



ESPAÑA

(19) ES	(11) NUMERO 460761	(10) AI
(22) FECHA DE PRESENTACION	14-7-77	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
589,315	23-6-1975	Estados Unidos
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C/A01N	449.121 DE 22-6-1976
(54) TITULO DE LA INVENCION		
UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR 2,6-DINITROANILINAS 3-TIOCIANATO-4-TRIFLUORMETIL.		
(71) SOLICITANTE (S)		
ELI LILLY AND COMPANY		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
307 McCarty Street - Indianapolis, Indiana - Estados Unidos -		
(72) INVENTOR (ES)		
Joseph Andrew Yahner y James Richard Beck, estadounidenses.		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE		
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU		

1

Esta invención se refiere a un procedimiento para preparar una nueva clase de 2,6-dinitroanilinas. Más particularmente, esta invención se refiere a un procedimiento para preparar 2,6-dinitroanilinas 3-tiocianato-4-trifluorometilo.

5

10

Se han descrito en la literatura química diversas 2,6-dinitroanilinas. Hantzsch, Deutsche Chemische Gesellschaft Berichte, 43, 1662-1685 (1910) describe la N,N-dipropil-4-metil-2,6-dinitroanilina y la N,N-dimetil-4-metil-2,6-dinitroanilina. Joshi y colaboradores, C.A. 28, 469 (1934) describen la N,N-dimetil-4-yodo-2,6-dinitroanilina, la N,N-dimetil-4-bromo-2,6-dinitroanilina, la 4-yodo-2,6-dinitrofenilpiperidina y la 4-bromo-2,6-dinitrofenilpiperidina. Borsche y colaboradores, C.A. 5, 2079 (1911) describen la 2,6-dinitrofenilpiperidina. Daudt y otros, Patente de los Estados Unidos No. 2,212,823, describe un número de 2,6-dinitroanilinas que llevan un grupo trifluorometilo en la posición 4.

15

20

25

30

La utilidad de las 2,6-dinitroanilinas en la agricultura fué descrita primero en las Patentes de los Estados Unidos de Soper Nos. 3,111,403; 3,257,190; 3,332,769; y 3,367,949. Soper describe que tales compuestos poseen actividad herbicida, notablemente una actividad herbicida pre-emergente. Después de Soper, se ha mostrado que también un gran número de dinitroanilinas relacionadas poseen una actividad herbicida similar. Ver, por ejemplo, las Patentes de los Estados Unidos Nos. 3,321,292; 3,617,251; 3,617,252; 3,672,864; 3,672,866; 3,764,624;

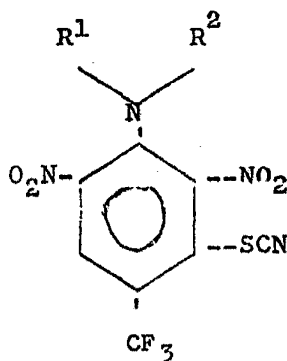
1

y 3,877,924 y la Patente Belga 787,939.

3

Esta invención se refiere a un procedimiento para preparar una nueva clase de 2,6-dinitroanilinas 3-tiocianato-4-trifluorometilo de la fórmula general:

5



10

en donde

15

R¹ es hidrógeno, alquilo no terciario de C₁-C₅, alqueniilo C₃-C₄, cloroalquilo de C₂-C₃, cloroalqueniilo C₃-C₄ o ciclopropilmetilo;

20

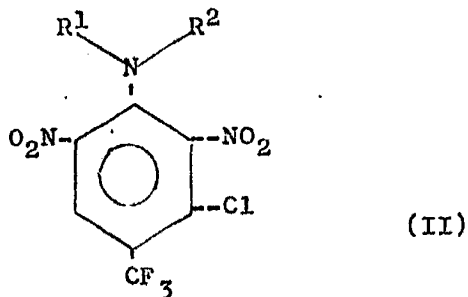
R² es alquilo no terciario de C₁-C₇, alqueniilo de C₃-C₄, fenilo, cloroalquilo de C₂-C₃, cloroalqueniilo de C₃-C₄, clorofenilo, ciclopropilmetilo, alquinilo de C₃-C₄, tetrahydrofurilalquilo de C₁-C₃, N-metil-2-propionamida o N(R³)₂;

25

R³ es alquilo de C₁-C₃;

con la condición de que R² es N(R³)₂ únicamente cuando R¹ es hidrógeno;

que se caracteriza por hacer reaccionar un compuesto de la fórmula general



30

1 en donde R^1 y R^2 son definidos como antes, con un
s agente de desplazamiento.

5 Un grupo preferido de compuestos son aque-
llos de la fórmula I, en donde R^1 es hidrógeno y R^2
es 3-pentilo, R^1 es etilo y R^2 es 2-metil-3-propeni-
lo, y R^1 y R^2 son ambos n-propilo.

10 Según se utiliza en esta memoria, todos los
términos que aparecen en la descripción anterior de
los compuestos de la fórmula I, tienen sus signifi-
cados usuales. Son ejemplos de los compuestos que
entran dentro del alcance de la fórmula I, los si-
guientes:

N,N-dietil-N'-(2,6-dinitro-3-tiocianato-
4-trifluorometilfenil)hidrazina

15 N-alil-2,6-dinitro-N-n-propil-4-tiociana-
to-4-trifluorometilanilina

N-ciclopropilmetil-2,6-dinitro-N-etil-3-
tiocianato-4-trifluorometilanilina

20 N-(2-butil)-2,6-dinitro-3-tiocianato-4-
trifluorometilanilina

N-(2-cloroetil)-2,6-dinitro-N-n-propil-3-
tiocianato-4-trifluorometilanilina

N-(2-cloroalil)-2,6-dinitro-N-etil-3-tio-
cianato-4-trifluorometilanilina

25 2,6-dinitro-N-etil-N-metil-3-tiocianato-
4-trifluorometilanilina

2,6-dinitro-N-n-hexil-N-metil-3-tiociana-
to-4-trifluorometilanilina.

30 Los compuestos de la fórmula I, se prepa-
ran fácilmente mediante la reacción de la 3-cloro-

1 2,6-dinitroanilina correspondiente de la fórmula II
3 con sulfuro de sodio y cloruro de cianógeno u otro
agente de desplazamiento tio. La reacción se reali-
za convenientemente en un disolvente inerte, tal co-
5 mo dimetilformamida, dimetilacetamida, dioxano o
tetrahidrofurano, a una temperatura dentro de la
escala de aproximadamente 10°C. a 40°C. y preferi-
blemente a aproximadamente de 10°C. a 25°C. Puede
burbujarse cloruro de cianógeno a una solución del
10 compuesto de cloro y sulfuro de sodio para efectuar
la conversión al tiocianato. La mezcla de reacción
se vierte en hielo para precipitar el producto.

Los materiales de partida 3-cloro para la
preparación de los compuestos de fórmula (I) se
15 preparan mediante reacción de la amina apropiada o
de la hidrazina apropiada con 2,4-dicloro-3,5-dini-
trobenzotrifluoruro, como se describe en la Patente
de los Estados Unidos No. 3,617,252. La amina o la
hidrazina se seleccionan para dar el patrón de susti-
20 tución deseado en el nitrógeno anilino del producto
final. La amina o hidrazina reacciona preferentemen-
te con el átomo de cloro entre los dos grupos nitro
del 2,4-dicloro-3,5-dinitrobenzotrifluoruro para dar
el compuesto 3-cloro-2,6-dinitroanilina de fórmu-
25 la (II).

Ejemplo 1.

A una solución fría de 40 g. de 3-cloro-
2,6-dinitro-N-(3-pentil)-4-trifluorometilanilina en
400 ml. de dimetilformamida, se agregó una solución
30 de 36 g. de nonanhidrato de sulfuro de sodio en

1 100 ml. de agua. La mezcla se agitó durante media
hora, burbujeándose después cloruro de cianógeno
en la solución fría durante 10 minutos. Al final
de este tiempo, la cromatografía en capa fina no mos-
5 tró producto de partida, y la solución originalmente
oscura se hizo rojo claro. La mezcla de reacción
se vertió en agua helada, y el producto solidificó.
Este se recuperó mediante filtración y re cristali-
zación en etanol acuoso al 95% y agua para producir
10 37 g. (89%) de 2,6-dinitro-N-(3-pentil)-3-tiocianato-
4-trifluorometilanilina, p.f. 97-99°C. La estruc-
tura se confirmó mediante el espectro de resonancia
magnética nuclear y análisis elemental.

Calculado: C, 41,27; H, 3,46; N, 14,81

15 Encontrado: C, 41,02; H, 3,40; N, 14,56

Siguiendo el procedimiento del ejemplo 1,
se prepararon los siguientes compuestos adicionales
representativos.

Ejemplo 2

20 2,6-dinitro-N-metil-3-tiocianato-4-tri-
fluoro-metil-anilina, p.f. 125-126°C.

Ejemplo 3

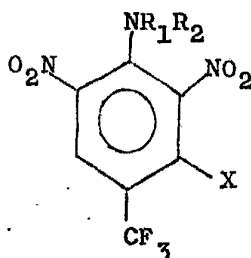
N,N-dimetil-2,6-dinitro-3-tiocianato-4-
trifluorometilanilina, p.f. -153-55°C.

25 Ejemplo 4

N'-(2,6-dinitro-3-tiocianato-4-trifluoro-
metilfenil)-N,N-dimetilhidrazina, p.f. 146-148°C.

Ejemplo 5

30 2,6-dinitro-N,N-di-n-propil-3-tiocianato-
4-trifluorometilanilina, aceite.



R ₁	R ₂	X	NMR (CDCl ₃) ^a
Pr	Pr	SCN	8,33(s,1H); 3,07 (t,4H); 1,55 (m, 4H); 0,89 (t,6H).

10 ^as = singlete, d = doblete, t = triplete, q = cuar-
tete, m = multiplete.

Ejemplo 6

N,N-dietyl-2,6-dinitro-3-tiocianato-4-tri-
fluorometilanilina, p.f. 116-118°C.

15

Ejemplo 7

2,6-dinitro-N-metil-N-(2-tetrahidrofuril-
metil)-3-tiocianato-4-trifluorometilanilina, p.f.
75-76°C.

20

Ejemplo 8

2,6-dinitro-N-metil-N-(2-propinil)-3-tio-
cianato-4-trifluorometilanilina, p.f. 84-86°C.

25

Ejemplo 9

2,6-dinitro-N-etyl-N-(2-metil-2-propenil)-
3-tiocianato-4-trifluorometilanilina, p.f. 92-94°C.

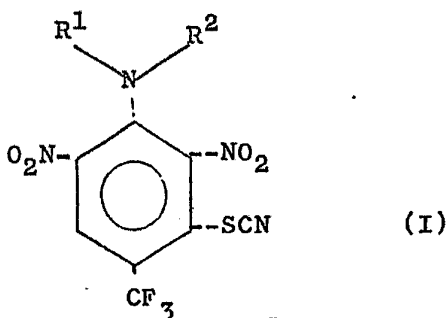
30

Las 2,6-dinitroanilinas nuevas de la fór-
mula I son útiles en el control de la Plasmopara
vitícola, el organismo causante del mofo vellosa de
la vid. Exhiben también alguna actividad herbicida.
Cuando se utilizan como fungicidas, se emplean de
acuerdo con técnicas conocidas en la técnica agrícola.

1 En resumen, la Patente de Invención que
3 se solicita recaerá sobre las siguientes

REIVINDICACIONES

5 1.- Un procedimiento para preparar 2,6-
dinitroanilinas 3-tiocianato-4-trifluormetilo; de
fórmula general:



en donde

15 R^1 es hidrógeno, alquilo no terciario de C_1-C_5 , alqueno de C_3-C_4 , cloroalquilo de C_2-C_3 , cloroalqueno de C_3-C_4 o ciclopropilmetilo;

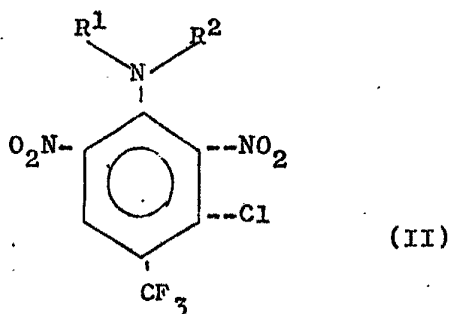
20 R^2 es alquilo no terciario de C_1-C_7 , alqueno de C_3-C_4 , fenilo, cloroalquilo de C_2-C_3 , cloroalqueno de C_3-C_4 , clorofenilo, ciclopropilmetilo, alquinilo de C_3-C_4 , tetrahydrofurilalquilo de C_1-C_3 , N-metil-2-propionamida o $N(R^3)_2$;

R^3 es alquilo de C_1-C_3 ;

25 con la condición de que R^2 sea $N(R^3)_2$ únicamente cuando R^1 es hidrógeno;

que se caracteriza por hacer reaccionar un compuesto de la fórmula general

30
6



en donde R¹ y R² se definen como antes, con un agente de desplazamiento.

10 2.- El procedimiento de la reivindicación 1, en donde Q es SCN y el agente de desplazamiento es sulfuro de sodio y cloruro de cianógeno.

15 3.- El procedimiento de la reivindicación 1, para la preparación de 2,6-dinitro-N-(3-pentil)-3-tiocianato-4-trifluorometil-anilina que se caracteriza por hacer reaccionar 3-cloro-2,6-dinitro-N-(3-pentil)-4-trifluorometilanilina con sulfuro de sodio y cloruro de cianógeno.

20 4.- El procedimiento de la reivindicación 1, para la preparación de 2,6-dihidro-N,N-di-n-propil-3-tiocianato-4-trifluoro-metilanilina que se caracteriza por hacer reaccionar 3-cloro-2,6-dinitro-N,N-di-n-propil-4-trifluorometilanilina con sulfuro de sodio y cloruro de cianógeno.

25 5.- El procedimiento de la reivindicación 1, para la preparación de 2,6-dinitro-N-etil-N-(2-metil-2-propenil)-3-tiocianato-4-trifluorometilanilina que se caracteriza por hacer reaccionar 3-cloro-2,6-dinitro-N-etil-N-(2-metil-2-propenil)-4-trifluorometilanilina con sulfuro de sodio y cloruro de cianógeno.

30
6

1

6.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR 2,6-DINITROANILINAS 3-TIOCIANATO-4-TRIFLUORMETILO.

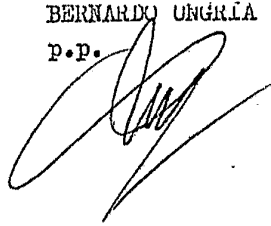
5

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria Descriptiva que consta de diez páginas mecanografiadas.

Madrid, 14 Julio 1.977

BERNARDO UNGRÍA

P.P.



10

15

20

25

30

