



ESPAÑA

19 ES	21	NUMERO	10 A2
	22	FECHA DE PRESENTACION	

459.472

1er. CERTIFICADO DE ADICION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
643.226	22.12.75	EE.UU. de A.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	61 PATENTE A LA CUAL SE ADICIONA
	C07C, H01N 9/20	406.098

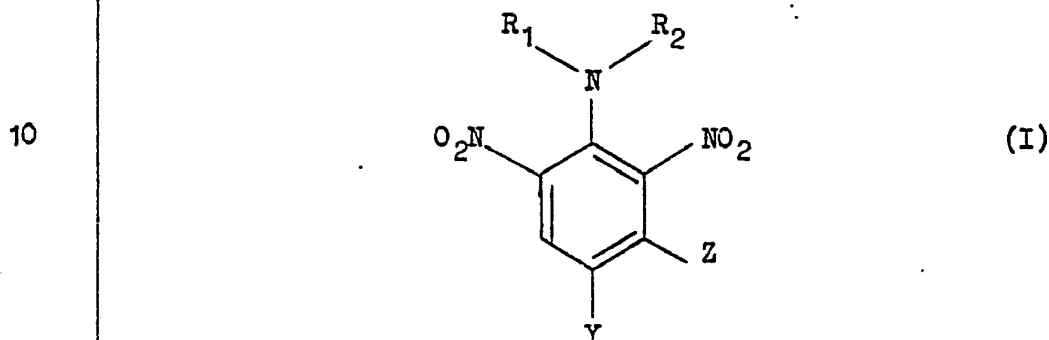
54 TITULO DE LA INVENCIÓN

Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal No.406.098 concedida el 9 de mayo de 1.975, por: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE DERIVADOS DE LA 2,6-DINITROANILINA.

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)
Albert William Lutz., Robert Eugene Diehl
73 TITULAR (ES)
74 REPRESENTANTE
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

La presente invención tiene por objeto introducir mejoras en el procedimiento para preparar derivados de 2,6-dinitroanilina, según la patente principal No. 406.098, que tienen una eficacia herbicida excepcional.

5 El procedimiento de la invención proporciona compuestos de la siguiente fórmula estructural:



15 donde  $R_1$  es hidrógeno;  $R_2$  es *s*-alquilo  $C_3-C_7$ ; mono-cloro-*s*-alquilo  $C_3-C_4$  ó metoxi-*s*-alquilo  $C_3-C_4$ ; Z es  $-CHR_3OCH_3$ , siendo  $R_3$  hidrógeno o  $-CH_3$ ; e Y es cloro o alquilo seleccionado del grupo que consiste en  $-CH_3$ ,  $-C_2H_5$ , *n*-Pr, *i*-Pr, *g*-Bu e *i*-Bu y compuestos de la fórmula (I) seleccionados del grupo en donde

20  $R_1$  es hidrógeno; Z es  $-CH_3$ ; y  $R_2$  e Y respectivamente son  $-CH(C_2H_5)_2$  e *i*-Pr o  $-CH(C_2H_5)_2$  y  $-C_2H_5$  o  $-CH(C_2H_5)_2$  y *n*-Bu o  $-CH(C_2H_5)_2$  y *n*-Pr o  $-CH(C_2H_5)_2$  y *n*-Bu o *i*-Pr y  $-C_2H_5$  ó *g*-Bu y  $-C_2H_5$  o *i*-Pr e *i*-Pr o *g*-Bu e *i*-Pr o  $-CH(C_2H_5)CH_2Cl$  y  $-Cl$  o  $-CH(CH_3)-n-Pr$  y  $-C_2H_5$  o  $CH(C_2H_5)CH_2Cl$  y  $-C_2H_5$  o  $CH(CH_3)CH_2Cl$

25 y  $-C_2H_5$  o  $-CH(CH_3)CH_2CH_2Cl$  y  $-C_2H_5$  o  $-CH(C_2H_5)-n-Pr$  y  $-C_2H_5$  o *g*-Bu y *n*-Pr o  $-CH(CH_3)-n-Pr$  y *n*-Pr o  $CH(CH_3)-n-Pr$  e *i*-Pr o  $-CH(C_2H_5)CH_2Cl$  y *n*-Pr o  $-CH(C_2H_5)CH_2Cl$  e *i*-Pr o  $-CH(CH_3)CH_2Cl$  y *n*-Pr o  $-CH(CH_3)CH_2Cl$  e *i*-Pr o  $-CH(CH_3)CH_2-CH_2Cl$  y *n*-Pr o  $-CH(CH_3)CH_2CH_2Cl$  e *i*-Pr o  $-CH(C_2H_5)-n-Pr$  y *n*-Pr o  $-CH(C_2H_5)-n-$

30 *Pr* e *i*-Pr o  $-CH(CH_3)CH_2OCH_3$  y  $-C_2H_5$  o  $-CH(CH_3)CH_2OCH_3$  y *n*-Pr o

-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> e i-Pr o -CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> e i-Pr o -CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-  
CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> y -CH<sub>3</sub> o -CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> y -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> o -CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>  
y n-Pr o -CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> e i-Pr; y compuestos de la fórmula  
(I) seleccionados del grupo en donde R<sub>1</sub> es hidrógeno, R<sub>2</sub> es  
5 i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> o n-Pr, Z es -CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> e Y es i-Pr o -CH<sub>3</sub> o -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; R<sub>1</sub> es  
hidrógeno, R<sub>2</sub> es -CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> e Y es n-Bu; R<sub>1</sub> es hidrógeno, R<sub>2</sub> es  
n-Bu, Z es -CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> e Y es i-Pr; R<sub>1</sub> es hidrógeno, R<sub>2</sub> es i-Pr, Z  
es -CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> e Y es n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; R<sub>1</sub> es hidrógeno, R<sub>2</sub> es CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, Z  
es CH<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> e Y es CH<sub>3</sub>.

10 Dentro de esta clase de compuestos, son especialmen-  
te preferidos aquellos que tienen un sustituyente metoximetil-  
eno en posición meta al grupo amino. Esto se basa en el au-  
mento inesperado en la actividad herbicida de preemergencia  
atribuible al sustituyente metoxi en un grupo de metilo en  
15 posición meta. Acoplado con la utilidad de estos compuestos  
como un compuesto preferido dentro de esta categoría, está  
N-(1-etilpropil)-2,6-dinitro-3-metoximetil-p-toluidina.

Los compuestos obtenidos por el procedimiento de la  
invención son útiles para usarse en un método herbicida de pree-  
20 mergencia, que comprende la aplicación de una cantidad herbici-  
damente efectiva de uno o más de los nuevos compuestos preceden-  
tes a la tierra que contiene las semillas de especies de plantas  
indeseables a ser controladas.

También se pueden usar en un método herbicida de post-  
25 emergencia, que comprende la aplicación de una cantidad herbici-  
damente efectiva de uno o más de los nuevos compuestos preceden-  
tes en donde Z es -CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> al follaje de las plantas indeseables  
a ser controladas.

Preferiblemente, la aplicación de los ingredientes ac-  
30 tivos se hace utilizando las composiciones herbicidas descritas

mas adelante mediante métodos de aplicación convencionales.

Las composiciones herbicidas son formulaciones sólidas o líquidas que comprenden una cantidad efectiva de uno o más de los nuevos compuestos de 2,6-dinitroanilina con un coadyuvante herbicida, es decir, un portador inerte u otro auxiliar de formulación convencional.

La preparación de dichas composiciones involucra ampliamente la mezcla de una cantidad efectiva del agente herbicida y el coadyuvante.

El uso de los nuevos compuestos obtenidos por el procedimiento de la presente invención involucra ampliamente la aplicación de una cantidad efectiva de los mismos, preferiblemente formulados como una composición herbicida según se describió anteriormente a la tierra que contiene las semillas de las plantas a ser controladas.

Las formulaciones típicas incluyen, por ejemplo, polvos, concentrados de polvo, polvos humectables, granulados, y similares. La aplicación mediante métodos y equipos convencionales se realiza generalmente a regímenes de aproximadamente 0,07 kg/Ha a aproximadamente 22,40 kg/Ha y preferiblemente 0,28 a 8,96 kg/Ha de material activo.

Los polvos se preparan generalmente moliendo entre sí aproximadamente 1 % a 15 % en peso del material activo con aproximadamente 99 % a 85 % en peso de un diluyente sólido, tal como attapulguita, caolín, tierra de diatomeas, tierra de batán, talco, piedra pómez o similares.

Los concentrados de polvo se preparan de manera similar a los polvos excepto que generalmente se utiliza aproximadamente 15 % a aproximadamente 95 % en peso de material activo.

Las formulaciones granulares pueden prepararse aplican

do una solución líquida del material activo a portadores granulares sorbedores, tales como attapulguita, caolín, o gránulos de diatomita. Alternativamente, pueden mezclarse con portadores inertes y aplicarse a gránulos no sorbedores, tales como arena o piedra caliza.

Los polvos humectables se preparan moliendo el ingrediente activo con un portador sólido, tal como se usan en las formulaciones de polvo. Generalmente, se utiliza aproximadamente 25 % a 75 % en peso del material activo y de aproximadamente 73 % a 23 % en peso del portador sólido. Además, generalmente se agrega aproximadamente 1 % a 5 % en peso de un agente dispersante, tal como sales de metales alcalinos de ácido naftaleno sulfúrico y mezclas aniónicas-no iónicas, y aproximadamente 1 % a 5 % en peso de un agente tensioactivo, tal como alcoholes de polioxietileno, ácidos, aductos, ésteres de ácido graso de sorbitán y ésteres de sorbitol.

De este modo, en general, las composiciones herbicidas se caracterizan como mezclas de aproximadamente 1 % a aproximadamente 95 % de ingrediente activo con el resto siendo uno o más coadyuvantes herbicidas o auxiliares de formulación. Las gamas preferidas en particular para diversos tipos de las composiciones se han especificado anteriormente. Como se ha mencionado, se utilizan de una manera convencional como tales o con una dilución adicional dependiendo de las circunstancias particulares enfrentadas por el granjeo.

Las formulaciones de polvo humectable generalmente se dispersan en agua y se aplican como un rocío líquido al área o lugar donde se desea el control de las especies de plantas indeseables.

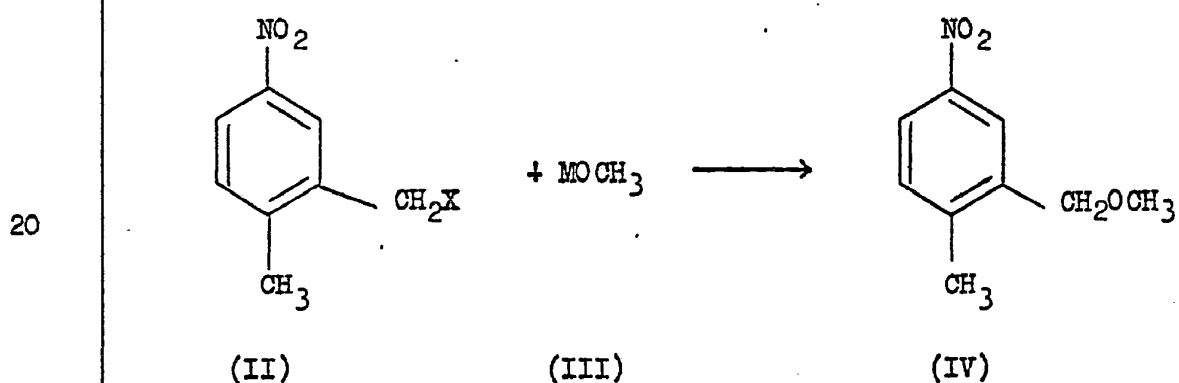
Para uso como herbicidas de preemergencia, los polvos

o los rocíos líquidos que contienen el compuesto activo pueden aplicarse a la tierra poco después de la plantación o pueden incorporarse en la tierra mediante la técnica referida como incorporación preplantar.

5 Para uso como herbicidas de postemergencia, la aplicación se realiza al follaje de las especies de plantas indeseables.

El procedimiento químico de la presente invención se caracteriza por la reacción de sustitución nucleófila de una  
10 etapa entre un metóxido de metal alcalino y un compuesto de 2-metil-5-nitrobencilo para producir 2-metil-5-nitrobencil éter metílico y los equivalentes obvios del mismo. El éter es un intermediario útil para la preparación de compuestos de metametoximetileno de la fórmula (I).

15 Esta reacción se representa gráficamente a continuación:



25 en donde M es un metal alcalino y X es un sustituyente de bencilo saliente, preferiblemente cloro, bromo o tosilo. El cloruro de 2-metil-5-nitrobencilo se prefiere como el compuesto de fórmula (II). Se prefiere emplear metanol o un solvente orgánico no prótico tal como dimetoxietano o benceno como un  
30 solvente para esta reacción. La conversión puede realizarse

convenientemente mezclando los reaccionantes y calentando a temperaturas que varían de temperatura ambiente a aproximadamente 80°C. Cuando se utiliza metanol, se prefiere el calentamiento a reflujo para evitar la necesidad de recurrir a recipientes herméticamente cerrados.

5.

Otras reacciones útiles en combinación con la presente invención se señalan en las ilustraciones más adelante.

Como la base, se prefieren los metóxidos de sodio o potasio. La reacción se lleva a cabo preferiblemente calentando los reaccionantes en un solvente orgánico. Puede utilizarse un alcohol, tal como metanol como el medio de reacción.

10.

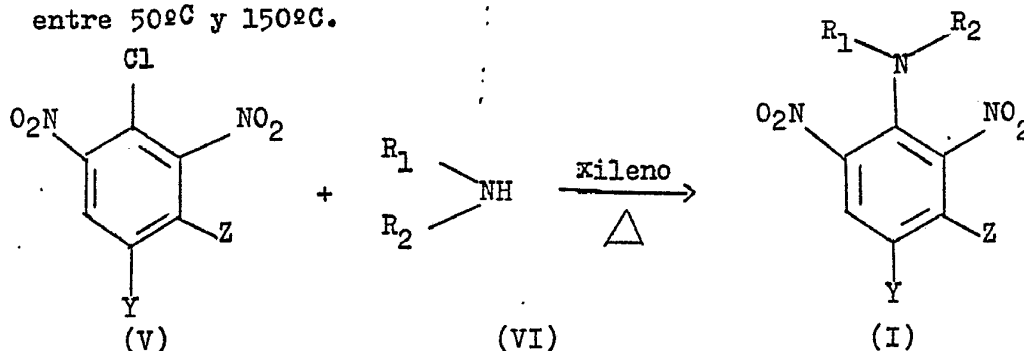
Otra realización para la síntesis de diversos compuestos de dinitroanilina empleados para llevar a cabo la presente invención involucra una sustitución nucleófila de un l-sustituyente, tal como un grupo cloro, con la amina apropiadamente substituidas. Si bien cloro es un substituyente preferido, y la descripción es en términos del mismo, están incluidos aquí otros substituyentes equivalentes convencionales, tales como bromo o iodo. El desplazamiento puede realizarse con o sin un solvente orgánico, tal como tolueno, benceno o preferiblemente xileno.

15.

20.

La reacción, que gráficamente se ilustra seguidamente, se lleva a cabo calentando los reaccionantes, preferiblemente entre 50°C y 150°C.

25.



30.

- Los clorobenceno intermediarios pueden prepararse haciendo reaccionar una anilina apropiadamente substituida con cloroformiato de etilo en benceno entre aproximadamente 10°C y 50°C para proporcionar la N-(etoxicarbonil)-3,4-substituida anilina correspondientemente substituida. Este producto luego se trata con una solución fría de ácido sulfúrico y nítrico, es decir, entre aproximadamente 0°C y 20°C para obtener la N-(etoxicarbonil)-3,4-disubstituida-2,6-dinitroanilina. La reacción del producto así formado con ácido sulfúrico a una temperatura elevada, preferiblemente entre aproximadamente 100°C y 150°C, convierte el producto de N-(etoxicarbonilo) a la 3,4-disubstituida-2,6-dinitroanilina. El grupo amino es reemplazado por un átomo de cloro calentando primeramente el compuesto con ácido acético glacial y diazoando la amina con una mezcla de nitrito de sodio en ácido sulfúrico. Esto es seguido por el tratamiento de la mezcla diazoada con una mezcla de cloruro cuproso en ácido clorhídrico, y luego calentando la mezcla así formada a aproximadamente 40°C-80°C para obtener el compuesto clorado.
- Una forma preferida para la preparación de compuestos de fórmula (I) en donde R<sub>2</sub> es un grupo mono-cloro-s-alquilo involucra el uso de la hidroxialquil amina apropiada con el compuesto de fórmula (V). La N-hdroxialquil anilina resultante se convierte en la N-cloralquil anilina deseada de fórmula (I) haciéndola reaccionar con SOCl<sub>2</sub>.
- Quando existe un átomo de carbono asimétrico en los compuestos de dinitroanilina precedentes, puede existir isomerismo óptico. Por lo tanto, tales compuestos pueden emplearse como antímeros separados o en forma mezclada, como en una composición racémica. A menos que haya una indicación de lo contrario

5. con relación a un compuesto determinado, se quiere incluir aquí la composición no desdoblada. La separación de los anti-meros, cuando se desea, puede efectuarse mediante técnicas de desdoblamiento convencionales. Un método conveniente se relaciona con la introducción de un sustituyente ópticamente activo, tal como un grupo de (-)-s-butilamino en el sistema de anillo, como ser por nucleosustitución.

10. La presente invención y la preparación de los ingredientes activos se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos e ilustraciones. Las partes y porcentajes aquí son en peso a menos que se indique lo contrario.

#### Ilustración A

##### Preparación de 3-(metoximetil)-p-toluidina

15. Se disolvió 2-metil-5-nitrobencil éter metílico (11,5 g) en 125 ml de etanol absoluto. A esto se agregó una solución de monohidrato de sulfuro de sodio (48,3 g) y bicarbonato de sodio (16,7 g) en 75 ml de agua. La mezcla resultante se sometió a reflujo hasta que cromatografía por capa delgada indicó que todo el material de partida había desaparecido. La mezcla luego  
20. se concentró en vacío hasta obtener un sólido oleoso. Se agregó cloruro de metileno y la mezcla se filtró. La capa de cloruro de metileno se separó y se secó. Luego de la eliminación del agente desecante, el solvente se concentró en vacío para proporcionar 9,3 g de un líquido anaranjado móvil que se utilizó  
25. para preparar el compuesto de la ilustración B.

#### Ilustración B

##### Preparación de N-(1-etilpropil)-3-(metoximetil)-p-toluidina

30. Una suspensión de 3-metoximetil-p-toluidina (9,3 g) en 40 ml de dietil cetona y tamices moleculares 5A (19 g) se agitó a temperatura ambiente durante 15 horas. La mezcla luego se

- filtró y el filtrado se trató con dietil cetona adicional (10-15 ml) y tamices moleculares frescos (10 g). Luego de 40 minutos a 40-50°C, la mezcla se filtró y se concentró en vacío. El producto crudo (9,0 g) se disolvió en 50 ml de metanol y se
5. enfrió a 10°C. Luego se agregó en pequeñas porciones borohidru-  
ro de sodio (3,7 g). Durante la adición se agregó metanol  
adicional (25 ml). Treinta minutos después de completarse la  
adición, la mezcla se hizo ácida con ácido clorhídrico al 10%  
y hielo. La mezcla se extrajo con éter y el extracto de éter  
10. de descartó. El extracto acuoso luego se hizo básico y se ex-  
trajo con éter. Luego de secar el extracto de éter sobre sul-  
fato de magnesio, el agente desecante se eliminó y el éter se  
concentró hasta un aceite anaranjado (8,1 g) que por cromato-  
grafía de gas-líquido demostró que más de 97% era un solo com-  
15. ponente. Una destilación fraccionada proporcionó una muestra  
que tenía un punto de ebullición de 125°C bajo un vacío de 0,4-  
0,5 mm. El análisis elemental del producto fué el siguiente:  
Calculado para  $C_{14}H_{23}NO$ : C: 75,97; H: 10,47; N: 6,33.  
Hallado: C: 75,87; H: 10,62; N: 6,24.

20.

Ilustración C

Preparación de N-(1-etilpropil)-3-(metoximetil)-2,6-dinitro-  
p-toluidina; también denominada (1-etilpropil)-3-metoximetil)  
-4-metil-2,6-dinitroanilina

25.

Una solución de N-(1-etilpropil)-3-(metoximetil)p-to-  
luidina (2,13 g) en 10 ml de dicloretano se preparó y se trató  
con una mezcla nitrante que consistía en 3,78 g de ácido ní-  
trico, 3,0 g de ácido sulfúrico concentrado y 1,4 g de agua.  
La adición se llevó a cabo a 30°C ± 3°C y luego se mantuvo ahí  
durante 3 horas. El producto crudo se vertió en agua y se extra-  
30.ajo con cloruro de metileno. La capa de cloruro de metileno se

separó y se secó sobre sulfato de magnesio. La eliminación del agente desecante por filtración y concentración del filtrado en vacío dejó un residuo de 3,2 g (> 100 %). El producto crudo se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice con benceno como el agente eluyente. Todas las fracciones que consistían en el mismo compuesto por cromatografía en capa delgada se combinaron para proporcionar 1,3 g de un sólido anaranjado con un p.f. de 55-57°C. Una muestra recristalizada para análisis en hexano tenía un p.f. de 56-57°C. Su análisis elemental era:

Calculado:  $C_{14}H_{21}N_3O_5$ : C: 54,01; H: 6,80; N: 13,50.

Hallado : C: 54,00; H: 6,69; N: 13,44.

Ilustración D

Siguiendo el procedimiento general de las ilustraciones A-C y el Ejemplo 111, el 4-alquil nitrobenzoceno apropiado puede convertirse en un 2-alquil-5-nitrobenzil éter metílico seguido de alquilación reductiva con la cetona apropiada y luego dinitración ó alternativamente siguiendo el proceso U-Z y utilizando el 3-cloro-6-alquil-2,4-dinitrobenzilmetiléter apropiado y la amina apropiada; para proporcionar los siguientes compuestos de fórmula (I) en donde Z es  $-CH_2OCH_3$ .

R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Y	p.f. °C
H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> - <u>n</u>	CH <sub>3</sub>	67,5 - 69°
H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> - <u>i</u>	"	aceite anaranjado
H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> - <u>n</u>	"	48,5 - 50°
H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> - <u>ε</u>	"	aceite anaranjado
H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> - <u>i</u>	"	41,5 - 43,5°
H	CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> - <u>n</u>	"	31,5 - 32,5°
H	CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> - <u>i</u>	"	aceite anaranjado

5.

10.

15.

20.

25.

30.

$R_1$	$R_2$	Y	p.f. °C
H	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_4\text{H}_9-\underline{n}$	$\text{CH}_3$	aceite anaranjado
H	$\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_3\text{H}_7-\underline{n}$	"	aceite anaranjado
H	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{H}_7-\underline{i}$	"	61-62°
H	$\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7-\underline{n})_2$	"	aceite anaranjado
H	$\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	"	43,5-45°
H	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl}$	"	55-56,5°
H	$\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{Cl}$	"	aceite rojo
H	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHClCH}_3$	"	93-97°
$\text{C}_3\text{H}_7-\underline{n}$	$\text{C}_3\text{H}_7-\underline{n}$	"	aceite rojo
H	$\text{C}_3\text{H}_7-\underline{n}$	$\text{C}_2\text{H}_5$	45-46°
H	$\text{C}_3\text{H}_7-\underline{i}$	"	aceite anaranjado
H	$\text{C}_4\text{H}_9-\underline{s}$	"	aceite amarillo-anaranjado
H	$\text{C}_4\text{H}_9-\underline{i}$	"	aceite anaranjado
H	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_3\text{H}_7-\underline{n}$	"	aceite anaranjado
H	$\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	"	27,5-29°
H	$\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_3\text{H}_7-\underline{n}$	"	aceite anaranjado
H	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}_3\text{H}_7-\underline{i}$	"	aceite anaranjado
H	$\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7-\underline{n})_2$	"	aceite anaranjado
H	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	"	58-60°
H	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl}$	"	38-40°
H	$\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{Cl}$	"	aceite amarillo

	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Y	p.f. °C
	H	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	62-63°
5.	H	C <sub>3</sub> H <sub>7-n</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7-i</sub>	45,5-48,5°
	H	C <sub>3</sub> H <sub>7-i</sub>	"	aceite rojo-anaranjado
	H	C <sub>4</sub> H <sub>9-n</sub>	"	aceite rojo
	H	C <sub>4</sub> H <sub>9-s</sub>	"	aceite rojo
	H	C <sub>4</sub> H <sub>9-i</sub>	"	aceite rojo
10.	H	CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>3</sub> H <sub>7-n</sub>	"	aceite rojo
	H	CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	"	aceite rojo-anaranjado
	H	CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>4</sub> H <sub>9-n</sub>	"	aceite rojo
	H	CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )C <sub>3</sub> H <sub>7-n</sub>	"	aceite rojo
	H	CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CH <sub>2</sub> Cl	"	aceite rojo
15.	H	CH(CH <sub>3</sub> )CHClCH <sub>3</sub>	"	aceite rojo
	C <sub>3</sub> H <sub>7-n</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7-n</sub>	"	55-60°
	H	C <sub>4</sub> H <sub>9-s</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7-n</sub>	aceite anaranjado
	H	C <sub>3</sub> H <sub>7-i</sub>	"	aceite anaranjado
20.	H	CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	"	42-43°
	H	C <sub>3</sub> H <sub>7-i</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9-n</sub>	aceite anaranjado
	H	CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	"	aceite anaranjado
	H	C <sub>3</sub> H <sub>7-i</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9-s</sub>	aceite anaranjado
25.	H	CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	"	aceite rojo-anaranjado
	H	CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9-i</sub>	aceite anaranjado
		C <sub>4</sub> H <sub>9-s</sub>	Cl	44-47°
30.				

5.

R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Y	p.f. °C
	CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>3</sub> H <sub>7-n</sub>	Cl	aceite anaranjado
	CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	"	70-72°
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	38-41°

Ilustración E

Preparación de 2'-metil-5'-nitro-acetofenona

10.

A 120 ml de ácido sulfúrico concentrado se agregaron 53,6 g de o-metil acetofenona, mientras se enfriaba a -10°C. A esta solución agitada fría se agregó una mezcla de 32 ml de ácido nítrico al 70% y 48 ml de ácido sulfúrico concentrado. La solución de reacción se agitó durante 2 1/2 horas entre

15.

-9° y 0°C y luego se vertió en 800 g de hielo. La mezcla se extrajo con éter y la fase orgánica se lavó con H<sub>2</sub>O, solución saturada de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O y finalmente salmuera. La solución de éter se secó sobre MgSO<sub>4</sub> y se evaporó hasta sequedad para proporcionar 56,2 g de un aceite amarillo pálido. El aceite se

20.

cristalizó en etanol al 95% frío para proporcionar 25,4 g de producto, p.f. aproximadamente 50°C. Recristalización en hexano proporcionó el producto, p.f. 53-55°C.

Ilustración F

Preparación de 1-(2'-metil-5'-nitrofenil)etanol

25.

A una mezcla agitada de 23,5 g de 2'-metil-5'-nitro acetofenona y 350 ml de etanol se agregó NaBH<sub>4</sub> en una porción y la solución se agitó a temperatura ambiente durante 1 3/4 horas. Se agregó agua y HCl 2N para proporcionar un pH de 5 y la solución se concentró para eliminar etanol. La mezcla se extra-

30.

jo con éter y la fase orgánica se lavó con agua y salmuera. La

5. solución se secó sobre  $MgSO_4$  y se evaporó para proporcionar 23,12 g de un aceite amarillo. Se agregó hexano (150 ml) y el sólido resultante se recogió y se lavó con hexano proporcionando 22,7 g de producto crudo, p.f. 79-85°. Recristalización en cloroformo y hexano proporcionó el producto puro, p.f. 85-88°.

Ilustración G

Preparación de  $\alpha$ ,2-dimetil-5-nitrobencil metil éter

10. Se disolvió 1-(2'-metil-5'-nitrofenil)etanol (0,9 g) en 5 ml de benceno y se agregó 0,8 g de hidróxido de sodio acuoso al 50%, 10 mg de cloruro de tetrabutil amonio, 5 ml de éter y 1,25 ml de ioduro de metilo. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas y se calentó a 30-35° durante 4 horas. Se agregó 1,0 ml adicional de ioduro de metilo y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 15. 22 horas. Cromatografía de capa delgada indicó que permanecía material de partida. Por lo tanto, se agregaron 0,52 ml de solución de NaOH al 50% y 2,0 ml de ioduro de metilo y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 5 días. Se agregó agua y la mezcla se extrajo con éter, la capa orgánica se lavó con 20. agua y salmuera. La solución se evaporó hasta sequedad proporcionando 0,97 g de aceite que se purificó mediante cromatografía en columna para proporcionar el material puro, p.f. 35-37°.

Ilustración H

25. Preparación de N-(1-etilpropil)-3-(1-metoxietil)-p-toluidina

Una mezcla de 14,6 g de  $\alpha$ ,2-dimetil-5-nitrobencil metil éter, 100 ml de dietil cetona, 1,0 g de ácido  $\beta$ -naftaleno sulfónico y 1,5 g de Pt/C al 5% se hidrogenó utilizando un apa-

5. rato de hidrogenación Parr. Luego de 22 horas la mezcla de reacción se filtró, el filtrado se evaporó hasta sequedad y se agregó agua y éter. Esta mezcla se basificó hasta un pH de 11 con NaOH 1N y la fase orgánica se separó y se lavó con agua y salmuera. La solución de éter luego de secarse sobre  $MgSO_4$  y evaporación hasta sequedad proporcionó 17,8 g de un aceite anaranjado.
10. Purificación por cromatografía en columna proporcionó el producto crudo como un líquido anaranjado.

Ilustración I

Preparación de N-(1-etilpropil)-3-(1-metoxietil)-2,6-dinitro-p-toluidina

15. A una solución agitada de 28 g de  $H_2SO_4$  al 70% y 10,1 ml de  $HNO_3$  al 70% se agregó una solución de 9,41 g de N-(1-etilpropil)-3-(1-metoxietil)-p-toluidina en 30 ml de dicloruro de etileno. La adición se logró a  $25^{\circ}$ - $32^{\circ}$  en un período de 45 minutos. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente
20. durante  $2 \frac{1}{4}$  horas y se calentó a  $35$ - $40^{\circ}$  durante  $2 \frac{1}{4}$  horas. Luego de agitar durante la noche a temperatura ambiente, la capa orgánica se separó y se lavó con agua y salmuera. La solución de DCE se mezcló con 6 g de  $NH_2SO_3H$  y 25 ml de HCl concentrado y la mezcla se agitó y se calentó a reflujo durante
25.  $5 \frac{1}{2}$  horas. La mezcla de reacción se diluyó con agua y la capa orgánica se separó y se lavó con agua, solución saturada de  $Na_2CO_3$ , agua y salmuera. La solución DCE luego de secarse sobre  $MgSO_4$  y evaporación hasta sequedad proporcionó 9,35 g de producto crudo como un aceite rojo. Cromatografía en columna
30. proporcionó 6,27 g de producto crudo.

Ilustración J

Preparación de clorhidrato de o-cimen-5-amina

Hidrogenación de cloruro de 2-isopropil-5-nitrobencilo (16,0 g) en etanol al 95 % (100 ml) con catalizador de paladio sobre carbono al 10 % (0,5 g) a 18-36° y 2,46-1,05 kg/cm<sup>2</sup> de hidrógeno proporcionó 12,9 g (93,5 %) de clorhidrato de o-cimen-5-amina luego de concentración de la solución de reacción filtrada. Recristalización del producto crudo a partir de una mezcla de 2-propanol y acetato de etilo proporcionó el compuesto puro, p.f. 212-222°C.

Ilustración K

Preparación de N-(1-etilpropil)-o-cimen-5-amina

Se disolvió el 3-pentanona (43 g, 0,5 mol) o-cimen-5-amina (8,8 g, 0,064 mol), (preparada por neutralización de clorhidrato de cimen-5-amina con NaOH acuoso) y se agregó tamiz molecular 5A (40 g). La mezcla se agitó durante 16 horas. Luego el tamiz molecular 5A utilizado se eliminó por filtración y se agregaron 40 g adicionales de tamiz molecular 5A. Luego de 24 horas de agitación la mezcla se filtró y el filtrado se concentró para dejar un aceite (11,4 g). Se agregó rápidamente una solución del aceite en etanol absoluto (60 ml) a una mezcla agitada fría (12°C), de borohidruro de sodio (parcialmente disuelto) en etanol absoluto (100 ml). Luego de la adición, la mezcla se agitó durante 1,5 horas a 25-27°. La solución resultante se trató con HCl 6N (30 ml) para dar un pH de 1 y luego con NaOH acuoso al 50 % para dar un pH de 10. La mezcla resultante se filtró para eliminar sólidos inorgánicos que se lavaron con éter. Los lavados de éter se combinaron con el filtrado y la solución se concentró para dejar un aceite que se disolvió en éter. La solución de éter se lavó con cloruro de sodio acuoso saturado, se secó sobre

MgSO<sub>4</sub> y se concentró para dejar 11,6 g (87,2 %) de N-(1-etilpropil)-o-cimen-5-amina, un líquido rojo. Análisis por cromatografía de gas-líquido demostró una pureza de 99,6 %.

#### Ilustración L

##### 5 Preparación de N-(1-etilpropil)-o-cimen-5-amina

Se mezcló una solución de o-cimen-5-amina (33,6 g, 0,24 mol) en 3-pentanona (300 ml) con un catalizador que consistió en platino sobre carbono al 5 % (5,9 g) humedecido al 50 % por agua y ácido 2-naftalensulfónico (1,1 g) y se sometió a 2,99 -  
10 1,29 kg/cm<sup>2</sup> de hidrógeno a 44° durante aproximadamente 16 horas. La mezcla se enfrió y se filtró y el filtrado se concentró para dejar un líquido rojo que se disolvió en éter. La solución de éter se lavó con solución de hidróxido de sodio al  
15 10 %; se secó sobre sulfato de magnesio y se concentró para dejar 45,1 g (88,6 %) de N-(1-etilpropil)-o-cimen-5-amina de una pureza aérea de 99,3 % mediante análisis por cromatografía de gas-líquido.

#### Ilustración M

##### 20 Preparación de N-(1-etilpropil)-4,6-dinitro-o-cimen-5-amina

Una solución de N-(1-etilpropil)-o-cimen-5-amina (7,0 g, 0,034 mol) en dicloruro de etileno (70 ml) se enfrió en hielo durante la adición sucesiva de ácido sulfúrico al 70 % (16,8 g de 70 %, 0,12 mol) y ácido nítrico al 70 % (14,0 g de ácido nítrico concentrado, 0,156 mol). El baño de hielo se retiró y  
25 la mezcla de reacción se agitó a 30-32°C durante 16 horas. La mezcla luego se vertió sobre hielo y la capa orgánica (diluida con cloroformo) se separó, se lavó con solución acuosa de bicarbonato de sodio, se secó sobre MgSO<sub>4</sub>, y se concentró en un evaporador giratorio para proporcionar 8,3 g de un líquido rojo  
30 que se cromatografió dos veces sobre columnas secas de gel de

síllice una vez con una mezcla de 2:1 de hexano y benceno y una vez con solamente hexano, para proporcionar 4,3 g (41 %) del producto crudo.

Ilustración N

5 Preparación de 4,6-dinitro-o-cimen-5-amina

Una mezcla de 4,6-dinitro-N-(1-etilpropil)-o-cimen-5-amina (55 g, 0,18 mol) y ácido sulfúrico acuoso (a partir de ácido sulfúrico concentrado (680 ml) y agua (680 ml) se agitó y se calentó a 70-75°C durante varias horas. La mezcla luego se diluyó con hielo y agua y se extrajo con cloroformo para proporcionar 37,7 g de 4,6-dinitro-o-cimen-5-amina cruda, un líquido que se cristalizó, y el que se determinó como ser 83 % puro mediante análisis de cromatografía gas-líquido. Recristalización en hexano proporcionó el producto puro, p.f. 67-68°C.

15

Ilustración O

Preparación de 5-cloro-4,6-dinitro-o-cimeno

Una solución de la amina (3,0 g, 0,012 mol) en ácido acético (60 ml) se agregó a una solución agitada enfriada (10 - 15°C) de nitrito de sodio (1,35 g), en ácido sulfúrico concentrado (10,5 ml). La mezcla resultante se agitó durante 10 minutos a 10-15°C y luego se agregó lentamente a una solución de cloruro cuproso (1,5 g) en ácido clorhídrico concentrado (40 ml). La mezcla resultante se agitó a 22°C durante 2 horas, y el producto sólido precipitado luego se separó por filtración de la mezcla de reacción enfriada, se lavó con agua, y se secó en vacío. El producto se recristalizó en hexano para proporcionar 2,1 g de 5-cloro-4,6-dinitro-o-cimeno puro, p.f. 76°C.

25

Ilustración P

Preparación de N-isopropil-4,6-dinitro-o-cimen-5-amina

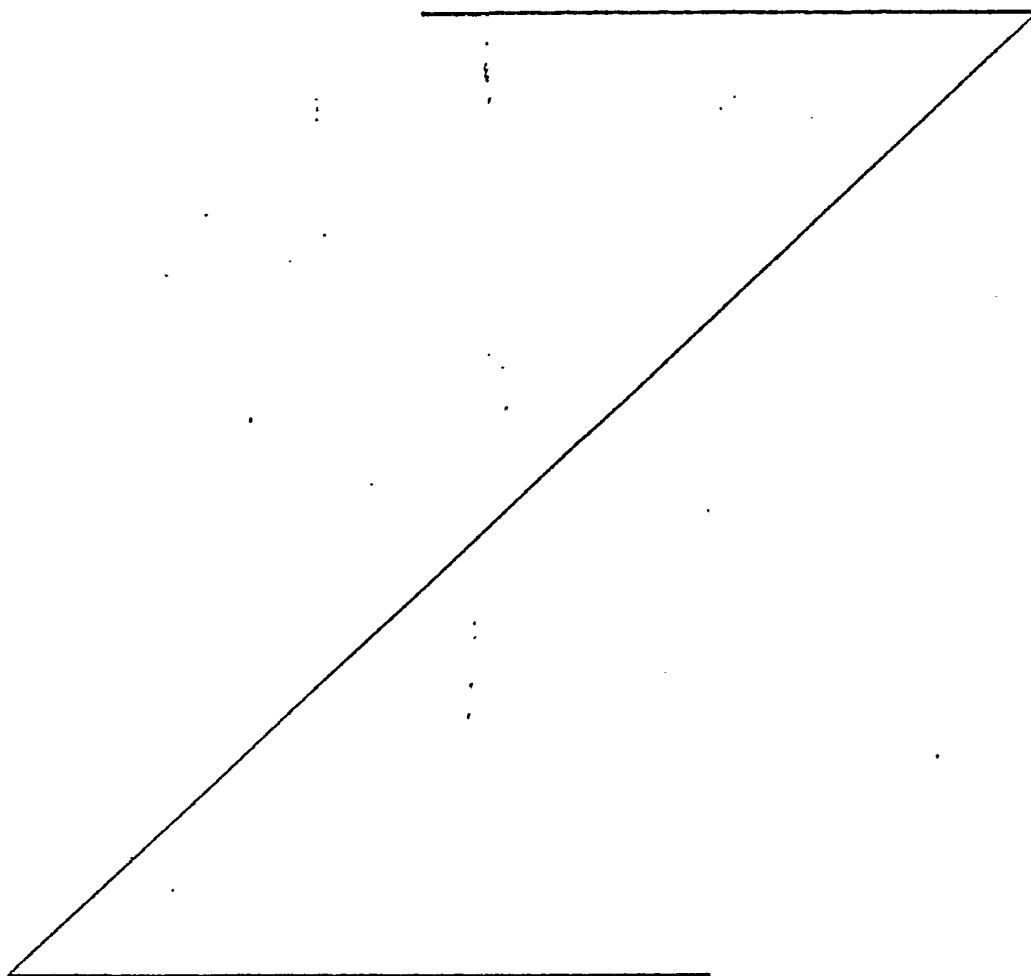
30

Una mezcla de 5-cloro-4,6-dinitro-o-cimeno (4,0 g,

0,0155 mol) e isopropilemina (3,2 g, 0,054 mol) en tolueno se calentó en una bomba a 100°C durante 4 horas. La mezcla enfriada se lavó con solución acuosa de bicarbonato, se secó sobre sulfato de magnesio, y se concentró para proporcionar el producto crudo que se purificó por cromatografía en columna seca para proporcionar 3,2 g del producto con p.f. 54-55°C.

Ilustración Q

Utilizando uno de los procedimientos precedentemente mencionados para la dinitración de las N-alkil-4-alkil-m-toluidinas apropiadas o haciendo reaccionar la amina apropiada con el deseado 3-cloro-2,5-dinitro-6-alkiltolueno se prepararon los siguientes compuestos de fórmula (I) en donde Z es -CH<sub>3</sub>.



R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Y	p.f. °C
H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> - <u>i</u>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	46-46,5°
5. H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> - <u>s</u>	"	37,5-38°
H	CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	"	51-53°
H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> - <u>i</u>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> - <u>n</u>	55°
H	CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	"	aceite ana- ranjado
10. H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> - <u>i</u>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> - <u>i</u>	54-55°
H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> - <u>n</u>	"	aceite rojo- anaranjado
H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> - <u>s</u>	"	aceite ana- ranjado
H	CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> - <u>n</u>	47,5-50°
15. H	CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> - <u>s</u>	aceite ana- ranjado

Ilustración R

Preparación de 4'-isopropil-2',6'-dinitro-N-propil-m-propionotoluidina

20. Una solución de 4,6-dinitro-N-propil-o-cimen-5-amina (2,7 g., 0,0096 mol), anhídrido propiónico (4,9 g., 0,038 mol) y ácido sulfúrico concentrado (2 gotas) se calentó a 90°C durante 4 horas. La solución de reacción enfriada luego se diluyó con solución acuosa de bicarbonato de sodio y se agitó a

25. 25°C durante 0,5 hora. La mezcla resultante se extrajo con cloroformo. La solución de cloroformo secada (MgSO<sub>4</sub>) se concentró para proporcionar el producto crudo que se purificó por

30. cromatografía en columna seca (gel de sílice, 1:1 benceno-hexano) para proporcionar 2,0 g (62%) de 4'-isopropil-2',6'-dinitro-N-propil-m-propionotoluidina, p.f. 78-80°.

Ilustración S

Preparación de 4,6-dinitro-N,N-dipropil-o-cimen-5-amina

5. Una solución de 4'-isopropil-2',6'-dinitro-N-propil-m-propionotoluidina (1,5 g., 0,005 mol) y borano (9,9 ml de solución 1M en tetrahidrofurano) en tetrahidrofurano (10 ml) se calentó a reflujo durante 4 horas. La solución se enfrió en hielos y se agregó lentamente con agitación ácido clorhídrico acuoso 3N (4 ml). La mezcla resultante se extrajo con éter, y el extracto de éter se lavó con solución acuosa de bicarbonato, se secó sobre  $MgSO_4$ , y se concentró para proporcionar 4,6-dinitro-N,N-dipropil-o-cimen-5-amina, p.f. 48,5-49°, un sólido anaranjado.

Ilustración T

Preparación de  $\alpha$ -cloro-2-etil-5-nitrotolueno

15. Se agregó en porciones paraformaldehído (105,1 g) a una solución agitada de 620 ml de ácido sulfúrico concentrado y 720 ml de ácido sulfúrico fumante a 3°C-10°C. Luego se agregó en porciones cloruro de calcio anhidro (252,5%) manteniendo la temperatura de la mezcla entre 4°C y 11°C. La mezcla se agitó en un baño de hielo durante 1,5 horas y luego se trató gota a gota con 264,0 g de 4-etilnitrobenceno para mantener la temperatura de reacción entre 6°C y 9°C. La mezcla se agitó entre 9°C y 18°C durante 13 horas y luego entre 18°C y 20°C durante 123 horas. La mezcla se vertió en una suspensión de hielo y agua y el producto crudo se extrajo con cloroformo. La capa de cloroformo se concentró parcialmente, se agitó con 100 ml de bicarbonato de potasio, agua, y se agitó sobre sulfato de magnesio. La solución filtrada se concentró bajo vacío para propor-

20.

25.

30.

5. cionar 317,6 g de un líquido ámbar. El producto crudo se fraccionó por destilación en vacío para proporcionar un líquido amarillo claro con punto de ebullición 114°C a 118°C a 0,2 mm Hg.

Ilustración U

Preparación de 2-etil-5-nitrobencil metil éter

10. Se agregó en porciones metóxido de sodio (44,7 g), a una solución de 150,0 g de  $\alpha$ -cloro-2-etil-5-nitrotolueno en 1,15 l de metanol mantenido entre 18°C y 30°C. La mezcla se sometió a reflujo durante 2 horas, se enfrió a 3°C y se filtró. El filtrado se concentró bajo vacío y la suspensión resultante se agitó con cloruro de sodio acuoso saturado y cloruro de metileno. La capa de cloruro de metileno se lavó, se
15. filtró a través de sulfato de sodio y se agitó sobre sulfato de magnesio. La solución filtrada se concentró bajo vacío para proporcionar 133,89 g de un líquido castaño oscuro. El producto crudo se fraccionó por destilación en vacío para proporcionar
20. un líquido amarillo con punto de ebullición 113°C a 0,35 mm Hg que se solidificó en prismas de color amarillo claro con p.f. 21,5°C a 23,5°C.

Ilustración V

Preparación de 4-etil-N-(1-etilpropil)- $\alpha$ -metoxi-m-toluidina

25. Una mezcla de 10,0 g de 2-etil-5-nitrobencil metil éter, 10,38 g de 3-pentanona, 0,23 g de ácido 2-naftaleno sulfónico y 0,60 g de catalizador de platino sobre carbono al 5% se agitó bajo hidrógeno durante 2 horas a temperatura ambiente y durante 4 horas a 48°C-60°C. La mezcla se diluyó con 200 ml de
30. éter, se filtró y el filtrado se agitó con 2,5% de hidróxido

5. de sodio acuoso, se lavó con agua, se filtró a través de sulfato de sodio y se agitó sobre sulfato de magnesio. La solución filtrada se concentró bajo vacío para proporcionar 10,76 gramos de un líquido ámbar, puro a través de análisis de cromatografía de gas-líquido y cromatografía en capa delgada.

Ilustración W.

Preparación de 4-etil-N-(1-etilpropil)- $\alpha$ -metoxi-2,6-dinitro-m-toluidina

10. Una solución de 13,0 g de ácido nítrico concentrado, 10,75 g de ácido sulfúrico concentrado y 4,88 g de agua se agregó gota a gota en un período de 2,3 horas a una solución agitada de 7,75 g de 4-etil-N-(1-etil-propil)- $\alpha$ -metoxi-m-toluidina en 35 ml de 1,2-dicloroetano. La temperatura de la mezcla se
15. mantuvo entre 18°C y 21°C durante la adición y durante 44 horas adicionales. La mezcla se vertió sobre 30 g de hielo y luego se extrajo con cloruro de metileno. Los extractos se combinaron con la capa de dicloroetano, las capas orgánicas combinadas se lavaron con hidróxido de sodio acuoso al 2,5% y agua y
20. se agitó sobre sulfato de magnesio. La solución filtrada se concentró bajo vacío para proporcionar 10,86 g de un sólido castaño oscuro. Purificación por cromatografía proporcionó cristales amarillo-anaranjado con p.f. 28°C a 29°C.

Ilustración X

Preparación de 4-etil- $\alpha$ -metoxi-2,6-dinitro-m-toluidina

25. La amina (100 g) se agregó lentamente a 2 l de ácido sulfúrico al 50% con agitación y luego se calentó a 70°C durante 22 horas. La mezcla de reacción se diluyó con agua helada, se
30. extrajo con benceno y la capa de benceno se concentró hasta un

5. residuo oleoso. El residuo se absorbió en  $\text{CCl}_4$  (100 ml) y se vertió con agitación en hexano (1,2 l). El sólido resultante luego de secar pesaba 74 g (rendimiento de 94%) y tenía un p.f. de 71-73°.

Ilustración Y

Preparación de 3-cloro-6-etil-2,4-dinitrobenzil metil éter

10. Una solución de anilina (40 g en 750 ml de ácido acético) se agregó lentamente con agitación a una solución de  $\text{NaNO}_2$  (17 g) en 136 ml de ácido sulfúrico a 10-15°C. Luego de 30 minutos esta mezcla de reacción se agregó a una solución de  $\text{CuCl}$  (37,8 g) en 480 ml de ácido clorhídrico con agitación. El producto (25,0 g) se precipitó desde la mezcla de reacción enfriada con un rendimiento de 58% con un p.f. de 81-82°. Con dilución el filtrado proporcionó otros 10 g de producto.

15.

Ilustración Z

Preparación de 4-etil- $\alpha$ -metoxi-N-(1-(metoximetil)propil)-2,6-dinitro-m-toluidina

20. El éter bencílico (5 g) y 1-(metoximetil)propilamina (4,1 g) se disolvieron en tolueno (100 ml) y se calentó hasta reflujo. Luego de 20 horas la mezcla de reacción se enfrió, se lavó con ácido clorhídrico diluido, agua y luego se secó. Luego de pasar la solución a través de una columna de alúmina neutra, el tolueno se eliminó en vacío dejando 3,7 g de un aceite anaranjado que al reposarse cristalizó. Recristalización en metano proporcionó el producto crudo, p.f. 54-55°C.

25.

Ilustración AA

30. Siguiendo el procedimiento general de la ilustración Z utilizando los apropiados éter bencílicos y metoxi aminas se

prepararon los siguientes compuestos de fórmula (I) en donde Z es  $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ .

5.	$\underline{\text{R}_2}$	$\underline{\text{Y}}$	$\underline{\text{p.f. } ^\circ\text{C}}$
	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5$	62-64°
	$\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OCH}_3$	$\text{CH}_3$	34,5-36,5°
	$\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OCH}_3$	$\text{C}_3\text{H}_7-\underline{\text{i}}$	aceite rojo

Ilustración AB

10. Preparación de  $\alpha^3$ -metoxi-N-(2-metoxi-1-metiletil)-3,4-xilidina

Una mezcla de metil 2-metil-5-nitrobencil éter (12 g., 0,066M), metoxiacetona  $\sqrt{20}$  g (utilizado como solvente), ácido 2-naftaleno sulfónico (0,3 g) y Pt/C al 5% (0,7 g) se agita en un hidrogenador Parr manteniendo la temperatura por debajo de 40° con enfriamiento externo. La cantidad teórica de hidrógeno (0,26M) se consume y cesa la absorción adicional luego de 2 horas.

15. La mezcla de reacción se filtra y la metoxiacetona en exceso se elimina en vacío para proporcionar un aceite rojo. Este aceite se purifica sobre una columna de gel de sílice, eluyendo con benceno, proporcionando 7,6 g (52%) de un aceite incoloro.

20. Análisis calculado: C-69,91%; H-9,48%; N-6,26%.

Hallado: C-69,88%; H-9,19%; N-6,36%.

25.

Ilustración AC

Preparación de  $\alpha^3$ -metoxi-N-(2-metoxi-1-metiletil)-2,6-dinitro-3,4-xilidina

30. Una mezcla de nitración que consistía en ácido sulfúrico concentrado (1,4 g), agua (0,7 g) y ácido nítrico al 70%

5. (1,8 g) se agrega a 25° a una solución de  $\alpha^3$ -metoxi-N-(2-metoxi-1-metiletil-3,4-xilidina (1,0 g., 0,004M) en 10 ml de dicloroetano. Luego de agitar a 25° durante 1 hora, luego a 40° durante 1 hora, la mezcla de reacción se enfría y se vierte sobre hielo.

10. El producto deseado se obtiene por extracción con cloroformo y se aísla como un aceite anaranjado, que se purifica utilizando una columna de gel de sílice, eluyendo con hexano/benceno (90/10). El sólido resultante se cristaliza a partir de una pequeña cantidad de metanol proporcionando 0,8 g (64%) de cristales amarillo pálido que funden a 54,5-56°.

Análisis calculado: C-49,83%; H-6,11%; N-13,41%.

15. Hallado: C-49,77%; H-5,90%; N-13,24%.

Ilustración AD

20. Siguiendo el procedimiento de la Ilustración AC se dinitró la apropiada  $\alpha^3$ -metoxi-3,4-xilidina ó 4-cloro- $\alpha$ -metoxi-m-toluidina para proporcionar los siguientes compuestos de fórmula (I) en donde Z es  $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ .

<u>R<sub>2</sub></u>	<u>Y</u>	<u>p.f. °C</u>
$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_3$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{-i}$	aceite anaranjado
$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	"	aceite anaranjado
25. $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	Cl	aceite anaranjado
$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_3$	"	31-34°

Ilustración AE

30. Se prepararon los siguientes compuestos de fórmula (I) en donde R<sub>1</sub> es hidrógeno y Z es  $-\text{CH}_3$  calentando 1-cloro-2,6-di-

nitrobenceno apropiadamente substituido con una amina de la fórmula  $R_2NH_2$  en tolueno:

<u>R<sub>2</sub></u>	<u>Y</u>	<u>p.f. °C</u>
5. -CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-	43-45°
-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	Cl	56,5-58,5°
-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	53
	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	

Ejemplo 1

10. La actividad como herbicida de preemergencia selectiva se estableció mediante los siguientes ensayos en donde las semillas de una variedad de plantas monocotiledóneas y dicotiledóneas se mezclaron separadamente con tierra para siembra y se plantaron sobre la parte superior de aproximadamente
15. 2,54 cm de tierra en vasijas separadas de aproximadamente 0,5 dm<sup>3</sup>. Luego de plantar, las vasijas se rociaron con la solución de acetona acuosa seleccionada que contenía el compuesto de ensayo. Las vasijas tratadas luego se colocaron en bancos de invernadero, se regaron y se cuidaron de acuerdo con los
20. procedimientos convencionales de invernadero. Tres o cuatro semanas después del tratamiento, los ensayos se terminaron y cada vasija se examinó y se clasificó de acuerdo con el sistema de clasificación indicado seguidamente.

25.



Sistema de Clasificación

	<u>Sistema de Clasificación</u>	<u>Diferencia % en el crecimiento con relación al control*</u>
5.	0 - sin efecto	0
	1 - posible efecto	1 - 10
	2 - leve efecto	11 - 25
	3 - efecto moderado	26 - 40
10.	5 - daño definido	41 - 60
	6 - efecto herbicida	61 - 75
	7 - buen efecto herbicida	76 - 90
	8 - casi exterminación completa	91 - 99
	9 - exterminación completa	100
15.	4- crecimiento anormal, es decir una definida malformación fisiológica pero con un efecto general menor de 5 en la escala de clasificación.	
	* En base a determinación visual de erección, tamaño, vigor, clorosis, malformación de crecimiento y apariencia general de la planta.	
20.	Utilizando este sistema de clasificación y las siguientes especies de plantas: Sesbania, Mostaza, Chual, Ambrosía, Dondiego de día, Hierba de corral, Garranchuelo, Carricera verde, Maleza del té, Maíz, Algodón, Soja, Arroz y Abutilón	
25.	se ensayó (1-etilpropil)-3-metoximetil-4-metil-2,6-dinitro-anilina como un rocío en vasijas sembradas con semillas de las especies de plantas precedentemente mencionadas. Las aplicaciones fueron suficiente para proveer de 1,12 kg/hectárea a 0,07 kg/hectárea del compuesto de ensayo. La actividad herbicida de preemergencia selectiva del compuesto de ensayo se provee	

en la siguiente Tabla.

Abreviaciones de plantas:

- 5.
- SE - Sesbania (Sesbania exaltata)
- MU - Mostaza (Brassica kaber)
- PI - Chual (Amaranthus retroflexus)
- RW - Ambrosía (Ambrosia artemisiifolia)
10. MG - Dondiego de día (Ipomoea purpurea)
- BA - Hierba de corral (Echinochloa crusgalli)
- CR - Garranchuelo (Digitaria sanguinalis)
- FO - Carricera verde (Setaria viridis)
- TW - Maleza del té (Sida spinosa)
15. VL - Abutilón (Abutilón theophrasti)
- CN - Maíz (Zea mays)
- CO - Algodón (Gossypium hirsutum)
- SY - Soja (Glycine max)
- RI - Arroz (Oryza sativa)

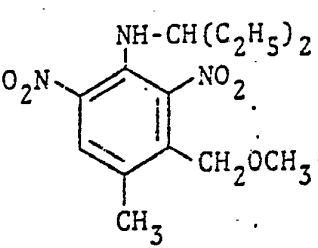
TABLA I

Evaluación como herbicida de preemergencia selectivo

Compuesto	Régimen kg/hectárea	Especies de plantas															
		SE	MU	PI	RW	MG	IW	VL	BA	CR	FO	CN	CO	SY	RI		
<chem>Cc1cc(CN)cc(C(=O)N)c1</chem>	1,12	9	9	9	7	9	8	9	9	9	9	9	5	2	3	0	
	0,56	9	9	9	0	7	8	9	9	9	9	9	9	0	0	0	0
	0,28	7	9	9	0	1	8	9	9	9	9	9	9	0	0	0	0
	0,16	3	9	9	0	0	8	7	9	9	9	9	9	0	0	0	0
0,07	0	7	8	0	0	0	7	3	9	9	9	9	0	0	0	0	

TABLA I

Evaluación como herbicida de preemergencia selectivo

Compuesto	Régimen kg/hectárea	Especies de plantas									
		SE	MU	PI	RW	MG	TW	VL	BA	CR	FO
	1,12	9	9	9	7	9	8	9	9	9	9
	0,56	9	9	9	0	7	8	9	9	9	9
	0,28	7	9	9	0	1	8	9	9	9	9
	0,16	3	9	9	0	0	8	7	9	9	9
	0,07	0	7	8	0	0	7	3	9	9	9

yo

atas					
CR	FO	CN	CO	SY	RI
9	9	5	2	3	0
9	9	0	0	0	0
9	9	0	0	0	0
9	9	0	0	0	0
9	9	0	0	0	0

Ejemplos 2-79

5. Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1, se ensayaron los compuestos indicados en la Tabla 2 siguiente con los resultados señalados.

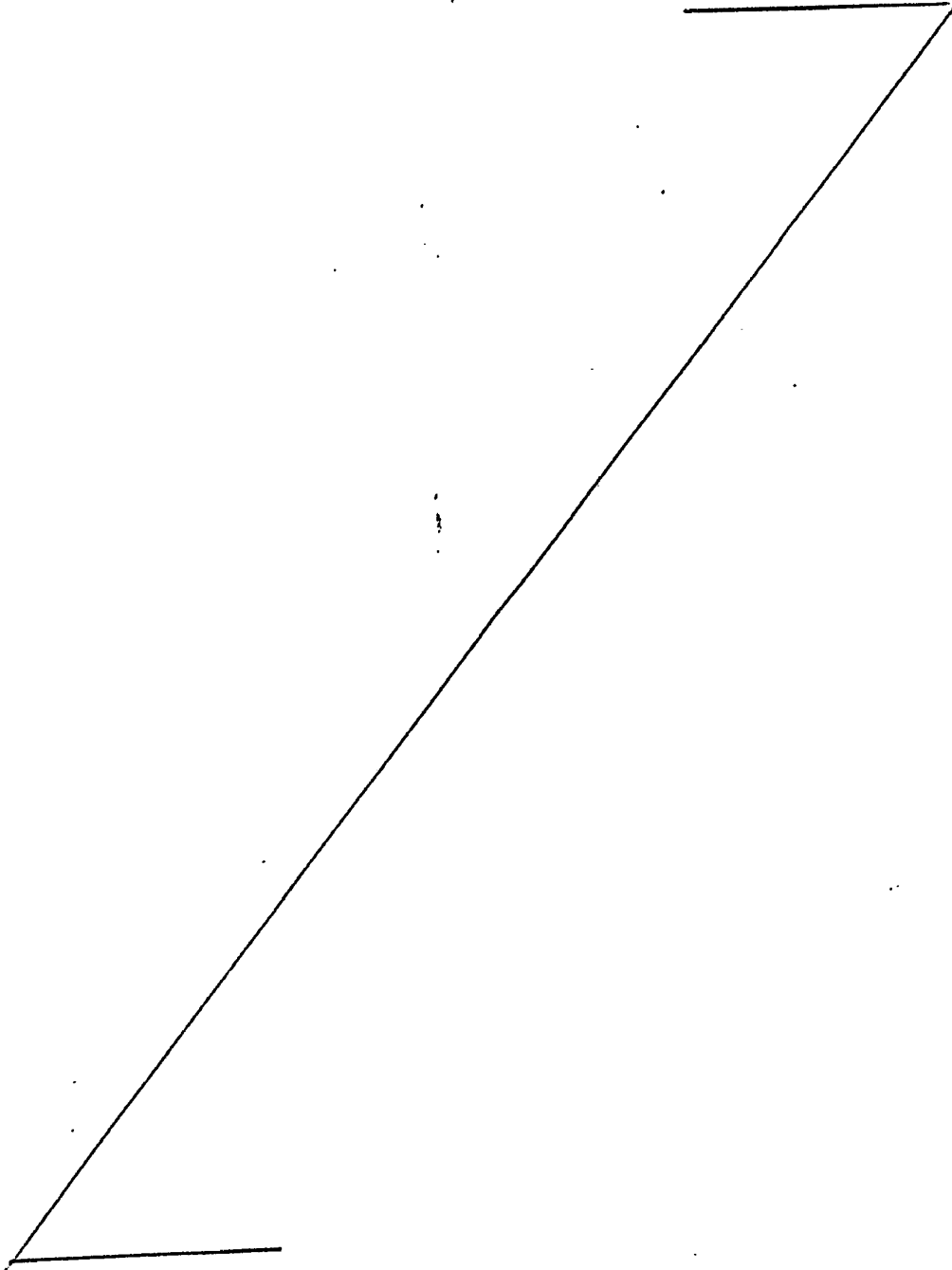
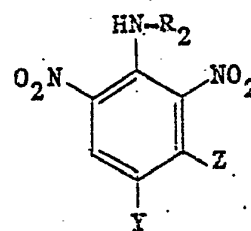




TABLA 2 (Continuación)

Evaluación como herbicida de preemergencia de



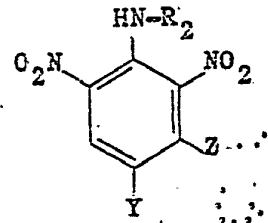
Estructura			Régimen kg/ha				RG	MG
R <sub>2</sub>	Z	Y		SE	MU	PI		
-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>  Ejemplo 4	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	1,12	0	9	8	0	1
			0,56	0	9	7	0	0
			0,28	0	0	5	0	0
			0,16	0	0	3	0	0
			0,07	0	0	0	0	0
			0,03	0	0	0	0	0
-CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  Ejemplo 5	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1,12	8	8	7	2	2
			0,56	2	0	6	0	0
			0,28	0	0	5	0	0
			0,16	0	0	0	0	0
			0,07	0	0	0	0	0
			0,03	0	0	0	0	0
-CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n (-) Ejemplo 2	-CH <sub>3</sub>	-Cl	1,12			8		4
			0,56			8		0
			0,28			7		0
			0,16			3		0
			0,07			0		0
-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -n  Ejemplo 3	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	4,48			8		2
			2,24			7		1
			1,12			6		0
			0,56			5		0
			0,28			0		0





TABLA 2 (Continuación)

Evaluación como herbicida de preemergencia de



Estructura			Régimen kg/Ha	Es					
R <sub>2</sub>	Z	Y		SE	MU	PI	RG	MG	T
-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CH <sub>2</sub> Cl Ejemplo 6	-CH <sub>3</sub>	-Cl	2,24 1,12 0,56 0,28 0,16						
** -CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Ejemplo 7	-CH <sub>3</sub>	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,12 0,56 0,28 0,16 0,07 0,03	85 55 1 0 0 0	9 85 8 5 1 0	9 9 8 5 15 0	15 0 0 0 0 0	7 4 1 1 0 0	8 7 7 3 2 1
*** -CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Ejemplo 8	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1,12 0,56 0,28 0,16 0,07 0,03	67 46 23 1 1 0,5	83 73 46 4 0 0	8 8 56 43 26 1	43 1 0 0 0 0	73 5 16 0,6 0,3 0	7 7 7 2 1 1
-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ejemplo 9	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1,12 0,56 0,28 0,16 0,07 0,03	6 0 0 0 0 0	9 9 0 0 0 0	7 2 0 0 0 0	7 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -i Ejemplo 10	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -i	1,12 0,56 0,28 0,16 0,07 0,03	7 0 0 0 0 0	9 0 0 0 0 0	7 5 5 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0
-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -s Ejemplo 11	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -i	1,12 0,56 0,28 0,16 0,07 0,03	8 7 0 0 0 0	8 8 0 0 0 0	8 7 6 3 0 0	3 0 0 0 0 0	5 3 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0

\*\* Promedio de dos ensayos

\*\*\* Promedio de tres ensayos

6n)

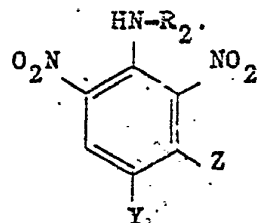
gencia de

Especies de plantas													
PI	RG	MG	TW	VL	BA	CR	GF	WO	CN	CO	SY	SB	RI
					9	9	9						
					8	9	9						
					9	9	9						
					7	9	6						
					6	7	5						
9	15	7	85	8	9	9	9	2	0	0	0		
9	0	4	75	55	9	9	9	1	0	0	0		
8	0	1	75	7	85	9	9	0	0	0	0		
5	0	1	35	15	65	9	7	0	0	0	0		
15	0	0	35	05	1	8	4	0	0	0	0		
0	0	0	0	0	0	65	25	0	0	0	0		
8	43	73	8	86	9	9	9	33	03	0	1		
8	1	5	76	7	9	9	9	13	03	0	0		
56	0	16	76	36	83	9	9	06	0	0	0		
43	0	06	5	13	66	9	76	03	0	0	0		
26	0	03	23	1	3	8	53	0	0	0	0		
1	0	0	16	0	16	7	3	0	0	0	0		
7	7	0	8	2	9	9	9		3	0			0
2	0	0	3	0	9	9	9		0		0		0
0	0	0	2	0	9	9	7		0		0		0
0	0	0	0	0	9	9	7		0	0	0		0
0	0	0	0	0	3	7	3		0	0	0		0
0	0	0	0	0	0	3	0		0		0		0
7	0	0	7	5	9	9	9		1	0	0		0
5	0	0	2	0	9	9	9		0	0	0		0
5	0	0	0	0	8	9	9		0	0	0		0
0	0	0	0	0	8	9	9		0	0	0		0
0	0	0	0	0	2	5	5		0	0	0		0
0	0	0	0	0	0	2	2		0	0	0		0
8	3	3	8	7	9	9	9		5	0	0		2
7	0	3	8	2	9	9	9		0	0	0		2
6	0	0	3	1	9	9	9		0	0	0		0
3	0	0	0	0	9	9	9		0	0	0		0
0	0	0	0	0	9	9	9		0	0	0		0
0	0	0	0	0	9	9	9		0	0	0		0



TABLA 2 (Continuación)

Evaluación como herbicida de preemerg



Estructura			Régimen kg/Ha	Régimen			RG	MG	
$\text{R}_2$	Z	Y		SE	MU	PI			
-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Ejemplo 12	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -s	1,12	0	0	8	0	0	
			0,56	0		6	0	0	
			0,28	0		0	0	0	0
			0,16	0		0	0	0	0
			0,07	0		0	0	0	0
-CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Ejemplo 13	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	1,12	2	8	8	0	0	
			0,56	0	8	3	0	0	
			0,28	0	9	7	0	0	
			0,16	0		0	0	0	
			0,07	0		0	0	0	
0,03	0		0	0	0	0			
-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ejemplo 14	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	1,12	0	0	7	0	0	
			0,56	0	0	6	0	0	
			0,28	0	0	0	0	0	
			0,16	0		0	0	0	
			0,07	0		0	0	0	
0,03	0		0	0	0	0			
-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Ejemplo 15	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -i	1,12	2	9	6	0	0	
			0,56	0	9	2	0	0	
			0,28	0		0	0	0	
			0,16	0		0	0	0	
			0,07	0		0	0	0	
0,03	0		0	0	0	0			
-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Ejemplo 16	-CHOCH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	1,12	6	5	8	0	2	
			0,56	0		6	0	0	
			0,28	0		5	0	0	
			0,16	0		2	0	0	
			0,07	0		0	0	0	
0,03	0		0	0	0	0			

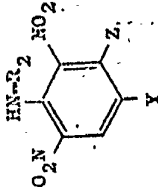
tinuación)

e preemergencia de

		Especies de plantas													
IU	PI	RG	MG	TW	VL	BA	CR	GF	WO	CN	CO	SY	SB	RI	
0	8	0	0	7	2	9	9	9		0	0	0		0	
	6	0	0	0	0	8	9	8		0	0	0		0	
	0	0	0	0	0	8	9	7		0	0	0		0	
	0	0	0	0	0	0	0	2		0	0	0		0	
	0	0	0	0	0	0	0	0		0		0		0	
8	8	0	0	8	5	9	9	9		7	0	0		0	
8	3	0	0	2	1	9	9	9		0	0	0		0	
9	7	0	0	0	0	9	9	9		0	0	0		0	
	0	0	0	0	0	9	9	9		0	0	0		0	
	0	0	0	0	0	7	7	9		0	0	0		0	
	0	0	0	0	0	8	6	6		0	0	0		0	
0	7	0	0	8	2	9	9	9		2	0			0	
0	6	0	0	7	0	9	9	9		0	0	0		0	
0	0	0	0	2	0	9	9	9		0	0	0		0	
0	0	0	0	0	0	8	8	8		0	0	0		0	
0	0	0	0	0	0	8	8	7		0	0	0		0	
0	0	0	0	0	0	5	3	3		0	0	0		0	
9	6	0	0	7	6	9	9	9		0	0	3		0	
9	2	0	0	2	3	8	9	9		0	0	0		0	
0	0	0	0	0	2	8	9	8		0	0	0		0	
0	0	0	0	0	0	7	7	6		0	0	0		0	
0	0	0	0	0	0	2	2	0		0	0	0		0	
0	0	0	0	0	0	0	0	0		0		0		0	
5	8	0	2	8	6	9	9	9		0		0		2	
	6	0	0	7	3	9	9	9		0	0	0		2	
	5	0	0	2	2	9	9	9		0	0	0		1	
	2	0	0	1	0	8	9	8		0		0		0	
	0	0	0	0	0	5	8	3		0		0		0	
	0	0	0	0	0	3	3	0		0		0		0	

TABLA 2 (Continuación)

Evaluación como herbicida de procer ergencia de

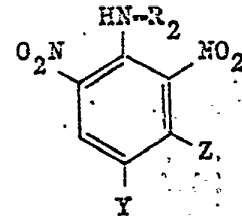


R <sub>2</sub>	Estructura		Régimen kg/Ha	Especies de plantas																
	Z	Y		SE	MU	PI	RG	MG	TW	VL	BA	CR	GE	WO	CN	CO	SY	SB	RI	
-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -i	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -i	1,12 0,56 0,28 0,16 0,07 0,03	8 8 2 0 0 0	8 7 2 0 0 0	8 7 2 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 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 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	
Ejemplo 17																				
-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -i	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -s	1,12 0,56 0,28 0,16 0,07 0,03	2 2 9 7 0 0	2 2 9 7 0 0	2 2 9 7 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 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	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	
Ejemplo 18																				
-CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> Cl	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	1,12 0,56 0,28 0,16 0,07 0,03	2 6 9 0 0 0	2 6 9 0 0 0	2 6 9 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 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 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0		
Ejemplo 19																				
-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -a	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -i	1,12 0,56 0,28 0,16 0,07 0,03	2 7 2 0 0 0	2 7 2 0 0 0	2 7 2 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 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 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0			
Ejemplo 21																				
-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -n	1,12 0,56 0,28 0,16 0,07 0,03	0 9 9 0 0 0	0 9 9 0 0 0	0 9 9 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 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 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0			
Ejemplo 22																				
-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>	1,12 0,56 0,28 0,16 0,07 0,03	1 0 0 0 0 0	1 0 0 0 0 0	1 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 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 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0			
Ejemplo 23																				

≠ Novedoso pero no incluido en la fórmula genérica propuesta.

TABLA 2 (Continuación)

Evaluación como herbicida de preemergencia



Estructura			Régimen kg/Ha				E	
R <sub>2</sub>	Z	Y		SE	MU	PI	RG	MG
* -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> - <u>i</u> Ejemplo 17	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> - <u>i</u>	1,12	0	8	8	0	0
			0,56	0	8	7	0	0
			0,28	0	0	2	0	0
			0,16	0	0	0	0	0
			0,07	0	0	0	0	0
0,03	0	0	0	0	0	0	0	
-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> - <u>i</u> Ejemplo 18	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> - <u>s</u>	1,12	2	9	8	0	0
			0,56	2	9	7	0	0
			0,28	0	7	3	0	0
			0,16	0	0	2	0	0
			0,07	0	0	2	0	0
0,03	0	0	0	0	0	0	0	
-CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> Cl Ejemplo 19	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	1,12	2	6	8	0	0
			0,56	0	0	9	0	0
			0,28	0	0	3	0	0
			0,16	0	0	0	0	0
			0,07	0	0	0	0	0
0,03	0	0	0	0	0	0	0	
-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> - <u>n</u> Ejemplo 21	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> - <u>i</u>	1,12	8		9	7	2
			0,56	7		9	0	2
			0,28	2		9	0	0
			0,16	0		7	0	0
			0,07	0		5	0	0
0,03	0		0	0	0	0		
-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Ejemplo 22	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> - <u>n</u>	1,12	0	9	0	0	0
			0,56	0	9	0	0	0
			0,28	0	0	0	0	0
			0,16	0	0	0	0	0
-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Ejemplo 23	-CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>	1,12	1	0	4	1	0
			0,56	05	05	1	0	0
			0,28	0	05	1	0	0
			0,16	0	0	0	0	0
			0,07	0	0	0	0	0
0,03	0	0	0	0	0			

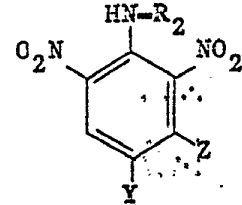
\* Novedoso pero no incluido en la fórmula genérica propuesta.





TABLA 2 (Continuación)

Evaluación como herbicida de preemergencia



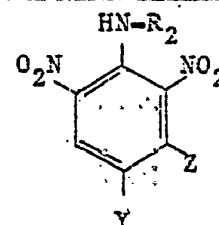
Estructura			Régimen kg/Ha	SE	MU	PI	RG	MG
$R_2$	Z	Y						
Ejemplo 24	$-CH_2OCH_3$	$-C_2H_5$	1,12	0	9	9	0	0
			0,56	0	9	7	0	0
			0,28	0	9	0	0	0
			0,16	0	9	0	0	0
			0,07	0	8	0	0	0
			0,03	0	8	0	0	0
Ejemplo 25	$-CH_2OCH_3$	$-C_3H_7-n$	1,12	2	9	8	8	2
			0,56	0	9	8	0	0
			0,28	0	9	8	0	0
			0,16	0	0	0	0	0
			0,07	0	0	0	0	0
			0,03	0	0	0	0	0
Ejemplo 26	$-CH_2OCH_3$	$-C_3H_7-i$	1,12	8	9	9	9	3
			0,56	7	9	9	3	2
			0,28	3	9	9	0	1
			0,16	0	8	8	0	0
			0,07	0	7	7	0	0
			0,03	0	0	0	0	0
Ejemplo 27	$-CH_2OCH_3$	$-C_3H_7-i$	1,12	0	8	9	0	0
			0,56	0	0	8	0	0
			0,28	0	0	6	0	0
			0,16	0	0	0	0	0
			0,07	0	0	0	0	0
			0,03	0	0	0	0	0
Ejemplo 28	$-CH_2OCH_3$	$-C_3H_7-i$	1,12	0	9	8	0	0
			0,56	0	5	2	0	0
			0,28	0	0	0	0	0
			0,16	0	0	0	0	0
			0,07	0	0	0	0	0
			0,03	0	0	0	0	0
Ejemplo 29	$-CH_2OCH_3$	$-CH_3$	1,12	0	8	8	0	0
			0,56	0	0	5	0	0
			0,28	0	0	0	0	0
			0,16	0	0	0	0	0
			0,07	0	0	0	0	0
			0,03	0	0	0	0	0





TABLA 2 (Continuación)

Evaluación como herbicida de preemergencia



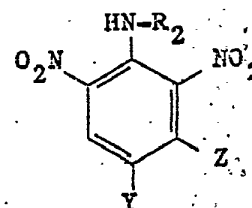
R <sub>2</sub>	Estructura		Régimen kg/Ha				RG	MG
	Z	Y		SE	MU	PI		
-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> - <u>i</u> Ejemplo 30	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	1,12	3	3	3	0	0
			0,56	0	0	0	0	0
			0,28	0	0	0	0	0
-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CH <sub>2</sub> Cl Ejemplo 31	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> - <u>i</u>	1,12	6	8	9	2	7
			0,56	0	9	9	0	0
			0,28	0	7	8	0	0
			0,16	0	0	7	0	0
			0,07	0	0	0	0	0
0,03	0	0	0	0	0			
-CH(CH <sub>3</sub> )CHClCH <sub>3</sub> Ejemplo 32	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	1,12	0		3	0	0
			0,56	0		0	0	0
			0,28	0		0	0	0
			0,16	0		0	0	0
			0,07	0	0	0	0	0
0,03	0	0	0	0	0			
-CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> - <u>n</u> Ejemplo 33	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> - <u>i</u>	1,12	7		9	0	2
			0,56	2		9	0	0
			0,28	0		9	0	0
			0,16	0		8	0	0
			0,07	0		5	0	0
0,03	0		0	0	0			
-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CH <sub>2</sub> Cl Ejemplo 34	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1,12	2	8	9	0	1
			0,56	0	0	8	0	0
			0,28	0	0	6	0	0
			0,16	0	0	2	0	0
			0,07	0	0	0	0	0
0,03	0	0	0	0	0			
-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Ejemplo 35	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> - <u>sec</u>	1,12	2	9	9	3	0
			0,56	0	9	7	0	0
			0,28	0	5	7	0	0
			0,16	0	0	3	0	0
			0,07	0	0	0	0	0
0,03	0	0	0	0	0			





**TABLA 2 (Continuación)**

**Evaluación como herbicida de preemergencia**



R <sub>2</sub>	Estructura		Régimen kg/Ha	SE	MU	PI	RG	MG
	Z	Y						
-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CH <sub>2</sub> Cl Ejemplo 36	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	1,12	0	9	7	0	0
			0,56	0	9	8	0	0
			0,28	0	2	2	0	0
			0,16	0	0	0	0	0
			0,07	0	0	0	0	0
-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n Ejemplo 37	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	1,12	0	8	6	0	0
			0,56	0	0	0	0	0
			0,28	0	0	0	0	0
			0,16	0	0	0	0	0
			0,07	0	0	0	0	0
-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -n Ejemplo 38	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -i	1,12	0	9	7	0	0
			0,56	0	7	2	0	0
			0,28	0	0	0	0	0
			0,16	0	0	0	0	0
			0,07	0	0	0	0	0
-CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -i Ejemplo 39	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	1,12	0	8	7	0	0
			0,56	0	9	6	0	0
			0,28	0	0	2	0	0
			0,16	0	0	0	0	0
			0,07	0	0	0	0	0
-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -s Ejemplo 40	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-Cl	1,12	2	9	8	6	0
			0,56	0	9	6	0	0
			0,28	0	0	3	0	0
			0,16	0	0	0	0	0
			0,07	0	0	0	0	0
-CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> Cl Ejemplo 41	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1,12	0	8	9	0	0
			0,56	0	9	8	0	0
			0,28	0	7	0	0	0
			0,16	0	0	0	0	0
			0,07	0	0	0	0	0
0,03	0	0	0	0	0			

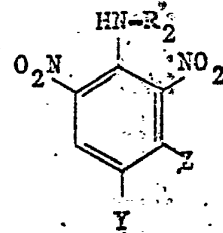
†† Promedio de dos ensayos





**TABLA 2 (Continuación)**

**Evaluación como herbicida de preemerg**



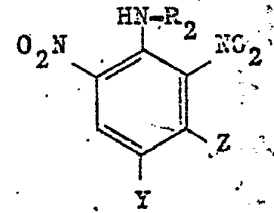
Estructura			Régimen kg/Ha	Es				
$\text{R}_2$	Z	Y		SE	MU	PI	RG	MG
-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> - <u>s</u> Ejemplo 42	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1,12	7	7	5	5	7
			0,56	7	7	7	3	5
			0,28	5	0	7	0	1
			0,16	3	0	6	0	0
			0,07	0	0	2	0	0
			0,03	0	0	2	0	0
-CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> - <u>n</u> Ejemplo 43	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	1,12	0	9	5	0	0
			0,56	0	6	6	0	0
			0,28	0	6	6	0	0
			0,16	0	0	2	0	0
			0,07	0	0	0	0	0
			0,03	0	0	0	0	0
-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> - <u>n</u> Ejemplo 44	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	1,12	0	8	9	0	3
			0,56	0	8	8	0	0
			0,28	0	9	7	0	0
			0,16	0	0	0	0	0
			0,07	0	0	0	0	0
			0,03	0	0	0	0	0
-CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> Ejemplo 45	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1,12	0		5	0	0
			0,56	0	0	0	0	0
			0,28	0	0	0	0	0
			0,16	0	0	0	0	0
			0,07	0	0	0	0	0
			0,03	0	0	0	0	0
-CH(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> - <u>n</u> ) <sub>2</sub> Ejemplo 46	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	1,12	0	0	8	0	0
			0,56	0	0	5	0	0
			0,28	0	0	0	0	0
			0,16	0	0	0	0	0
			0,07	0	0	0	0	0
			0,03	0	0	0	0	0
-CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> - <u>n</u> Ejemplo 47	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	1,12	0	9	7	0	0
			0,56	0	9	6	0	0
			0,28	0	9	0	0	0
			0,16	0	0	0	0	0





TABLA 2 (Continuación)

Evaluación como herbicida de preemergencia



Estructura			Régimen kg/Ha				RG	MG
$R_2$	Z	Y		SE	MU	PI		
Ejemplo 48 $-C_4H_9-i$	$-CH_2OCH_3$	$-C_2H_5$	1,12	0	9	6	0	0
			0,56	0	0	6	0	0
			0,28	0	3	0	0	0
			0,16	0	0	0	0	0
			0,07	0	0	0	0	0
0,03	0	0	0	0	0	0		
Ejemplo 49 $-CH(CH_3)CH_2C_3H_7-i$	$-CH_2OCH_3$	$-C_2H_5$	1,12	5	9	9	2	0
			0,56	0	7	9	0	0
			0,28	0	7	8	0	0
			0,16	0	0	7	0	0
			0,07	0	5	0	0	0
0,03	0	0	0	0	0	0		
Ejemplo 50 $-C_3H_7-i$	$-CH_2OCH_3$	$-C_3H_7-1$	1,12	8	9	9	0	8
			0,56	7	9	8	0	2
			0,28	2	9	8	0	0
			0,16	2	2	2	0	0
			0,07	0	0	0	0	0
0,03	0	0	0	0	0			
Ejemplo 51 $-CH(C_2H_5)C_3H_7-n$	$-CH_2OCH_3$	$-C_2H_5$	1,12	8	9	9	7	3
			0,56	0	9	9	0	0
			0,28	0	7	9	0	0
			0,16	0	0	7	0	0
			0,07	0	0	5	0	0
0,03	0	0	0	0	0			
Ejemplo 52 $-CH(C_3H_7-n)_2$	$-CH_2OCH_3$	$-C_2H_5$	1,12	2	8	9	0	0
			0,56	0	9	9	0	0
			0,28	0	3	9	0	0
			0,16	0	0	5	0	0
			0,07	0	0	3	0	0
0,03	0	0	0	0	0			

suación)

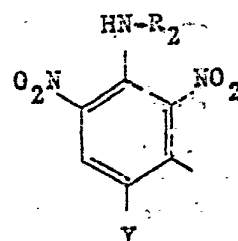
reemergencia de

		Especies de plantas													
	PI	RG	MG	TW	VL	BA	CR	GF	WO	CN	CO	SY	SB	RI	
1	6	0	0	3	3	9	9	9	0	2	0	0			
2	6	0	0	0	0	8	9	8	0	2	0	0			
3	0	0	0	0	0	3	9	6	0	0	0	0			
4	0	0	0	0	0	0	7	0	0	0	0	0			
5	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0			
6	9	2	0	8	7	9	9	9	2	5	2	3			
7	9	0	0	8	3	9	9	9	0	3	0	0			
8	0	0	0	3	1	9	9	9	0	0	0	0			
9	7	0	0	0	0	9	9	9	0	0	0	0			
0	5	0	0	0	0	5	9	9	0	0	0	0			
1	0	0	0	0	0	0	9	9	0	0	0	0			
2	0	0	8	8	8	9	9	9	2	2	2	2			
3	8	0	2	7	3	9	9	9	0	2	0	0			
4	2	0	0	2	1	9	9	9	0	0	0	0			
5	0	0	0	1	0	9	9	9	0	0	0	0			
6	0	0	0	0	0	2	9	9	0	0	0	0			
7	0	7	3	8	6	9	9	9	1	0	0	0			
8	0	0	0	7	5	9	9	9	0	0	0	0			
9	0	0	0	3	2	5	9	9	0	0	0	0			
0	0	0	0	0	0	1	9	9	0	0	0	0			
1	0	0	0	0	0	7	9	9	0	0	0	0			
2	0	0	0	0	0	0	9	9	0	0	0	0			
3	0	0	0	7	7	9	9	9	1	5	0	0			
4	0	0	0	3	2	9	9	9	0	2	0	0			
5	0	0	0	2	0	9	9	9	0	2	0	0			
6	0	0	0	0	0	0	7	9	0	0	0	0			
7	0	0	0	0	0	0	9	9	0	0	0	0			
8	0	0	0	0	0	0	9	9	0	0	0	0			
9	0	0	0	0	0	0	9	9	0	0	0	0			
0	0	0	0	0	0	0	7	9	0	0	0	0			



TABLA 2 (Continuación)

Evaluación como herbicida de preemergencia



Estructura			Régimen kg/Ha	E				
R <sub>2</sub>	Z	Y		SE	MU	PI	RG	MG
-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Ejemplo 53	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1,12	8	83	83	5	6
			0,56	47	83	88	23	4
			0,28	2	8	8	1	17
			0,16	2	43	53	0	03
			0,07	25	3	2	0	0
0,03	0	0	17	0	0			
-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -i Ejemplo 54	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1,12	2	9	9	0	0
			0,56	0	0	7	0	0
			0,28	0	0	3	0	0
			0,16	0	0	0	0	0
			0,07	0	0	0	0	0
0,03	0	0	0	0	0			
-CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n Ejemplo 55	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1,12	6	9	9	3	0
			0,28	0	9	7	0	0
			0,16	0	9	6	0	0
			0,07	0	0	2	0	0
			0,03	0	0	1	0	0
** -CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Ejemplo 56	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-Cl	1,12	25	9	85	15	3
			0,56	0	75	65	0	1
			0,28	0	9	65	0	05
			0,16	0	9	4	0	0
			0,07	0	0	0	0	0
0,03	0	0	0	0	0			
-CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n Ejemplo 57	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-Cl	1,12	0	9	8	0	0
			0,56	0	7	5	0	0
			0,28	0	8	0	0	0
			0,16	0	0	0	0	0
			0,07	0	0	0	0	0
0,03	0	0	0	0	0			

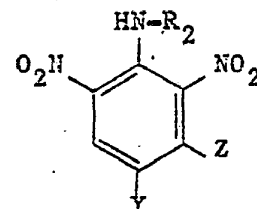
\*\* Promedio de dos ensayos \* Ensayo único





TABLA 2 (Continuación)

Evaluación como herbicida de pre-emergencia



R <sub>2</sub>	Estructura		Régimen kg/Ha.				Es	
	Z	Y		SE	MU	PI	RG	MG
-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n Ejemplo 58	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -i	1,12	7	6	7	0	0
			0,56	6	1	6	0	0
			0,28	1	0	2	0	0
			0,16	0	0	0	0	0
			0,07	0	0	0	0	0
0,03	0	0	0	0	0	0		
-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -i Ejemplo 59	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	1,12	35	15	65	15	0
			0,56	1	1	4	0	0
			0,28	0	0	25	0	0
			0,16	0	0	0	0	0
			0,07	0	0	0	0	0
0,03	0	0	0	0	0	0		
-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n Ejemplo 60	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1,12	0	9	9	0	0
			0,56	0	5	0	0	0
			0,28	0	0	0	0	0
			0,16	0	0	0	0	0
			0,07	0	0	0	0	0
0,03	0	0	0	0	0	0		
* -CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Ejemplo 61	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	1,12	75	75	87	36	43
			0,56	53	83	85	0	25
			0,28	24	76	81	0	07
			0,16	10	54	58	0	0
			0,07	0	21	38	0	0
0,03	0	0	17	0	0			
** -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -s Ejemplo 62	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	1,12	60	73	83	2	1
			0,56	35	53	7	0	07
			0,28	0	3	45	0	0
			0,16	0	0	1	0	0
			0,07	0	0	0	0	0
0,03	0	0	0	0	0			
-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Ejemplo 63	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -i	1,12	77	8	83	6	77
			0,56	77	8	8	47	43
			0,28	67	8	8	27	6
			0,16	53	8	76	07	2
			0,07	0	35	7	0	03
0,03	1	1	17	0	02			

\* Promedio de 10 a 15 ensayos

\*\* Promedio de 2 a 3 ensayos

inucción)

pre emergencia de

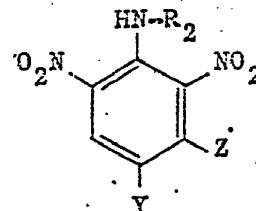
Especies de plantas													
PI	RG	MG	TW	VL	BA	CR	GF	WO	CN	CO	SY	SB	RI
7	0	0	7	1	9	9	9	2	0	0	0		
6	0	0	5	1	9	9	9	1	0	0	0		
2	0	0	1	0	7	9	9	0	0	0	0		
0	0	0	0	0	3	7	6	0	0	0	0		
0	0	0	0	0	1	6	5	0	0	0	0		
0	0	0	0	0	0	3	3	0	0	0	0		
65	15	0	7	25	9	9	9	0	0	0	0		
4	0	0	35	15	9	9	9	0	0	0	0		
25	0	0	15	0	9	9	9	0	0	0	0		
0	0	0	05	0	4	7	7	0	0	0	0		
0	0	0	0	0	05	6	6	0	0	0	0		
0	0	0	0	0	0	05	15	0	0	0	0		
9	0	0	7	2	8	9	9	1	0	0	0		
0	0	0	2	0	6	9	9	0	0	0	0		
0	0	0	0	0	7	8	7	0	0	0	0		
0	0	0	0	0	5	6	7	0	0	0	0		
0	0	0	0	0	0	5	5	0	0	0	0		
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
87	36	43	85	83	9	9	9	24	30	50	9		
85	0	25	83	75	9	9	9	09	13	0	0		
81	0	07	76	59	88	9	9	07	0	0	0		
58	0	0	68	32	87	89	9	0	0	0	0		
38	0	0	39	11	65	89	85	0	0	0	0		
11	0	0	08	0	46	82	61	0	0	0	0		
83	2	1	8	7.7	9	9	9	1	1	0	07		
7	0	07	7.7	57	9	9	9	0	17	0	0		
45	0	0	6	2	83	9	9	0	0	0	0		
1	0	0	23	07	8	9	9	0	0	0	0		
0	0	0	1	0	7	9	7.7	0	0	0	0		
0	0	0	0	0	67	83	67	0	0	0	0		
83	6	7.7	83	8	9	9	9	5	27	0	0		6
8	4.7	43	83	8	9	9	9	3	23	0	0		3
8	2.7	6	8	63	9	9	9	1	17	0	0		0
7.6	0.7	2	7.3	3	8.7	9	9	03	17	0	0		0
7	0	03	6	1.7	7.6	9	9	03	0	0	0		0
1.7	0	03	1.3	0	38	8.7	8.3	03	0	0	0		0

say



TABLA 2 (Continuación)

Evaluación como herbicida de pre-emergencia



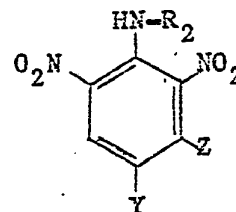
Estructura			Régimen kg/Ha				E	
R <sub>2</sub>	Z	Y		SE	MU	PI	RG	MG
-CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> Ejemplo 64	-CH <sub>3</sub>	-Cl	11,20		9	9	6	8
-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> Ejemplo 65	-CH <sub>3</sub>	-Cl	11,20		8	8	0	8
			4,48			7		7
			2,24			5		5
			1,12			3		3
			0,56			0		0
			0,28			0		0
-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> Ejemplo 66	-CH <sub>3</sub>	-Cl	11,20		8	9	0	8
			4,48			8		5
			2,24			8		5
			1,12			7		0
			0,56			6		0
			0,28			1		0
-CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> Ejemplo 67	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -1	11,20	9	9	9	9	8
			1,12	0	9	9	0	0
			0,56	0	9	9	0	0
			0,28	0	8	7	0	0
			0,16	0	8	2	0	0
			0,07	0	0	0	0	0
0,03	0	0	0	0	0			
-CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> Ejemplo 68	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-Cl	11,20	8	9	9	8	8
			1,12	0	0	7	0	0
			0,56	0	0	0	0	0
			0,28	0	0	0	0	0
			0,16	0	0	0	0	0
			0,07	0	0	0	0	0
0,03	0	0	0	0	0			
-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> Ejemplo 69	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -1	11,20	8	9	9	9	8
			1,12	8	9	9	3	1
			0,56	5	9	9	3	1
			0,28	5	0	8	0	1
			0,16	0	0	8	0	0
			0,07	0	0	7	0	0
0,03	0	0	2	0	0			





TABLA 2 (Continuación)

Evaluación como herbicida de preemergencia

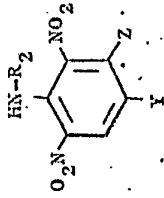


Estructura			Régimen kg/Ha	Espec					
R <sub>2</sub>	Z	Y		SE	MU	PI	RG	MG	T
-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> Ejemplo 70	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	11,20	9	9	9	9	9	
			1,12	7	8	9	0	2	
			0,56	6	9	9	0	0	
			0,28	2	9	9	0	0	
			0,16	0	3	7	0	0	
			0,07	0	0	6	0	0	
			0,03	0	5	0	0	0	
-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> Ejemplo 71	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	11,20	9	9	9	9	8	
			1,12	0	9	9	0	2	
			0,56	0	8	9	0	0	
			0,28	0	0	7	0	0	
			0,16	0	0	5	0	0	
			0,07	0	0	0	0	0	
			0,03	0	0	0	0	0	
-CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> Ejemplo 72	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> -1	11,20	9	9	9	9	8	
			1,12	6	6	9	7	7	
			0,56	6	9	9	0	0	
			0,28	9	9	8	0	0	
			0,16	0	5	6	0	0	
			0,07	0	0	2	0	0	
			0,03	0	0	0	0	0	
-CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> Ejemplo 73	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	11,20	8	9	9	9	8	
			1,12	6	3	7	0	1	
			0,56	2	0	7	0	0	
			0,28	2	0	6	0	0	
			0,16	0	0	1	0	0	
			0,07	0	0	0	0	0	
			0,03	0	0	0	0	0	
-CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> Ejemplo 74	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	11,20	8	9	9	9	9	
			1,12	2	9	9	0	8	
			0,56	0	2	9	0	0	
			0,28	0	0	9	0	0	
			0,16	0	0	2	0	0	
			0,07	0	0	2	0	0	
			0,03	0	0	0	0	0	
-CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> Ejemplo 75	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-Cl	11,20	0	8	9	0	8	
			1,12	9	0	0	0	0	
			0,56	0	0	0	0	0	
			0,28	0	0	0	0	0	



Tabla 2 (Continuación)

Evaluación como herbicida d preemergencia de

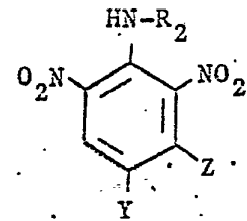


Estructura		Especies de Plantas																				
R <sub>2</sub>	Z	Y	Régimen kg/Ha	SE	MU	PI	RG	MG	FM	VL	BA	CR	GE	WO	CN	CO	SY	SB	RI			
-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> (+) Ejemplo 76	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	11,20	8	8	9	3	6	8	8	9	9	9	9	6	0	0	0	7			
			4,48																			
			2,24																			
			1,12																			
-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> (-) Ejemplo 77	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	11,20	9	9	9	9	9	8	8	9	9	9	9	6	5	0	0	8			
			4,48																			
			2,24																			
			1,12																			
-CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> Ejemplo 78	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	11,20	9	9	9	9	8	9	9	9	9	9	9	6	5	0	0	8			
			4,48																			
			2,24																			
			1,12																			
-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> Ejemplo 79	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	11,20	8	9	9	9	7	8	7	9	9	9	9	6	5	0	0	7			
			4,48																			
			2,24																			
			1,12																			

\*\*\*\* Promedio de 1 a 2 ensayos \*\*\*\* Promedio de 1 a 4 ensayos

TABLA 2 (Continuación)

Evaluación como herbicida de preemergencia



Estructura			Régimen kg/Ha	Es:				
R <sub>2</sub>	Z	Y		SE	MU	PI	RG	MG
-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> (+) Ejemplo 76	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	11,20		8	8	3	8
			4,48				6	
			2,24			7	0	
			1,12			3	0	
			0,56			1	0	
			0,28			0	0	
			0,16			0	0	
-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> (-) Ejemplo 77	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	11,20		9	9	9	8
			4,48				8	
			2,24			8	6	
			1,12			8	3	
			0,56			7	0	
			0,28			3	0	
			0,16			1	0	
0,07			0	0				
**** -CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> Ejemplo 78	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	11,20		9	9	9	8
			4,48				5	
			2,24			8	3	
			1,12			7	0	
			0,56			6	0	
			0,28			5	0	
			0,16			1	0	
0,07			0	0				
***** -CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> Ejemplo 79	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	11,20		8	9	9	8
			4,48				7	
			2,24			8	25	
			1,12			7	05	
			0,56			5	0	
			0,28			2	0	
			0,16			1	0	
0,07			0	0				

\*\*\*\* Promedio de 1 a 2 ensayos

\*\*\*\*\* Promedio de 1 a 4 ensayos

ción)

da de preemergencia de

2

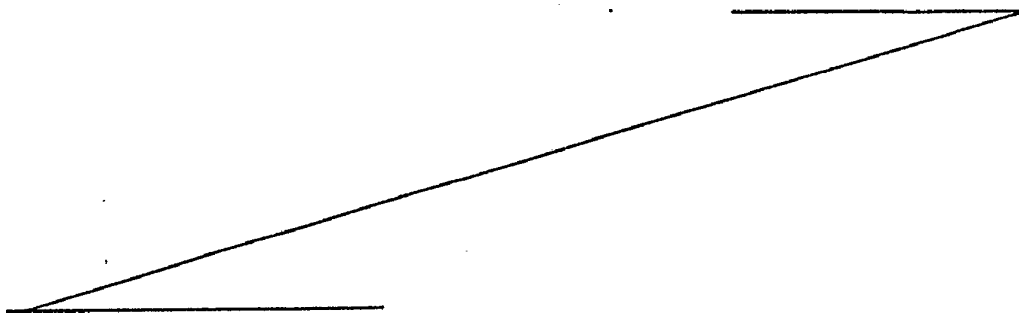
Especies de Plantas															
4U	PI	RG	MC	TW	VL	BA	CR	GF	WO	CN	CO	SY	SS	RI	
8	0	3	8	8	8	9	9	9	6	0	0	0	7		
	7		0		5	9	9	0	0	0	0	0	5		
	3		0		0	7	8	7	0	0	0	0	2		
	1		0		0	5	7	5	0	0	0	0	0		
	0		0		0	0	0	0	0	0	0	0	0		
	0		0		0	0	0	0	0	0	0	0	0		
9	9	9	8	8	8	9	9	9	6	5	0	8			
	0		0		8	9	9	0	0	5	0	8			
	7		0		7	9	9	0	0	0	0	6			
	3		0		2	8	9	0	0	0	0	0			
	0		0		0	6	9	0	0	0	0	0			
	0		0		0	8	1	0	0	0	0	0			
9	9	9	8	9	9	9	9	9	0	0	0	8			
	8		5		7	9	9	0	5	0	0	7			
	5		3		6	8	9	0	0	0	0	7			
	7		0		4	5	9	0	0	0	0	5			
	5		0		1	7	9	0	0	0	0	2			
	0		0		0	5	8	7	0	0	0	2			
	0		0		0	3	8	2	0	0	0	0			
8	9	9	8	8	8	9	9	9	6	0	0	7			
	8		7		7	9	9	0	5	0	0	7			
	2		5		2	9	9	0	5	0	0	4			
	7		0		3	8	9	0	0	0	0	0			
	5		0		0	7	9	0	0	0	0	0			
	2		0		0	5	9	0	0	0	0	0			
	1		0		0	2	7	7	0	0	0	0			
	0		0		0	0	1	3	0	0	0	0			

ensayos

Ejemplo 30

Evaluación como herbicida de postemergencia

5. La actividad como herbicida de postemergencia queda demostrada mediante los siguientes ensayos, en donde una variedad de plantas monocotiledóneas y dicotiledóneas se trataron con los compuestos de ensayo dispersados en mezclas acuosas de acetona. En los ensayos, los retoños de las plantas crecen
10. en semilleros instantáneos durante aproximadamente 2 semanas. Los compuestos de ensayo se dispersan en mezclas de 50/50 acetona/agua que contienen 0,5% de un agente tensioactivo de monolaurato de polioxietilen sorbitán en cantidad suficiente para proveer el equivalente de aproximadamente 11,2 kg/Ha de compuesto activo cuando se aplica a las plantas a través de
15. una boquilla rociadora que opera a 28,12 kg/cm<sup>2</sup> durante un tiempo predeterminado. Luego de rociar, las plantas se colocan en bancos de invernadero y se cuidan de la manera usual, de acuerdo con las prácticas de invernadero convencionales.
20. De 4 a 13 semanas después del tratamiento, los retoños de las plantas se examinan y se clasifican de acuerdo con el sistema de clasificación proporcionado seguidamente. Los datos obtenidos se registran en la siguiente Tabla.



	Sistema de Clasificación	Diferencia % en el crecimiento con relación al control*
5.	0 - sin efecto	0
	1 - posible efecto	1 - 10
	2 - leve efecto	11 - 25
	3 - efecto moderado	26 - 40
	5 - daño definido	41 - 60
10.	6 - efecto herbicida	61 - 75
	7 - buen efecto herbicida	76 - 90
	8 - casi exterminación completa	91 - 99
	9 - exterminación completa	100
15.	4 - Crecimiento anormal, es decir, una malformación fisiológica definida, pero con un efecto general menor de 5 en la escala de clasificación.	

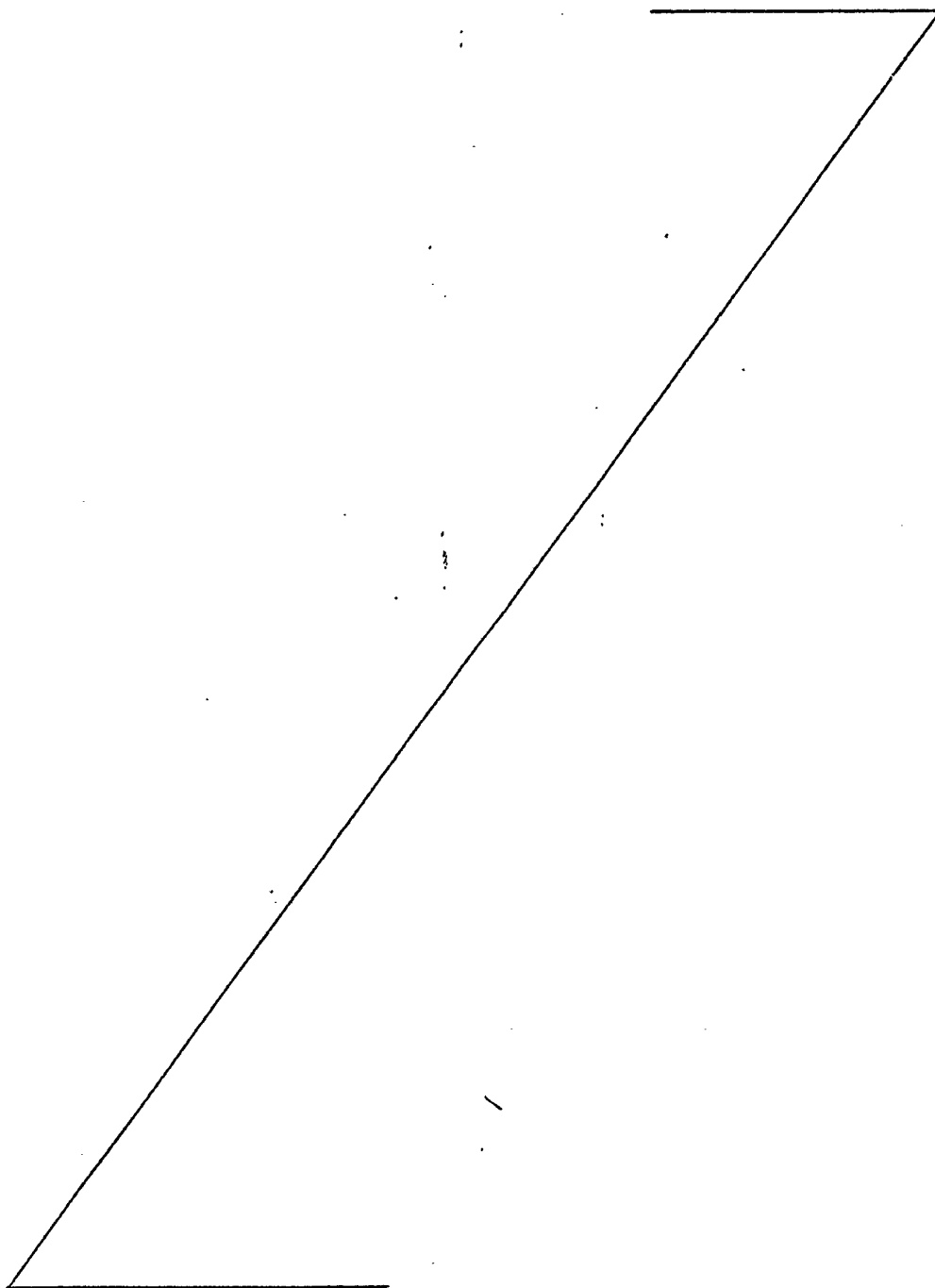
\* En base a determinación visual de erección, tamaño, vigor, clorosis, malformación de crecimiento y apariencia general de las plantas.

20. Abreviaciones de la planta:

- SE - Sesbania (Sesbania exaltata)
- MU - Mostaza (Brassica kaber)
- PI - Chual (Amaranthus retroflexus)
- RW - Ambrosía (Ambrosia artemisiifolia)
- 25. MG - Dondiego de día (Inomoea purpurea)
- BA - Hierba de corral (Echinochloa crusgalli)
- CR - Garranchuelo (Digitaria sanguinalis)
- FO - Carricera verde (Setaria viridis)

5.

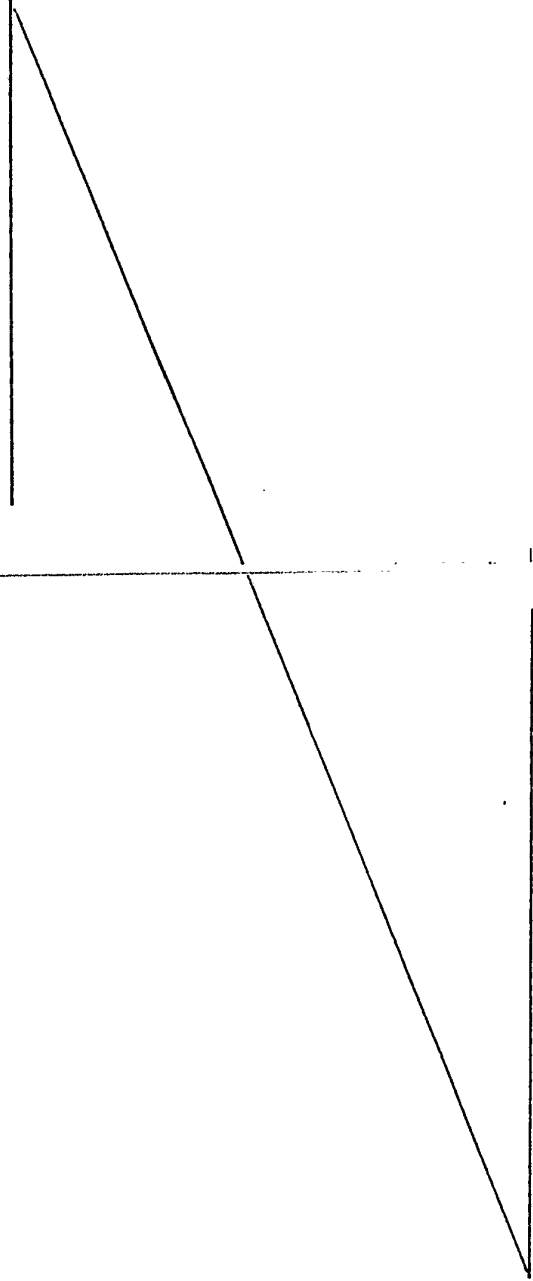
- WO - Avena salvaje (Avena fatua)
- TW - Maleza del té (Sida spinosa)
- VL - Abutilón (Abutilon theophrasti)



T A B L A 3

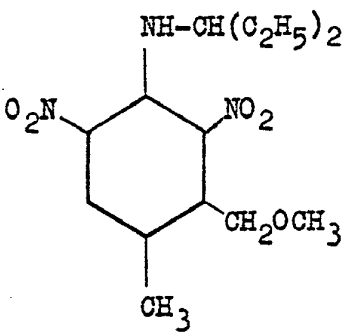
Evaluación como Herbicida de Postemergencia

Ej. N°	Compuesto	Régimen kg/Hectárea	Especies			de Plantas							
			SE	MU	PI	RW	MG	VL	TW	BA	CR	FO	WO
80	<chem>Cc1ccc(cc1[N+](=O)[O-])COCC</chem>	11,2	4	9	2	0	4	8	4	8	8	8	9



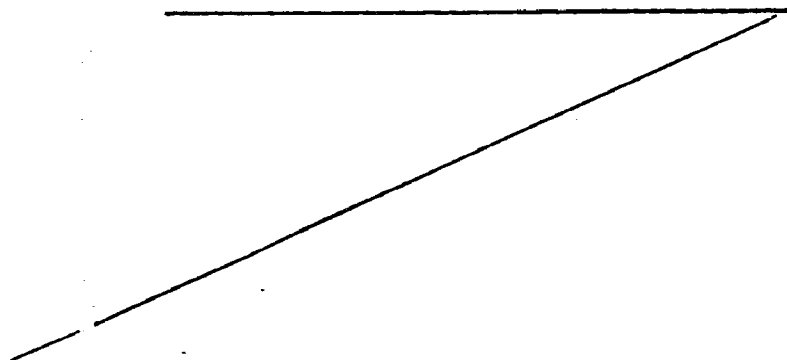
T A B L A 3

Evaluación como Herbicida de Postemergencia

Ej. Nº	Compuesto	Régimen kg/hectárea	Especies				de I MG
			SE	MU	PI	RW	
80		11,2	4	9	2	0	4

emergencia

Cies de Plantas							
RW	MG	VL	TW	BA	OR	FO	WO
0	4	8	4	8	8	8	9



Ejemplos 81 - 110

Evaluación como herbicida de postemergencia

5.

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 80 precedente, se evaluaron los compuestos señalados en la siguiente Tabla con relación a la actividad como herbicida de postemergencia con los siguientes resultados.

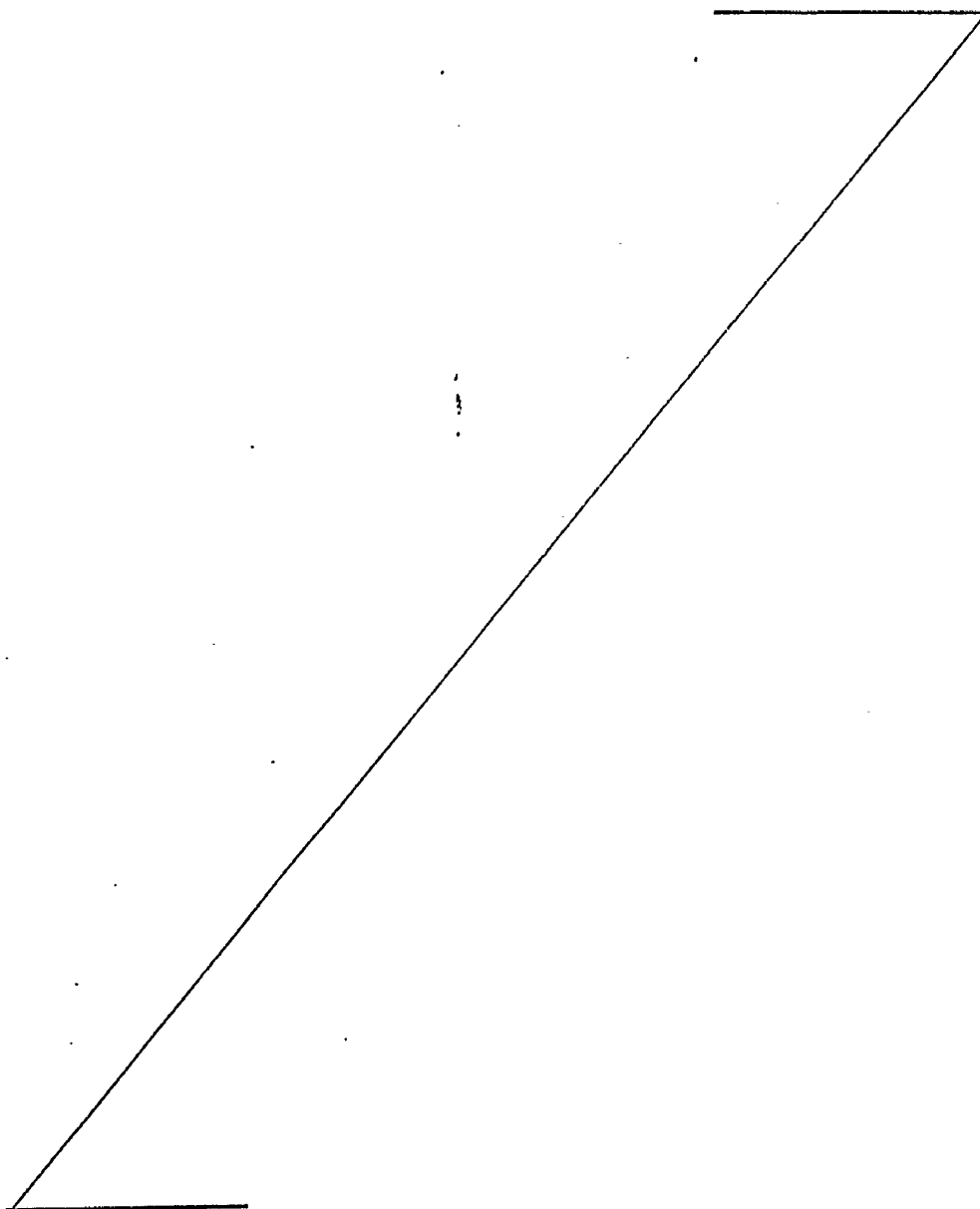
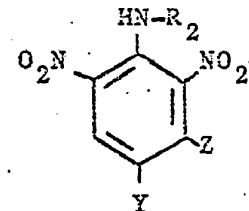




TABLA 4

Evaluación como Herbicida de Postemergencia de



Ej. N°	Estructura			Régimen kg/Ha	Es					
	R <sub>2</sub>	Z	Y		SE	MU	PIRG	MG	TA	
81	-CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>3</sub> H <sub>7-n</sub>	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-C <sub>3</sub> H <sub>7-i</sub>	11, 20	4	4	4	4	4	7
82	-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CH <sub>2</sub> Cl	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	11, 20	4	4	4	4	4	1
83	-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-C <sub>4</sub> H <sub>9-sec</sub>	11, 20	4	7	4	4	4	1
84	-C <sub>4</sub> H <sub>9-i</sub>	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	11, 20	4	4	0	0	4	0
85	-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CH <sub>2</sub> Cl	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-C <sub>3</sub> H <sub>7-i</sub>	11, 20	3	4	4	4	4	1
86	-CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>7-i</sub>	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	11, 20	4	7	4	4	4	1
87	* -C <sub>3</sub> H <sub>7-i</sub>	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-C <sub>3</sub> H <sub>7-i</sub>	11, 20	5	6	3,5	0	5,5	5
88	-C <sub>3</sub> H <sub>7-i</sub>	-CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-Cl	11, 20	0	0	0	0	4	2
89	* -CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	11, 20	3	4,5	3		5	3
90	* -CH(C <sub>3</sub> H <sub>7-n</sub> ) <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	11, 20	5,5	5,5	5,5		5	5
91	* -CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>4</sub> H <sub>9-n</sub>	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	11, 20	5,5	6	5,5		3	6
92	* -C <sub>4</sub> H <sub>9-sec</sub>	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	11, 20	6	6	5		5	6
93	* -CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>3</sub> H <sub>7-n</sub>	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	11, 20	6	6	5,5		5	5,5
94	* -CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )C <sub>3</sub> H <sub>7-n</sub>	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	11, 20	6	6	5,5	5,5	5,5	5
95	* -CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>3</sub> H <sub>7-i</sub>	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	11, 20		6	4,5		5	6
96	-C <sub>4</sub> H <sub>9-sec</sub>	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-Cl	11, 20	2	4	2	0	3	7
97	* -CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> Cl	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	11, 20		5,5	5,5			5,5
98	-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CH <sub>2</sub> Cl	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	11, 20	5	7	6	3	0	4

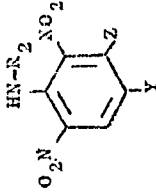
∧ Promedio de dos ensayos.

gen. a de

Especies de Plantas													
PI	RG	MG	TW	VL	BA	CR	GF	WO	CN	CO	SY	SE	RI
4	4	4	7	4	7	7	7	7					
4	4	4	4	4	7	7	7	7					
4	4	4	4	4	7	7	7	6					
0	0	4	0	4	7	9	8	4					
4	4	4	4	4	4	4	4	4					
4	4	4	4	4	4	4	4	2					
35	0	55	5	5	6	65	5	55					
0	0	4	4	4	0	0	0	0					
3		5	3	4	6	6	55	5					
55		5	5	55	6	55	65	55					
55		3	6	6	6	55	6	45					
5		5	6	55	6	6	65	6					
55		5	55	55	6	55	6	55					
5	5	55	5	6	6	6	6	55					
45		5	6	6	6	6	6	55					
2	0	3	7	7	7	4	4	4					
55			55	55	55	55	55	55					
6	3	0	4	4	7	7	7	4					

TABLE 4 (Continuation)

Evaluación como Herbicida de Post-emergencia de

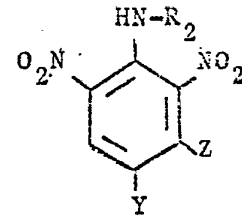


Ej. N°	Estructura		Regimen kg/ha	Especies de Plantas															
	R <sub>2</sub>	Z		SE	MU	PI	RG	MG	TW	VL	BA	CR	GF	WO	CN	CO	SY	SS	RI
99	-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	1,12 0,56 0,28	8				5	6	7	8	7	3	7	0	6	7	0	0
100	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -1	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	1,12 0,56 0,28	8				5	6	7	8	7	3	7	0	6	7	0	0
101	-CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -11	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	1,12 0,56 0,28	8				5	6	7	8	7	3	7	0	6	7	0	0
102	-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -11	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	1,12 0,56 0,28	8				5	6	7	8	7	3	7	0	6	7	0	0
103	-CH(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -11	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	1,12 0,56 0,28	8				5	6	7	8	7	3	7	0	6	7	0	0
104	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -1	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	11,20	4				4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
105	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -1	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	1,12 0,56 0,28 0,16 0,07	8				0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
106	-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	1,12 0,56 0,28	8				0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
107	-CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -11	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	1,12 0,56 0,28 0,16	8				0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
108	* -CH(CH <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	1,12 0,56 0,28 0,16 0,07	8				0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
109	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -11	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	1,12 0,56 0,28 0,16 0,07	8				0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
110	-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	11,20	4				4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4

\* Promedio de dos a seis ensayos.

TABLA 4 (Continuación)

Evaluación como Herbicida de Post-emergencia



Ej. N°	Estructura			Régimen kg/Ha	SE	MU	PI	RG	MG	E
	R <sub>2</sub>	Z	Y							
99	-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1,12 0,56 0,28		8 8 8			5 5 5	
100	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -i	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1,12 0,56 0,28		8 8 6			5 5 2	6
101	-CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1,12 0,56 0,28		8 5 3			5 5 5	
102	-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1,12 0,56 0,28		3 3 3			5 5 3	
103	-CH(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n) <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	11,20		8	8	4	4	4
104	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -i	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	11,20	4	4	4	0	4	
105	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -i	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	1,12 0,56 0,28 0,16 0,07		0 0 0 0 0			0 0 0 0 0	
106	-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-Cl	1,12 0,56 0,28		8 8 0			0 0 0	
107	-CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-Cl	1,12 0,56 0,28 0,16		8 8 0 0			0 0 0 0	
108	* -CH(CH <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	1,12 0,56 0,28 0,16 0,07		8 8 7 5 2			6 3 2 1 0	7 6 4 1 0
109	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -s	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	1,12 0,56 0,28 0,16 0,07 0,03		8 8 8 8 8 8			0 0 0 0 0 0	
110	-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -i	11,20	4	4	4	4	4	

\* Promedio de dos a seis ensayos.



Ejemplo III

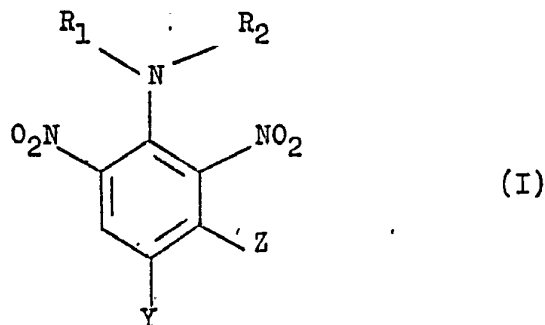
Preparación de 2-metil-5-nitrobencil éter metílico

5. Se disolvió cloruro de 2-metil-5-nitrobencilo (16,2 g) en metanol (180 ml) y luego se agregó metóxido de sodio (5,4 g) y la mezcla se sometió a reflujo. La reacción se siguió mediante cromatografía en capa delgada (ccd) eluyendo con una mezcla de 75/25 v/v hexano/benceno. Se agregaron cantidades adicionales de metóxido de sodio y el calentamiento se continuó hasta que la reacción se completó. Finalmente, la mezcla se
10. enfrió y se filtró. El filtrado se concentró en vacío y el residuo se absorbió en cloruro de metileno y se lavó con agua. La capa orgánica luego se separó y se secó sobre sulfato de magnesio. La eliminación del agente desecante por filtración y concentración del filtrado en vacío dejó 15,8 g de material sólido que se recristalizó en 150 ml de hexano para
15. proporcionar 11,5 g de un sólido blanco, p.f. 45-49°C. Otra prueba proporcionó un sólido que luego de recristalización en hexano proporcionó un sólido con un p.f. 50-52°C. Un análisis elemental del producto proporcionó los siguientes resultados:
20. Calculado para:  $C_9H_{11}NO_3$ : C: 59,66 ; H: 6,12; N: 7,73.  
Hallado: C: 59,65; H: 6,17; N: 7,64.

25. 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.

REIVINDICACIONES

1ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 406.098, concedida el 9 de mayo de 1975, por: Procedimiento para la obtención de derivados de la 2,6-dinitroani-  
lina, en particular para preparar compuestos de fórmula:



en donde R<sub>1</sub> es hidrógeno; R<sub>2</sub> es s-alquilo y C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>; monocloro-s-alquilo C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> ó metoxi-s-alquilo C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>; Z es -CHR<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>, siendo R<sub>3</sub> hidrógeno o -CH<sub>3</sub>; e Y es cloro o alquilo seleccionado del grupo que consiste en -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -n-Pr, i-Pr, s-Bu e i-Bu y compuestos de la fórmula (I) seleccionados del grupo en donde:

15

R<sub>1</sub> es hidrógeno; Z es -CH<sub>3</sub>; y R<sub>2</sub> e Y respectivamente son

-CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> e i-Pr o -CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> y -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> o -CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> y s-Bu o

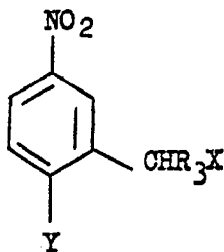
20 -CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> y n-Pr o -CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> y n-Bu o i-Pr y -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> o s-Bu y -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> o i-Pr e i-Pr o s-Bu e i-Pr o -CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CH<sub>2</sub>Cl y -Cl o -CH(CH<sub>3</sub>)-n-Pr y -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> o CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CH<sub>2</sub>Cl y -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> o -CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>Cl y -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> o -CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl y -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> o -CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)-n-Pr y -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> o s-Bu y n-Pr o -CH(CH<sub>3</sub>)-n-Pr y n-Pr o -CH(CH<sub>3</sub>)-n-Pr e i-Pr o -CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CH<sub>2</sub>Cl y n-Pr o -CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CH<sub>2</sub>Cl e i-Pr o -CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>Cl y n-Pr o -CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>Cl e i-Pr o -CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl y n-Pr o -CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl e i-Pr o -CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)-n-Pr y n-Pr o -CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)-n-Pr e i-Pr o -CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> y -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> o -CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> y n-Pr o -CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>OCH e i-Pr o -CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> e i-Pr o -CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH e -CH<sub>3</sub> o -CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> y -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> o

25

*[Handwritten signature]*

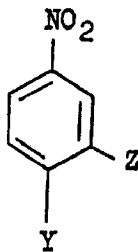
5 -CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> y n-Pr o -CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> e i-Pr; y compues  
tos de fórmula (I) seleccionados del grupo en donde: R<sub>1</sub> es hi-  
drógeno, R<sub>2</sub> es i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> o n-Pr, Z es -CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> e Y es i-Pr o -CH<sub>3</sub>  
o -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; R<sub>1</sub> es hidrógeno, R<sub>2</sub> es -CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> Y es n-Bu y Z es  
-CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>; R<sub>1</sub> es hidrógeno, R<sub>2</sub> es n-Bu, Z es -CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> e Y es i-Pr;  
R<sub>1</sub> es hidrógeno, R<sub>2</sub> es i-Pr, Z es -CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> e Y es n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; R<sub>1</sub> es  
hidrógeno, R<sub>2</sub> es CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, Z es CH<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> e Y es CH<sub>3</sub>; caracte-  
rizadas porque comprende hacer reaccionar un compuesto de fór-  
mula:

10




15

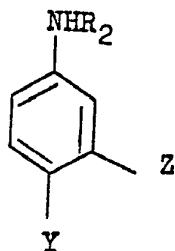
en la que X es cloro, bromo o tosilo, R<sub>3</sub> es H o CH<sub>3</sub> e Y se defi-  
ne como anteriormente, con al menos una cantidad equimolar de  
un metóxido de metal alcalino o etóxido de metal alcalino, en  
presencia de un alcohol de alquilo inferior o de un disolvente  
aprótico, a una temperatura entre aproximadamente la temperatu-  
ra ambiente y 80°C, para dar un compuesto de fórmula:



en la que Y se define como anteriormente y Z es -CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>,  
-CHOCH<sub>3</sub> ó -CH<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; y someter el éter nitrobenílico así for-  
CH<sub>3</sub>

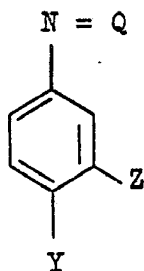
20  mado a una alquilación reductiva usando la cetona adecuada, en

presencia de hidrógeno y de un catalizador seleccionado entre platino o paladio solos o depositados en un soporte inerte, para dar un compuesto de fórmula:



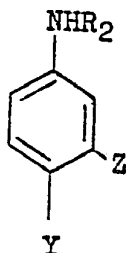
5 en la que R<sub>2</sub>, Y y Z se definen como anteriormente; o reducir el éter nitrobenzílico citado con un sulfuro de metal alcalino a la correspondiente anilina 3-(alcoxialquil)-4-sustituida, reaccionar la anilina así formada, en presencia de tamices moleculares, con una cetona para dar un compuesto de fórmula:

10



en la que Z e Y se definen como anteriormente y Q es un grupo alquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> derivado de la cetona y reducir dicho compuesto con un agente reductor tal como borchidruro sódico, para dar un compuesto de fórmula:

15



en la que R<sub>2</sub>, Z e Y se definen como anteriormente; y nitrar en

tonces la amina así formada con una mezcla de ácido nítrico y ácido sulfúrico concentrado para dar la 2,6-dinitroanilina de fórmula I anteriormente identificada.

5 2ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 406.098, concedida el 9 de mayo de 1975, por: Procedimiento para la obtención de derivados de la 2,6-dinitroanilina, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10 Esta Memoria consta de 58 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 13 JUN. 1978

AMERICAN CYANAMID COMPANY

L. M. GONZALEZ  
P. F. FERNANDEZ

