilizan-
do los compuestos de la invención.

 Los compuestos de la invención se ha encontrado que
tienen actividad herbicida selectiva; es decir mientras que
son fitotóxicos para muchas clases de hierbas malas, no son
10 nocivos para muchas plantas de cosecha importantes como son
algodón, soja, habas comestibles y similares. Consiguiente-
mente, los compuestos de la invención se pueden utilizar pa-
ra control selectivo de hierbas malas en tales cosechas.

 De acuerdo con un aspecto de la presente invención,
15 se proporciona una 2,6-dinitroanilina de fórmula general (I)



 en la que R representa un radical etilo, propilo o alilo,
y R₁ representa un radical alquilo C₁-C₄, trifluormetilo,
difluormetilo, metilsulfonilo, o sulfamilo.

25 Los nuevos compuestos de la invención son 2,6-dinitro-
anilinas caracterizadas por un radical metalil amino. El o-
tro radical del amino se elige del etilo, propilo y alilo,
y los compuestos tienen un radical en 4 elegido de los gru-
pos nombrados anteriormente. Los compuestos tienen hidróge-
30 no en las posiciones 3 y 5 del anillo fenilo. En la fórmula

1 anterior, el término alquilo C_1-C_4 se refiere a radicales
tales como metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo,
s-butilo, y t-butilo.

5 En interés de la claridad, todos los compuestos cita-
dos aquí se nombran como 2,6-dinitroanilinas, aun cuando al-
gunos compuestos se puedan nombrar de otro modo de acuerdo
con reglas alternativas de la nomenclatura de la química
orgánica.

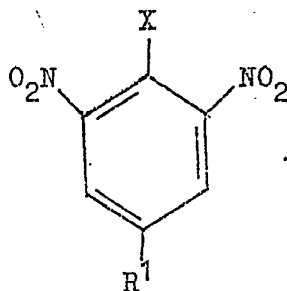
La presente invención también proporciona

10 (a) Una composición herbicida que contiene un compues-
to de fórmula (I) en unión con un soporte inerte de éste por
lo menos.

15 (b) Un método para obtener una composición herbicida
como se define en (a) en la que el compuesto de fórmula (I)
está mezclado con un soporte inerte de éste por lo menos.

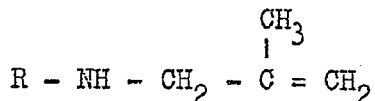
20 (c) Un método de inhibición del crecimiento de hier-
bas malas y/o impedimento del crecimiento de semillas de
hierbas malas en tierra de labor, que comprende la aplica-
ción de una cantidad efectiva herbicidamente de un compues-
to de fórmula (I), a la tierra de labor antes de la salida
de las hierbas malas.

(d) Un método para obtener un compuesto de fórmula (I)
que comprende la reacción de un dinitrobenéno de fórmula



30 en la que X es un átomo de halógeno, preferibelmente un áto-

1 mo de cloro y R¹ es como se definió anteriormente con una amina de fórmula



5 en la que R es como se definió anteriormente.

La síntesis se lleva a cabo preferiblemente en un disolvente orgánico, o en un medio acuoso básico, a una temperatura de 0°C a aproximadamente 100°C o mas alta. Los tiempos de reacción típicamente oscilan entre aproximadamente una hora y aproximadamente 24 horas, dependiendo de la temperatura.

10

Todos los compuestos utilizados como materiales de partida en la síntesis de los compuestos de esta invención son comercialmente utilizables, o se pueden obtener por procedimientos conocidos en la bibliografía química.

15

Disolventes orgánicos útiles son los hidrocarburos aromáticos, tales como el benceno y tolueno, los alcoholes, tales como el etanol e isopropanol, y otros disolventes de reacción inertes tales como tetrahidrofurano y dimetilsulfóxido. Un lavador de ácido tal como la trietilamina se debe añadir a l disolvente orgánico para absorber el haluro de hidrógeno (por ejemplo ClH) liberado en la reacción. La reacción también va bien en medio acuoso básico; la base utilizada es preferiblemente carbonato sódico, aunque también son útiles otras bases tales como hidróxido sódico o carbonato potásico.

20

25

La temperatura de reacción puede variar desde 0°C hasta aproximadamente 100°C, o aun mas alta cuando se utiliza equipo para alta presión. Como es normal, es mas conveniente realizar la reacción a la temperatura de reflujo de la

30

1 mezcla de reacción. No se producen reacciones secundarias
o degradación térmica realizando las reacciones a elevadas
temperaturas.

5 En general, el final de las reacciones se alcanza a
velocidades que dependen de la temperatura. De este modo,
la velocidad de la reacción se puede aumentar utilizando
un disolvente de reacción de alto punto de ebullición y tra-
bajando a la temperatura de reflujo. Una hora es suficien-
te para obtener un rendimiento significativo de cualquiera
10 de los compuestos. Aun a bajas temperaturas, 24 horas son
suficientes para alcanzar un rendimiento máximo de cualquie-
ra de los compuestos.

15 Los compuestos preferidos, que también son los com-
puestos con los que son preferidos los métodos herbicidas,
las composiciones herbicidas y los métodos de obtención,
son N-etil-N-metalil-4-trifluormetil-2,6-dinitroanilina,
N-metalil-N-propil-4-trifluormetil-2,6-dinitroanilina, N-
etil-N-metalil-4-sulfamoil-2,6-dinitroanilina, N-etil-4-i-
sopropil-N-metalil-2,6-dinitroanilina, 4-isopropil-N-meta-
20 lil-N-propil-2,6-dinitroanilina, 4-(t-butil)-N-metalil-N-
propil-2,6-dinitroanilina, y N-alil-N-metalil-4-trifluorme-
til-2,6-dinitroanilina.

El compuesto de la invención especialmente preferido
es N-etil-N-metalil-4-trifluormetil-2,6-dinitroanilina.

25 Los ejemplos preparativos que siguen se proporcionan
para ilustrar las reacciones sencillas mediante las cuales
se pueden preparar los compuestos.

Ejemplo 1

4-difluormetil-N-metalil-N-propil-2,6-dinitroanilina

30 Se somete a reflujo durante la noche con agitación u-

1 na mezcla de reacción que contiene 5,05 g de 4-cloro-3,5-
dinitro- α,α -benzodifluoruro, 4,5 g de N-propilmetalilamina,
y 4 g de trietilamina en 100 ml de benceno. Después del pe-
riodo de reacción, la mezcla de reacción se lava, primero
5 con ácido clorhídrico diluido y luego con agua, y la capa
orgánica se seca sobre sulfato magnésico. A continuación
se separa el disolvente a vacío y el residuo aceitoso se
disuelve en hexano y se cromatografía a través de una co-
luna con 100 g de silicato magnésico purificado. El produc-
to purificado se eluye con hexano que contiene cantidades
10 crecientes, hasta 20 por cien, de benceno. Las fracciones
que contienen el producto se recogen y se evaporan a vacío
para obtener 4,8 g de un aceite que se identifica por re-
sonancia magnética nuclear (RMN) como 4-difluormetil-N-me-
talil-N-propil-2,6-dinitroanilina. El microanálisis elemen-
15 tal da los siguientes resultados

	<u>Teórico</u>	<u>Encontrado</u>
C	51,06 %	50,81 %
H	5,20	5,45
20 N	12,76	12,71

Los picos de RMN aparecen a 0,83, 1,56, 1,7, 2,93, 3,52,
4,94, 6,61, y 7,89 ppm.

Ejemplo 2

N-etilN metalil-4-sulfamoil-2.6-dinitroanilina

25 A una disolución de 2,82 g de 4-cloro-3,5-dinitro-
bencenosulfonamida en 100 ml de etanol desnaturalizado se
añaden 2,0 g de N-etilmetalilamina y 2,0 g de trietilamina.
La mezcla se calienta a reflujo con agitación durante dos
horas. A continuación se enfría la disolución, y el pro-
ducto impuro se cristaliza diluyendo la mezcla con agua
30

1 y guardándola durante varios días en un lugar frío. Los cris-
tales amarillos se recogen y se secan al aire. La recrista-
lización del producto impuro a partir de etanol acuoso pro-
duce 1,62 g de N-etil-N-metalil-4-sulfamoil-2,6-dinitroani-
5 lina, p.f. 123-125°C. El análisis por RMN confirma la iden-
tidad. Microanálisis elemental da los siguientes resultados.

	<u>Teórico</u>	<u>Encontrado</u>
C	41,86 %	42,05 %
H	4,68	4,82
10 N	16,29	15,98

Ejemplo 3

4-isopropil-N-metalil-N-propil-2,6-dinitroanilina

A una suspensión de 2,45 g de 4-cloro-3,5-dinitrocumeno en 75 ml de etanol desnaturalizado se añaden 2,3 g de
15 N-propilmetalilamina y 2,0 g de trietilamina. La mezcla se
calienta a reflujo durante 16 horas y se enfria. A continua-
ción la mezcla de reacción se diluye con 300 ml de agua,
y se extrae con 500 ml de éter. El extracto etereo se lava
una vez con agua, dos veces con ácido clorhídrico diluido,
20 una vez mas con agua, y se seca sobre SO_4 Mg anhidro. A con-
tinuación la capa orgánica se concentra a sequedad a vacío,
y el residuo se disuelve en hexano. La disolución se cromatografía a través de silicato magnésico purificado, eluyen-
do con mas hexano. Se recoge la fracción que contiene el
25 producto y se evapora el disolvente para obtener 1,4 g de
4-isopropil-N-metalil-N-propil-2,6-dinitroanilina, un acei-
te amarillo. La identidad se confirma mediante análisis por
RMN, y mediante microanálisis elemental.

	<u>Teórico</u>	<u>Encontrado</u>
30 C	59,69 %	59,69 %

1	H	7,21 %	7,03 %
	N	13,08	13,28

Los picos de RMN aparecen a 0,78, 1,28, 1,47, 1,68, 2,88, 2,98, 3,52, 4,89, y 7,63 ppm.

5 Los ejemplos anteriores son típicos de la síntesis mediante la cual se obtienen los compuestos. Un químico orgánico puede preparar fácilmente todos los compuestos efectuando alteraciones mínimas en las síntesis descritas anteriormente. El procedimiento general descrito en los ejemplos anteriores se utiliza para obtener los compuestos citados en los ejemplos que siguen. Se dan los datos de caracterización para cada compuesto.

10

Ejemplo 4

15

N-alil-N-metalil-4-trifluormetil-2,6-dinitroanilina, p.f. 53-54°C.

Ejemplo 5

N-metalil-N-propil-4-sulfamoil-2,6-dinitroanilina, p.f. 93-95°C.

Ejemplo 6

20

N-etil-N-metalil-4-trifluormetil-2,6-dinitroanilina, p.f. 54-57°C.

Ejemplo 7

N-metalil-N-propil-4-trifluormetil-2,6-dinitroanilina, p.f. 41-43°C.

25

Ejemplo 8

4-(t-butil)-N-metalil-N-propil-2,6-dinitroanilina, p.f. 59-61°C.

Ejemplo 9

30

4-(t-butil)-N-etil-N-metalil-2,6-dinitroanilina, p.f. 68-70°C.

1 Ejemplo 10

4-(s-butil)-N-etil-N-metalil-2,6-dinitroanilina, aceite; picos de RMN a 0,89, 1,04, 1,28, 1,63, 1,68, 2,71, 3,02, 3,48, 4,87, y 7,53.

5 Ejemplo 11

N-etil-4-isopropil-N-metalil-2,6-dinitroanilina, p.f. 52-54°C.

Ejemplo 12

10 N-etil-N-metalil-4-metil-2,6-dinitroanilina, p.f. 48-50°C.

Ejemplo 13

N-etil-4-difluormetil-N-metalil-2,6-dinitroanilina, p.f. 68-70°C.

Ejemplo 14

15 N,4-dietil-N-metalil-2,6-dinitroanilina, aceite; picos de RMN a 1,04, 1,28, 1,68, 2,73, 3,03, 3,50, 4,88, y 7,61.

Ejemplo 15

20 N-alil-N-metalil-4-metil-2,6-dinitroanilina, aceite; picos de RMN a 1,63, 2,43, 3,50, 3,60, 4,84, 4,92-5,28, 5,85, y 7,64 ppm.

Ejemplo 16

25 4-etil-N-metalil-N-propil-2,6-dinitroanilina, aceite; picos de RMN a 0,79, 1,28, 1,47, 1,68, 2,70, 2,89, 3,52, 4,88, 7,59 ppm.

Ejemplo 17

4-(s-butil)-N-metalil-N-propil-2,6-dinitroanilina, aceite; picos de RMN a 0,82, 0,88, 1,30, 1,13-1,9, 1,68, 2,73, 2,87, 3,50, 4,88, y 7,54.

30 Ejemplo 18

1 N-alil-4-(s-butil)-N-metalil-2,6-dinitroanilina, aceite; picos de RMN a 0,88, 1,29, 1,63, 1,64, 2,72, 3,48, 3,58, 4,83, 4,89-5,28, 5,83, y 7,55.

Ejemplo 19

5 N-alil-4-difluormetil-N-metalil-2,6-dinitroanilina, aceite; picos de RMN a 1,68, 3,54, 3,67, 4,93, 4,97-5,35, 5,85, 6,69, 8,00 ppm.

Ejemplo 20

10 N-alil-4-etil-N-metalil-2,6-dinitroanilina, p.f. 37-38°C.

Ejemplo 21

N-metalil-4-metil-N-propil-2,6-dinitroanilina, p.f. 48-50°C.

Ejemplo 22

15 N-alil-N-metalil-4-sulfamoiil-2,6-dinitroanilina, p.f. 128-129°C.

Ejemplo 23

N-metalil-4-metilsulfonil-N-propil-2,6-dinitroanilina, p.f. 110,5-112,5°C.

20 Ejemplo 24

N-alil-4-isopropil-N-metalil-2,6-dinitroanilina, aceite; picos de RMN a 1,32, 1,63, 3,03, 3,47, 3,58, 4,83, 4,9-5,3, 5,83, 7,64 ppm.

Ejemplo 25

25 N-alil-4-(t-butil)-N-metalil-2,6-dinitroanilina, aceite; picos de RMN a 1,38, 1,63, 3,46, 3,57, 4,83, 4,9-5,28, 5,83, 7,78 ppm.

Para valorar los compuestos de esta invención se ha utilizado el método de ensayo de herbicidas siguiente.

30 El suelo en el cual son cultivadas las plantas obje-

1 to de ensayo es una mezcla de partes iguales en volumen de
arena y suelo superior semidenso. Las plantas se cultivan
en recipientes planos de hierro galvanizado, de 35 cm de
5 longitud por 25 cm de ancho y 8 cm de profundidad. Los fon-
dos de los recipientes se acanalán y perforan para el dre-
naje.

El compuesto objeto de ensayo se formula disolviendo
120 mg del mismo en 2,5 ml de una disolución que contiene
10 g de emulsores en una mezcla de 1 l de acetona y 1 litro
10 de etanol. A continuación se dispersan los 2,5 ml de diso-
lución en 22,5 ml de agua que contienen 0,045 % de emulsor.
La dispersión acuosa se diluye adecuadamente para obtener
formulaciones que proporcionen las cantidades adecuadas del
compuesto objeto de ensayo cuando se apliquen a cada reci-
15 piente 12,5 ml de dispersión.

Se colocan en cada recipiente 4,55 litros de mezcla
de tierra y se nivela. Las semillas de las plantas se plan-
tan en el suelo en hileras perpendiculares a los ejes lar-
gos del recipiente y se cubren con tierra. Después de la
20 siembra se añade a cada recipiente 0,57 litros de fertili-
zante líquido que contiene 2,5 g de fertilizante soluble
18-25-18.

El compuesto ensayado se aplica al recipiente el mis-
mo día que se siembran las semillas pulverizando la disper-
25 sión del compuesto uniformemente sobre la tierra con una pis-
tola de pulverización por atomización.

Después del tratamiento, los recipientes se llevan a
un invernadero mantenido a una temperatura y humedad adecua-
dos para el crecimiento de las plantas. Las plantas se ob-
30 servan 12 días después del tratamiento, y cada especie se

1 clasifica en una escala de 1-5. Una clasificación de 1 indica que las plantas brotan y crecen normalmente, y una clasificación de 5 indica que las plantas no brotan o mueren inmediatamente después de brotar. Clasificaciones de 2, 3 o 4 indican daño leve, moderado o grave, respectivamente. Los resultados observados para los compuestos de la invención objeto de ensayo en proporciones de 1,12 a 4,48 Kg/hectarea son como sigue. Los compuestos se identifican por sus números de ejemplo anteriores.

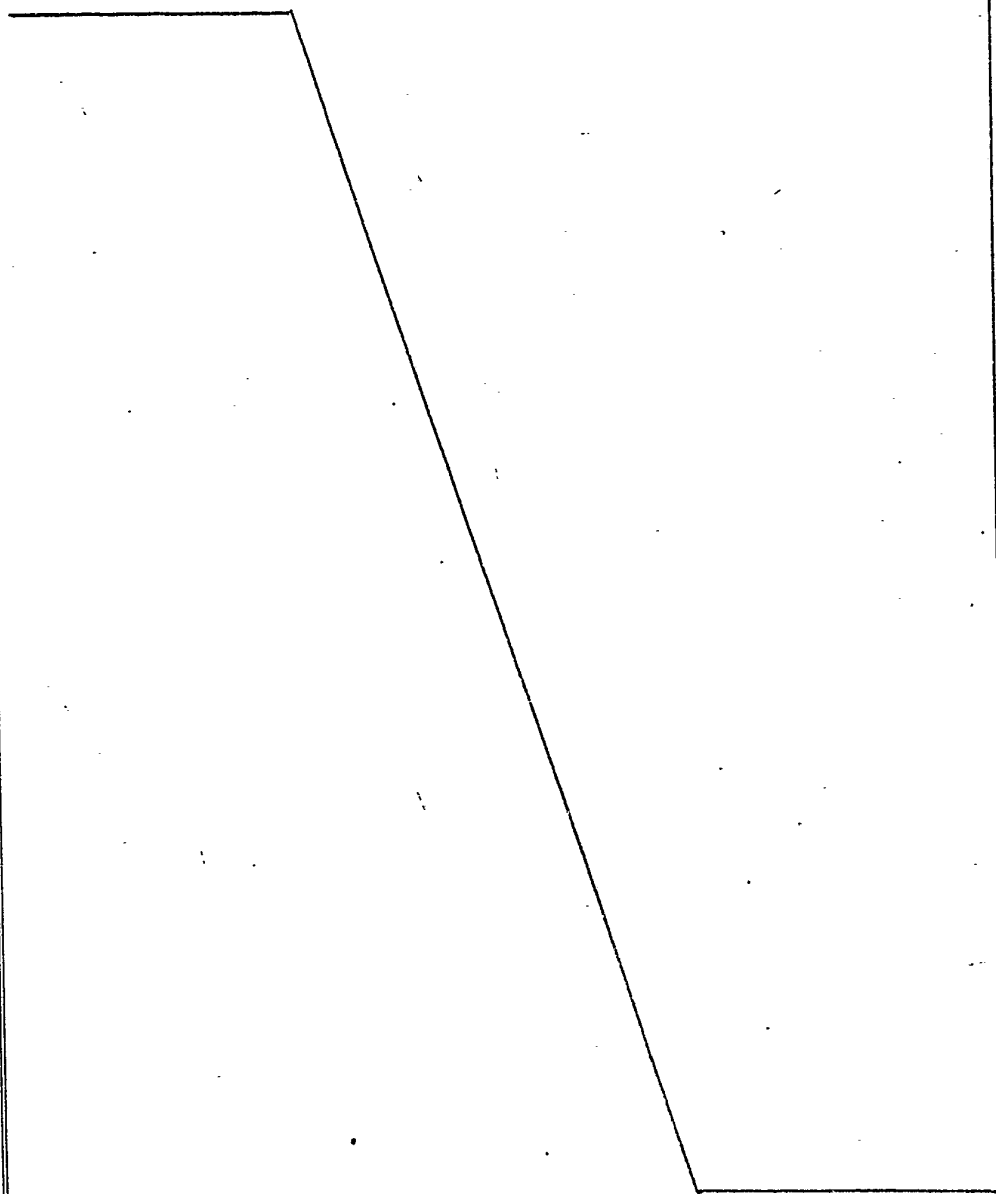
10

15

20

25

30



PLANTAS DE COSECHA

HIERBAS MALAS

Com- to No	Pro- pues ción Kg/Ha X 1,12	maiz Al- gón	Soja Tri- go	Al- fal fa- azu- ca- ra	Reno lacta	Arroz	Pe- pi- no	To- ma- te	Hier ba de co- rral	Qre- no po- ba- ras- co- rrera	Gre- hier ba ras- trera	Mos ta- za	Ble dos pe- cu- ro	Ha- lo- na pe- sil cu- ves ro tre	Ave no villa	Mara- no villa	Zinia	
1	1	3	1	1	3	2	1	2	4	3	4	1	4	4	3	2	2	1
5	4	3	1	2	3	2	2	4	4	4	4	3	4	4	4	4	3	2
10	1	2	1	2	1	3	3	1	4	3	4	1	3	4	2	3	2	1
	4	2	1	3	4	4	4	1	4	4	5	3	5	4	3	4	2	2
	1	1	1	1	2	1	1	1	4	4	4	1	4	4	2	1	1	1
	4	1	1	3	2	2	3	2	4	4	4	2	4	4	3	2	2	1
	4	4	1	3	3	2	4	1	4	4	5	2	4	4	4	3	2	1
15	1	3	-	1	2	1	3	4	5	4	5	1	4	5	4	1	1	1
	4	4	-	3	4	4	5	3	5	5	5	3	5	5	5	3	2	2
	1	4	3	2	2	3	4	3	4	4	5	2	4	4	4	3	2	2
	4	4	1	3	3	3	5	4	4	4	5	3	4	4	4	3	2	2
20	1	1	1	1	1	1	2	1	3	2	4	2	1	4	3	1	1	1
	4	2	1	1	2	3	2	1	4	2	5	2	3	4	4	2	2	2
	1	2	1	1	1	1	2	1	4	2	4	2	2	4	3	1	1	1
	4	3	1	2	1	2	2	2	5	3	5	1	3	5	4	2	1	1
25	1	1	1	1	1	2	1	1	2	1	3	2	1	3	2	1	1	1
	4	1	1	1	2	2	1	1	4	2	4	2	2	4	2	3	2	1
	1	1	1	1	1	2	3	-	5	3	5	2	3	4	3	3	2	1
	4	3	2	3	4	4	3	4	4	5	5	3	4	5	4	4	2	2
30	1	1	1	1	1	1	1	1	4	3	3	1	3	3	2	3	2	1
	4	4	1	1	3	2	3	3	5	4	5	3	4	5	4	4	2	2
	1	3	1	1	1	1	1	1	4	3	3	2	3	3	2	3	2	1
	4	4	1	1	3	3	3	2	5	4	5	3	4	4	4	3	2	2
35	1	1	1	1	1	1	1	1	4	3	3	1	3	3	2	3	2	1
	4	4	1	1	3	2	3	3	5	4	5	3	4	4	4	3	2	2
	1	3	1	1	2	2	1	2	4	3	4	2	3	4	3	3	2	1
	4	4	2	1	2	2	3	3	4	4	5	3	4	4	4	3	2	2
40	1	4	2	1	2	2	3	1	4	3	4	2	3	4	4	3	2	2
	4	4	2	1	3	3	3	2	4	4	5	3	4	4	4	3	2	2
	1	3	1	1	1	1	1	1	4	3	3	1	3	3	2	3	2	1
	4	4	1	1	2	2	3	3	4	4	5	2	3	4	4	3	2	2
45	1	4	2	1	1	1	1	1	4	3	3	2	3	4	4	3	2	2
	4	4	1	1	3	3	3	2	5	4	5	3	4	4	4	3	2	2
	1	3	1	1	2	2	1	2	4	3	4	2	3	4	3	3	2	1
	4	4	2	1	2	2	3	3	4	4	5	3	4	4	4	3	2	2
50	1	4	2	1	2	2	3	3	4	4	5	3	4	4	4	3	2	3
	4	4	2	1	2	2	3	3	4	4	5	3	4	4	4	3	2	3
	1	3	1	1	1	1	1	1	4	3	3	2	3	4	3	3	2	1
	4	4	2	1	2	2	3	3	4	4	5	3	4	4	4	3	2	3

PLANTAS DE COSECHA

	Com- pues- to Nº	Pro- por- ción Kg/Ha X 1,12	maiz	Al- go- dón	Soja	Tri- go	Al- fal- fa	Remo- lacha azu- care- ra	Arroz	Pe- pi- no
1	1	1	3	1	1	1	3	2	1	2
	4	4	3	1	1	2	3	2	2	4
5	2	1	2	1	2	2	1	3	3	1
	4	4	2	1	3	4	3	4	4	1
10	3	1	1	1	1	1	1	2	1	1
	4	4	2	1	2	2	2	3	2	3
15	4	1	1	1	1	3	2	2	3	1
	4	4	4	1	3	3	3	2	4	1
20	5	1	1	1	1	1	1	2	1	1
	4	4	1	1	2	4	3	3	2	2
25	6	1	3	-	1	2	1	3	4	1
	4	4	4	-	3	5	4	4	5	3
30	7	1	4	3	2	2	2	3	4	3
	4	4	4	1	3	4	3	3	5	4
35	8	1	1	-	1	1	1	1	2	1
	4	4	2	1	1	1	2	3	2	1
40	9	1	2	1	1	1	1	1	2	1
	4	4	3	1	1	2	1	2	2	2
45	10	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	4	4	1	1	1	1	2	2	1	1
50	11	1	1	1	1	2	1	2	3	-
	4	4	3	2	3	4	4	3	3	4
55	12	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	4	4	4	1	1	3	3	2	3	3
60	13	1	3	1	1	1	2	2	1	2
	4	4	4	2	1	2	2	3	1	3

PAS DE COSECHA						HIERBAS MALAS									
Tri- go	Al- fal- fa	Remo- lacha- azu- care- ra	Arroz	Pe- pi- no	To- ma- te	Hier- ba de co- rral	Que- no- podo blan- co	Gran hier- ba ras- trera	Mos- ta- za	Ble- dos	Ha- lo- pe- cu- ro	Ave- na sil- ves- tre	He- no	Mara- villa	Zinia
1	3	2	1	2	2	4	3	4	1	4	4	3	2	2	1
2	3	2	2	4	3	4	4	4	3	4	4	4	4	3	2
2	1	3	3	1	1	4	3	4	1	3	4	2	3	2	1
4	3	4	4	1	4	4	4	5	3	5	4	3	3	4	2
1	1	2	1	1	1	4	4	4	1	4	4	2	2	1	1
2	2	3	2	3	2	4	4	4	2	4	4	3	3	2	1
3	2	2	3	1	2	4	3	5	2	3	4	3	2	1	2
3	3	2	4	1	2	4	4	5	2	4	4	4	3	2	1
1	1	2	1	1	1	4	4	4	1	3	4	2	2	1	1
4	3	3	2	2	3	4	4	4	2	4	4	3	3	2	2
2	1	3	4	1	1	5	4	5	1	4	5	4	1	1	1
5	4	4	5	3	3	5	5	5	3	5	5	5	3	2	2
2	2	3	4	3	2	4	4	5	2	4	4	4	3	2	2
4	3	3	5	4	3	4	4	5	3	4	4	4	3	2	2
1	1	1	2	1	3	3	2	4	2	1	4	3	1	1	1
1	2	3	2	1	2	4	2	5	2	3	4	4	2	2	2
1	1	1	2	1	1	4	2	4	2	2	4	3	1	1	1
2	1	2	2	2	2	5	3	5	1	3	5	4	2	2	1
1	1	1	1	1	1	2	1	3	2	1	3	2	1	1	1
1	1	2	2	1	1	4	3	4	2	3	4	2	3	2	1
1	2	1	2	3	2	5	3	5	2	3	4	3	3	2	1
3	4	4	3	3	4	3	4	5	3	4	5	4	4	2	2
1	1	1	1	1	1	4	3	3	1	3	3	2	3	2	1
1	3	3	2	3	3	2	5	4	3	4	4	4	3	2	2
1	1	2	2	1	2	2	4	3	2	3	4	3	3	1	1
1	2	2	3	1	3	3	4	3	3	3	4	4	3	2	3

PLANTAS DE COSECHA

HIERBAS MALAS

Com- pues to No Kg/Ha	Maiz Al- go- dón	Soja Tri- go	Al- fa- azú- ca- re- ra	Arroz	Pe- pi- no	Ho- ma- de	Hier- ba de co- rral	Que- nopo- dio blan- co	Gran hierba ras- trera	Mos- taza	Fle- dos	Ha- lo- pe- cu- ro	Ave- na- sil- ves- tre	Re- Ma- no villa	Zinia				
14	1	1	1	1	2	1	2	2	4	3	5	2	2	3	4	1	3	1	1
5	4	1	2	3	3	2	3	4	3	4	3	3	4	2	3	4	3	2	2
15	1	1	1	1	1	1	1	4	2	4	4	1	2	3	4	2	1	1	1
16	4	2	2	2	2	3	2	4	3	4	4	2	4	3	4	3	2	1	1
10	1	1	1	2	1	1	1	4	3	4	4	2	4	2	3	4	3	1	1
17	4	3	2	1	2	3	2	4	3	4	4	2	4	3	4	3	3	2	1
18	1	1	1	1	1	1	1	1	2	3	4	2	3	1	2	2	1	1	1
15	4	1	1	1	2	1	1	1	1	1	3	1	1	1	2	1	1	1	1
19	1	1	1	1	1	1	1	4	3	3	4	2	4	2	3	4	2	3	1
20	4	3	1	2	3	1	3	4	4	4	4	3	4	4	4	3	4	3	2
20	1	1	1	1	1	1	1	4	3	4	4	1	4	3	4	3	2	2	1
21	4	3	1	2	2	2	2	4	4	4	5	2	4	4	4	3	3	2	1
22	1	1	1	1	1	1	1	4	2	3	4	1	2	4	2	4	1	1	1
23	4	4	1	2	3	1	2	4	3	4	4	3	4	3	3	4	3	2	1
24	1	1	1	1	2	2	1	3	3	3	3	1	2	3	1	1	1	1	1
25	4	2	3	2	1	1	2	4	4	4	4	2	4	4	4	3	2	1	2
25	1	1	1	1	1	1	1	4	2	2	4	1	2	4	2	3	1	1	1
30	4	2	2	2	2	1	1	4	3	2	4	2	4	3	3	2	2	1	1

1

PLANTAS DE COSECHA

	Com- pues- to Nº	Pro- por- ción Kg/Ha x 1,12	Maiz	Al- go- dón	Soja	Tri- go	Al- fal- fa	Remo- lacha azu- care- ra	Arroz	Pe- pi- no	To- ma- te
5	14	1	1	1	1	1	1	2	1	2	2
		4	4	1	1	2	2	3	2	3	3
	15	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
		4	2	1	1	2	2	2	3	3	2
	16	1	1	1	1	1	1	2	1	1	1
		4	3	2	2	1	2	3	1	3	2
10	17	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
		4	1	1	1	1	1	2	1	1	1
	18	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
		4	2	1	1	1	1	2	1	1	2
15	19	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
		4	3	1	1	2	2	3	1	3	3
	20	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
		4	3	1	1	2	2	2	2	2	2
	21	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
		4	4	1	2	2	2	3	1	2	2
20	22	1	1	1	1	1	1	2	2	1	1
		4	2	2	3	3	2	1	1	2	2
	23	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
		4	1	1	1	1	1	3	1	1	1
25	24	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
		4	2	1	2	2	2	2	1	3	2
	25	1	1	-	1	1	1	2	1	1	1
		4	2	-	2	1	2	1	1	2	3

30

S DE COSECHA

HIERBAS MALAS

Tri- go	Al- fal- fa	Remo lacha azu- care- ra	Arroz	Pe- pi- no	To- ma- te	Hier- ba de co- rral	Que- nopo- dio blan- co	Gran hierba ras- trera	Mos- taza	Ble- dos	Ha- lo- pe- cu- ro	Ave- na sil- ves- tre	He- no	Mara- villa	Zinia
1	1	2	1	2	2	4	3	5	2	3	4	1	3	1	1
2	2	3	2	3	3	4	3	4	3	3	4	2	3	2	2
1	1	1	1	1	1	4	2	4	1	3	4	2	1	1	1
2	2	2	3	3	2	4	3	4	2	4	4	3	3	2	1
1	1	2	1	1	1	4	3	4	2	3	4	2	3	1	1
1	2	3	1	3	2	4	3	4	2	3	4	3	3	2	1
1	1	1	1	1	1	1	2	3	1	2	2	1	1	1	1
1	1	2	1	1	1	2	3	4	2	3	4	2	2	1	1
1	1	1	1	1	1	1	1	3	1	1	2	1	1	1	1
1	1	2	1	1	2	4	3	4	2	3	4	2	2	2	1
1	1	1	1	1	1	4	3	4	2	3	4	2	3	1	1
2	2	3	1	3	3	4	4	4	3	4	4	3	4	3	2
1	1	1	1	1	1	4	3	4	1	4	3	3	2	2	1
2	2	2	2	2	2	4	4	5	2	4	4	3	3	2	1
1	1	1	1	1	1	4	2	4	1	2	4	2	1	1	1
2	2	3	1	2	2	4	3	4	3	3	4	3	3	2	1
1	1	2	2	1	1	3	3	3	1	2	3	1	1	1	1
3	2	1	1	2	2	4	4	4	2	4	4	3	2	1	2
1	1	1	1	1	1	4	2	4	1	2	3	1	1	1	1
1	1	3	1	1	1	4	3	4	2	4	3	1	3	2	1
1	1	1	1	1	1	3	2	4	1	2	3	2	2	1	1
2	2	2	1	3	2	4	3	4	1	4	4	3	3	2	1
1	1	2	1	1	1	4	3	4	2	3	3	3	2	1	1
1	2	1	1	2	3	4	3	4	2	3	4	3	3	2	1

1 Los compuestos nuevos de esta invención son óptimos
utilizados en los nuevos métodos herbicidas aquí expues-
tos. Los métodos herbicidas de esta invención son métodos
5 para inhibir el crecimiento de hierbas malas e impedir la
germinación de semillas de hierbas malas en sembrados que
comprenden la aplicación de una cantidad herbicidamente e-
ficaz de un compuesto de esta invención al sembrado antes
de brotar las hierbas malas. Las incorporaciones preferidas
de los métodos son las que utilizan los compuestos preferi-
10 dos citados anteriormente.

Como los datos anteriores ponen de manifiesto, los
métodos herbicidas son seguros para utilizar en muchas plan-
tas de cosecha económicamente importantes, de las que el al-
godón, la soja y la remolacha azucarera son particularmente
15 preferidas. Otras plantas de cosecha en las que se utilizan
ventajosamente los compuestos son patatas, tomates, tabaco,
cebollas, melones y pepinos.

Los compuestos controlan muchas hierbas malas que pla-
gan y dañan las plantas de cosecha anteriores y otras, como
20 ilustran los datos anteriores. Algunos de los compuestos
controlan otras malas hierbas nocivas, incluyendo Solanum
nigrum, Chenopodium album, Polygonum convolvulus, Datura
stramonium, Portulaca oleracea, Convolvulus arvensis, Fuma-
ria officinalis, Echinochloa crus-galli, Setaria sp., Poa
25 annua, y Phalaris minor.

En general, lo mejor es llevar a cabo los métodos her-
bicidas aplicando los compuestos antes de que las semillas
de las plantas de cosecha sean sembradas, pero después de
que se ha preparado el sembrado para la siembra.

30 Usualmente es lo eficaz incorporar el compuesto a

1 la capa superior del suelo mezclando la tierra con un uten-
silio tal como un escardillo giratorio, un cultivador gira-
torio o un escarificador de discos después que se ha aplica-
do el compuesto al sembrado. El aparato de incorporación de-
5 be mezclar el compuesto en una capa de la tierra desde apro-
ximadamente 5 a 15 cm de profundidad.

Por lo menos una cantidad herbicida efectiva del com-
puesto tiene que ser aplicada al sembrado para llevar a cabo
los métodos herbicidas. En general, las cantidades herbicidas
10 efectivas están en el intervalo de unos 0,28 a unos 11,2 Kg/
Ha. El intervalo preferido de proporción de aplicaciones es-
tá entre aproximadamente 0,56 y aproximadamente 4,48 Kg/Ha.
Los expertos en la materia se darán cuenta de que a veces se-
rán necesarias cantidades por encima y por debajo del inter-
15 valo considerado para obtener los mejores resultados de la
práctica de los métodos herbicidas.

Los compuestos, los métodos herbicidas y las composi-
ciones herbicidas de esta invención inhiben el crecimiento
de hierbajos de siembra y el brote de hierbajos en una exten-
20 sión que depende de la especie de hierbajo y de la identidad
y las cantidades de los compuestos aplicados. En algunos ca-
sos, como muestran los datos anteriores de los ensayos herbi-
cidas, se mata la población total del hierbajo. En otros ca-
sos, las hierbas malas brotadas solo son dañadas, o parte
25 de las hierbas malas son muertas y parte son dañadas. El da-
ño de la hierba mala sembrada que crece en la tierra de cul-
tivo es altamente beneficioso a la planta de cosecha ya que
las plantas de cosecha que crecen normalmente sombrean a la
hierba mala que crece lentamente. El efecto de sombreado de
30 la planta de cosecha es especialmente significativo en plan-

1 tas copudas tal como el algodón o cualquiera de la familia de las alubias.

5 Si bien los compuestos de esta invención se pueden aplicar al sembrado en forma pura es mucho mas conveniente aplicar una de las composiciones herbicidas aquí descritas. Las composiciones herbicidas de esta invención contienen uno o mas de los compuestos de esta invención mezclados con por lo menos un soporte inerte. Los soportes inertes pueden ser líquidos o sólidos.

10 Los soportes inertes que contienen las composiciones y los métodos de fabricación de las composiciones son los convencionales en la técnica de los productos químicos agrícolas. Sin embargo se dará una explicación de la formulación de nuestras composiciones herbicidas, con objeto de asegurar que los mejores métodos estén claros.

15 Muy a menudo los compuestos se formulan como composiciones concentradas que se aplican al suelo en forma de dispersiones o emulsiones acuosas que contienen desde aproximadamente 0,1 % hasta aproximadamente 1 % del compuesto. Composiciones dispersables o emulsionables en agua son o bien sólidos finamente divididos usualmente conocidos como polvos humeatables, o líquidos, generalmente conocidos como concentrados emulsionables.

25 Los polvos humeatables herbicidas constan de una mezcla íntima del compuesto activo, un soporte inerte, y tensoactivos. La concentración del compuesto activo generalmente es desde aproximadamente 10 % hasta aproximadamente 90 % El soporte generalmente se elige de entre las arcillas atapulgita, las arcillas montmorillonita, las tierras de infusorios, y los silicatos purificados. Los tensoactivos

30

1 eficaces que comprenden desde aproximadamente 0,5 por cien
hasta aproximadamente 10 por cien del polvo humeizable, se
encuentran entre las ligninas sulfonadas, los naftalensul-
5 fonatos condensados, los naftalensulfonatos, los alquilben-
cenosulfonatos, y los sulfatos de alquilo y tensoactivos
no iónicos tales como aductos de óxido de etileno y fenol.

Los concentrados emulsionables herbicidas típicos de
los compuestos contienen una concentración adecuada del
compuesto activo tal como desde aproximadamente 0,05 a a-
10 proximadamente 0,60 Kg/litro de líquido, disuelto en un
soporte inerte que es una mezcla de disolvente orgánico no
miscible en agua y emulsores. El disolvente orgánico se eli-
ge con relación a su validez y su coste. Disolventes orgá-
nicos útiles son los aromáticos, especialmente los xilenos,
15 y las fracciones del petróleo, especialmente las fraccio-
nes del petróleo olefínicas y nafténicas de ebullición al-
ta tales como el nafta de aromáticos pesado. También se
pueden utilizar otros disolventes orgánicos, tales como los
disolventes terpénicos que incluyen derivados de la rosina.
20 Los emulsores, que comprenden aproximadamente el 0,5 a 10
por cien de los concentrados emulsionables, se eligen de
los mismos tipos de los tensoactivos utilizados para los
polvos humeizables.

Las composiciones granulares también son formas có-
25 modas para aplicar los compuestos, distribuyendo simplemen-
te la composición uniformemente sobre la tierra de cultivo.
Los gránulos herbicidas constan típicamente de un compuesto
disperso sobre un soporte inerte granular de los cuales es
típica la arcilla groseramente triturada. El tamaño de las
30 partículas de tales gránulos normalmente oscila entre 0,1

1 y aproximadamente 3 mm. El procedimiento de formulación normal comprende la disolución del compuesto en un disolvente tal como querosén o nafta de aromáticos pesados, y aplicación de la disolución al soporte en un mezclador adecuado. Menos económicamente, el compuesto se puede dispersar en una pasta compuesta de arcilla húmeda u otro soporte, pasta que luego se seca y se muele groseramente para obtener el producto granular deseado.

5 Las composiciones herbicidas se pueden aplicar a la tierra de cultivo mediante el uso de equipo convencional. Por ejemplo, las composiciones dispersas en agua se aplican mediante pulverizadores que pueden ser llevados a mano, montados en tractor, autopropulsados o remolcados. Las composiciones granulares se aplican mediante cualquiera de los muchos aplicadores que que son ahora de uso común. El operario del equipo de aplicación solamente necesita tener cuidado de aplicar una cantidad de composición por hectarea que proporcione la proporción de aplicación del compuesto deseada, y de aplicarla uniformemente a través del area de la tierra de cultivo.

10 Las composiciones herbicidas de la invención pueden contener como único ingrediente activo un compuesto de fórmula (I). Alternativamente, también pueden contener otros herbicidas tales como herbicidas de urea, por ejemplo: 3-(3,4-diclorofenil)-1-metoxi-1-metilurea; 3-(4-clorofenil)-1-metoxi-1-metilurea; 3-(4-bromofenil)-1-metoxi-1-metilurea; 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea; N⁴-(4-clorofenoxi)-fenil-N,N-dimetilurea; y N¹-(3-cloro-4-metoxifenil)-N,N-dimetilurea; herbicidas de triazina tales como 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina; 4-amino-6-t-butil-3-

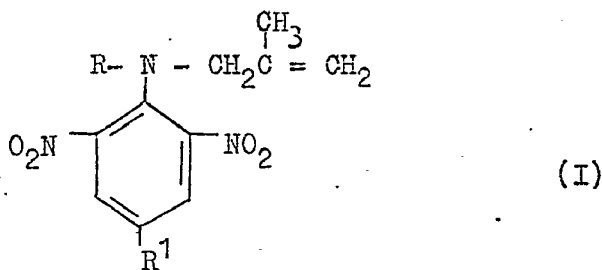
1 (metiltio)-1,2,4-triazina-5-ona; 2-cloro-4,6-bis-(etilamino)-
 1,3,5-triazina; 4-etilamino-2-metiltio-6-t-butilamino-1,3-
 5-triazina; herbicidas fenoxi tales como ácido 4-(2,4-dicloro-
 rofenoxi)-butírico; ácido 4-(4-cloro-2-metilfenoxi)-butíri-
 5 co; y ácido 2 [(4-cloro-o-tolil)oxi] -propionico; herbicidas
 de carbamato tales como isopropil-N-(3-clorofenil)carbamato;
 herbicidas de amidas tales como N-(4-clorofenil)-2,2-dimetil-
 valeramida y 2-(α -naftoxi)-N,N-dietilpropionamida; o herbi-
 cidias tales como 2-(1-metil-n-propil)-4,6-dinitrofenol;
 10 3,5-dinitro-N,N-dipropilsulfanilamida; 5-amino-4-cloro-2-
 fenil-3-piridazona y 1-(5-t-butil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-1,
 3-dimetilurea, y herbicidas de tiolcarbamato tales como
 tiocarbamato de S-etil-N,N-dipropilo..

15 En resumen, la Patente de Invención que se solicita-
 deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar una 2,6-dinitroanilina de
 fórmula general (I):

20

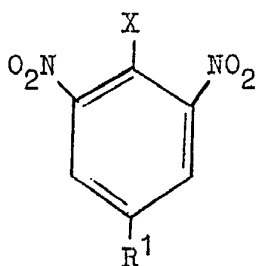


25

en la que R representa un radical etilo, propilo o alilo,
 y R¹ representa un radical alquilo C₁-C₄, trifluormetilo,
 difluormetilo, metilsulfonilo o sulfamoilo que comprende
 la reacción de un dinitrobenzeno de fórmula

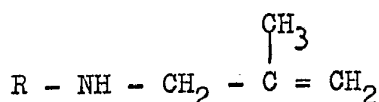
30

1



5

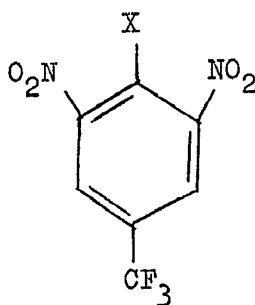
10 en la que X es un átomo de halógeno, preferiblemente un átomo de cloro y R¹ es como se definió anteriormente, con una amina de fórmula:



en la que R es como se definió anteriormente.

15

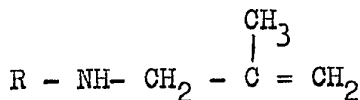
2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 en el que un compuesto de fórmula:



20

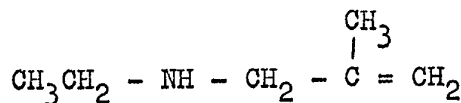
1 en la que X es como se definió en la reivindicación 1, se hace reaccionar con una amina de fórmula:

25



3. Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2 en el que dicha amina tiene la fórmula:

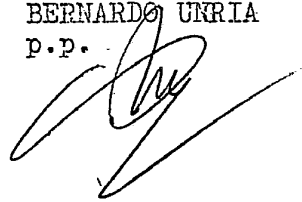
30



1 4. Se reivindica por último como objeto sobre el
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
UN METODO PARA PREPARAR UNA 2,6-DINITROANILINA.

5 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente memoria descriptiva que consta de veintidos pá-
ginas mecanografiadas.

Madrid 18 de marzo de 1975
BERNARDO UKRIA
P.P.



10

15

20

25

30

