

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



19 ES	11	NUMERO	10 A1
	21	477.943	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
	23	1 FEB. 1979	

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la memoria adjunta.

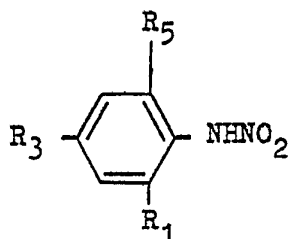
PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
879.336	21 de febrero de 1978	NORTEAMERICA
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C/A01N	
54 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR FENILNITRAMINAS		
71 SOLICITANTE (S)		
AMERICAN CYANAMID COMPANY		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Wayne, New Jersey, EE.UU. de A.		
72 INVENTOR (ES)		
Barrington Cross, Thomas Denny O'Neal, Prithvi Raj Bhalla.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
GOMEZ-ACEBO.		

Las propiedades herbicidas de fenilnitraminas y su uso para el control de malezas se describe en la patente estadounidense Nº 3.844.762, concedida el 29 de octubre de 1974 (a B. Cross y otros), en donde se dan a conocer nuevos métodos para el control de especies de plantas indeseadas empleando ciertas fenilnitraminas sustituidas. La respuesta geotrópica de raíces de colza y bállico, y la reducción selectiva del crecimiento de raíces cuando se hacen crecer semillas de dichas plantas en presencia de fenilnitraminas es descrito por R.L. Jones y otros, Journal of Science and Food Agriculture 5, 38 (1954). El efecto de 2,4,6-tribromofenilnitramina y ácido 2-cloro-9-fluorenol-9-carboxílico aplicados en preemergencia a zuzón y pamplina es descrito por W. Templeman, Proceedings of the British Weed Control Conference 1, 3 (1954), Indica que, si bien el control de malezas se logra a 11,2 y 16,8 kg/ha, estos compuestos poseen muy poca selectividad y la mayoría de los cultivos, que han sido examinados, también han demostrado ser susceptibles.

Ninguna de las referencias precedentes sugiere aún escasamente la nueva actividad reguladora de crecimiento de plantas de fenilnitraminas sustituidas, (también conocidas como N-nitroanilinas) y sales de las mismas, ni tampoco en realidad dicha actividad podría predecirse de las mismas.

La presente invención se relaciona con un procedimiento de obtención de compuestos útiles para el control del crecimiento relativo del tallo de cultivos gramíneos, cultivos leguminosos y algodón, en particular para preparar fenilnitraminas o N-nitroanilinas que tiene la estructura:



5

en donde R₁ es halógeno, C₁-C₄ alquilo, CN, CO₂CH₃, SO₂CH₃, SO₂F, SO₂CF₃, C₁-C₃ haloalquilo, C₁-C₃ haloalcoxi ó NO₂; R₂ es halógeno, metilo o metoxi; R₃ es halógeno, metilo o metoxi; R₄ es halógeno, CF₃, metoxi ó C₁-C₄ alquilo; con la condición de que no más de 2 de dichos grupos R puede representar fluor, y las sales de las mismas.

10

Sustituyentes haloalquilos preferidos son CF₃, CCl₃, CHF₂, CClF₂, CHF₂, CH₂Cl y CHCl₂.

Sustituyentes haloalcoxi preferidos con OCF₃ y CCHF₂.

15

Un grupo preferido de compuestos son aquéllos en donde R₁ es CF₃, I, Cl ó Br; R₂ es Br, Cl ó I; y R₄ es Cl, Br ó I, con la condición de que no más de dos de dichos grupos R puede ser iodo, y las sales de los mismos.

20

Los compuestos preferentes son agentes reguladores del crecimiento de plantas altamente efectivos, y son especialmente útiles para reducir el crecimiento relativo del tallo y aumentar la rigidez (de aquí en adelante también referida como empequeñecimiento y reforzamiento) de dichos tallos, de algodón y cultivos gramíneos, tales como cebada, avena, centeno, trigo, sorgo, maíz y arroz. Generalmente aproximadamente 0,025 a 1,5 kg/ha, y preferiblemente 0,05 a 1,25 kg/ha de compuesto activo, es suficiente para lograr este efecto de empequeñecimiento y reforzamiento.

25

30

Los cultivos de hojas anchas, tales como legumbres productoras de haba, aproximadamente 0,01 a 0,5 kg/ha de compuesto activo es suficiente para lograr este efecto de empeque-

ñecimiento y reforzamiento.

5 El empequeñecimiento y/o reforzamiento de los tallos de algodón, legumbres y cultivos gramíneos es más ventajoso para el granjero dado que la tumba de estos cultivos resulta generalmente en rendimientos reducidos de los cultivos afectados.

10 Tumba se refiere a la deflexión de la planta desde el vertical, variando en grado desde sólo una leve deflexión hasta una deflexión completa (plantas inclinadas) provocada por, en la mayoría de los casos, la acción del viento y/o lluvia sobre las plantas. Esta deflexión es tal que cuando el agente causal (viento, lluvia) no está más presente, la deflexión no es superada ni inmediatamente ni completamente. Además, cuando ocurre una extensa o severa tumba, el cultivo puede ser difícil de cosechar y el rendimiento notablemente reducido.

15 Dado que los compuestos de la presente invención tienen solamente limitada solubilidad en agua, son generalmente formulados para aplicación foliar como polvos humectables, dispersiones fluibles o concentrados de emulsión, que generalmente se dispersan en agua o en otros diluentes líquidos no costosos para aplicación en el follaje de dichas plantas como un rocío líquido. Sin embargo, cuando los compuestos deben utilizarse donde están involucrados tratamientos del suelo, éstos también pueden formularse como productos granulares.

20 Un polvo humectable típico puede prepararse moliendo entre sí aproximadamente 46 % en peso de un portador finamente dividido tal como atapulguita, 50 % en peso del compuesto de fenilnitramina, 3 % en peso de la sal sódica de ácidos naftaleno sulfónicos condensados y 1 % en peso de N-metil-N-oleoil-

25

30

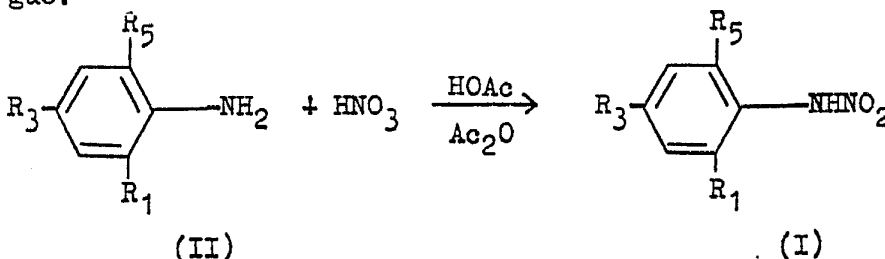
taurato de sodio.

Una dispersión fluída típica puede prepararse mezclan-
do aproximadamente 42 % en peso de la fenilnitramina con apro-
ximadamente 3 % en peso de la sal sódica de ácidos naftalenos
5 sulfónicos condensados, 2 % en peso de bentonita finamente di-
vidida y 53 % en peso de agua.

Pueden prepararse concentrados de emulsión disolvien-
do 15 % a 70 % en peso del compuesto en 85 % a 30 % de un sol-
vente tal como benceno, tolueno, xileno, querosen, 2-metoxi-eta-
10 nol, propilen glicol, dietilenglicol, monometil éter de dieti-
lenglicol, formamida, metilformamida, y similares, y mezclas
de los mismos. Ventajosamente, también se incorporan agentes
tensioactivos tales como aceite vegetal polioxietilado o un
alquil fenoxi polioxietilen etanol en cantidades de 1 % a 5 %
15 en peso de dicho concentrado.

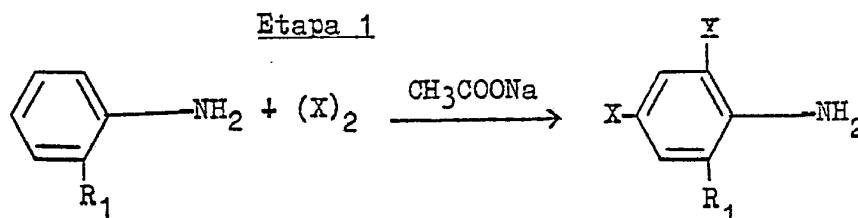
Puede prepararse un producto granular disolviendo el
compuesto en un solvente apropiado, tal como cetona, y rocian-
do la solución resultante sobre un portador granular tal como
arena, sílice, caolín, cascajos de carozos de maíz, y simila-
20 res.

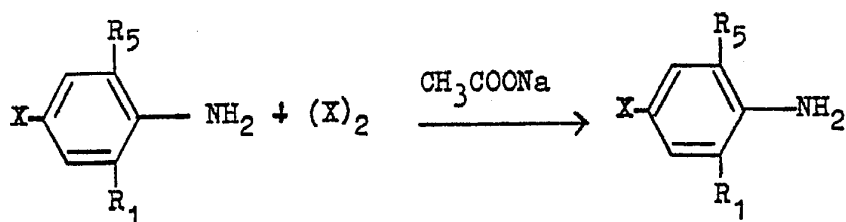
De acuerdo con la presente invención, las fenilnitra-
minas pueden separarse a partir de las correspondientes anili-
nas sustituidas mediante una variedad de procedimientos conven-
cionales. Para propósitos ilustrativos, un procedimiento tal
25 se ilustra gráficamente a continuación y se describe como si-
gue:



en donde R_1 , R_3 y R_5 son como se han definido anteriormente aquí. La síntesis precedente se lleva a cabo preferentemente en un solvente, tal como ácido acético, preferiblemente en presencia de un agente deshidratante, tal como anhídrido acético. El producto puede precipitarse de la mezcla de reacción mediante la adición de agua helada. Puede efectuarse una purificación mediante procedimientos convencionales tales como recristalización, cromatografía, y similares.

Las fenilnitraminas, donde R_1 y/o R_5 son haloalquilo o hidroxialquilo y R_3 es halógeno, pueden prepararse mediante una síntesis de dos etapas que involucra la etapa 1, la reacción del haloalquil anilina o haloalcoxianilina apropiada con halógeno (por ejemplo, cloro o bromo) en presencia de un aceptor de ácido tal como acetato de sodio, acetato de potasio, o similares, en presencia de un solvente orgánico inerte (por ejemplo, t-butanol, CCl_4 , dicloruro de etileno, clorobenceno c similares). La reacción se realiza generalmente a una temperatura en la gama de $25^{\circ}C$ a $75^{\circ}C$, y preferiblemente a una temperatura de aproximadamente $45^{\circ}C$ a $55^{\circ}C$. La reacción proporciona la correspondiente anilina 2,4,6-trisustituida, que luego puede convertirse en la etapa 2, a la correspondiente fenilnitramina 2,4,6-trisustituida por reacción con ácido nítrico en presencia de un solvente, tal como ácido acético, y un agente deshidratante, tal como anhídrido acético. Las etapas 1 y 2 pueden ilustrarse gráficamente como sigue:

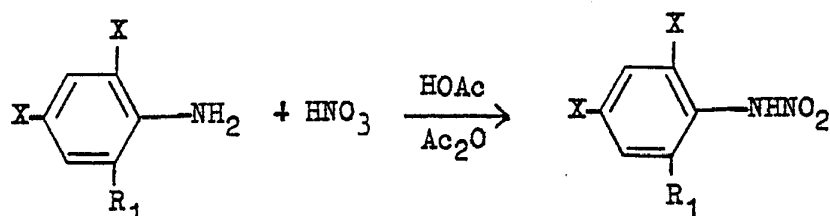




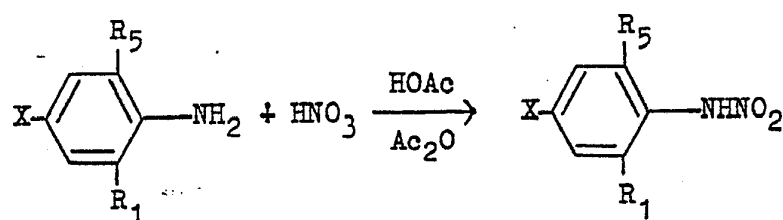
5

en donde R_1 y R_3 son haloalquilo o haloalcoxi y X es cloro o bromo.

Etapa 2



10



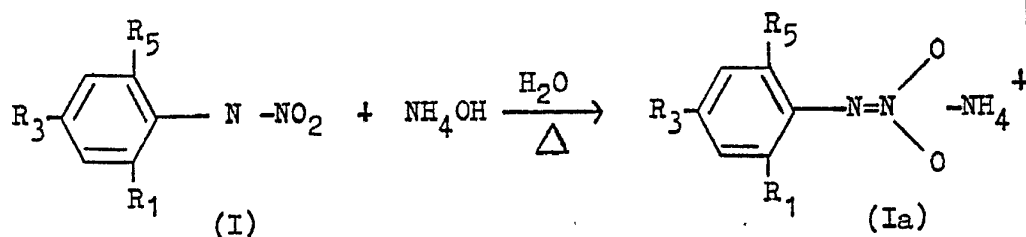
15

en donde R_1 , R_5 y X son como se han descrito anteriormente.

20

Las sales de amonio de las fenilnitraminas pueden prepararse convenientemente disolviendo el compuesto apropiadamente sustituido en agua tibia a caliente y agregando a la solución un equivalente molar (o leve exceso) de hidróxido de amonio. Con enfriamiento de la mezcla, finalmente se precipita la sal de amonio. La reacción precedente puede ilustrarse gráficamente como sigue:

25



30

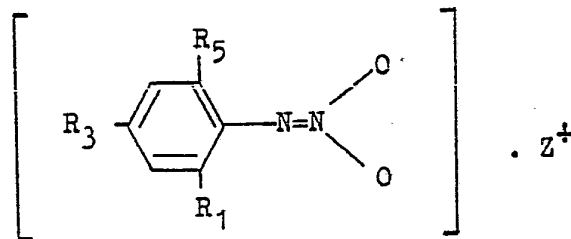
Las sales de metales alcalinas pueden prepararse mediante el mismo procedimiento.

Las sales orgánicas de amonio de los compuestos de fórmula (I) pueden prepararse mediante procedimientos relacionados.

De interés particular son las sales orgánicas de amonio de 2-trifluormetil-4,6-dihalofenilnitraminas y 2,4,6-trihalofenilnitraminas. Para preparar éstas, y sales orgánicas de amonio de otras fenilnitraminas, se disuelve la fenilnitramina apropiada en benceno o tolueno, y se agrega un equivalente molar (o leve exceso) de la amina apropiada. La formación de la sal es rápida a temperatura ambiente (o con suave calentamiento) y por enfriamiento, generalmente se precipitan las sales de la solución. Estas sales de amonio, que tiene apreciable solubilidad en los solventes precedentes, pueden precipitarse de la solución mediante la adición de un alcohol inferior, tal como metanol o etanol.




Si bien se prefieren benceno o tolueno, pueden utilizarse si se desea otros solventes en esta reacción formadora de sal tales como éter, ciclohexano, acetonitrilo, dimetilformamida, alcoholes, hidrocarburos, acetato de etilo, acetona, tetracloruro de carbono y mezclas de los mismos.

Las sales orgánicas de amonio precedentes pueden ilustrarse y describirse gráficamente como sigue:



(Ib)

donde R_1 , R_3 y R_5 son como se han definido anteriormente, Z^+ se selecciona de H_3N^+R' , $H_2N^+R'R''$, $H-N^+R'R''R'''$ y $N^+R'R''R'''R''''$; y grupos R, R' a R'''' cada uno se selecciona de C₁-C₁₂ alquilo, C₂-C₄ hidroxialquilo, arilo, preferiblemente fenilo y fenilo sustituido, en donde los sustituyentes se seleccionan entre halógeno y C₁-C₆ alquilo; y aralquilo C₁-C₃, preferiblemente bencilo y bencilo sustituido, en donde los sustituyentes se seleccionan entre halógeno y C₁-C₆ alquilo, y en donde dos de los grupos R' y R'''' se toman junto con el nitrógeno al cual están fijados éstos pueden formar un anillo heterocíclico.

Un grupo preferido de sales de amonio representado por la fórmula (Ib) es aquel en donde R_1 es CF₃, y R_3 y R_5 son bromo, Z^+ se selecciona de $H_2N^+(CH_3)_2$, $H_2N^+(C_4H_9-n)_2$, $H_3N^+CH_2-CH_2OH$, $H_2N^+(CH_2CH_2OH)_2$, $H_3N^+C_8H_{11-n}$, $H_2N^+-C_{12}H_{25-n}$, H_2N^+ , H_2N^+  y .

Dentro de los compuestos de la invención que son particularmente efectivos para inhibir la tumba de algodón, legumbres y cultivos gramíneos están:

- 2,4,6-tribromo-N-nitroanilina;
- 4-cloro-2,6-diiodo-N-nitroanilina;
- 2,4-dibromo-6-iodo-N-nitroanilina;
- 2,6-dibromo-4-cloro-N-nitroanilina;
- 2,6-dicloro-4-iodo-N-nitroanilina;
- 2,4-dibromo- α, α, α -trifluor-N-nitro-*o*-toluidina;
- 2-bromo-4-cloro-6-iodo-N-nitroanilina;
- 4-bromo-2-cloro-6-iodo-N-nitroanilina;
- 2-cloro-4,6-diiodo-N-nitroanilina;
- 2,4-dibromo-6-cloro-N-nitroanilina;
- 2,6-dibromo-4-iodo-N-nitroanilina;
- 4-bromo-2,6-diiodo-N-nitroanilina;

- 4-bromo-N-nitro-2,6-xilidina;
- 4-bromo-2,6-dicloro-N-nitroanilina;
- 2-bromo-4,6-diiodo-N-nitroanilina;
- 2,6-dibromo-N-nitro-p-anisidina;
- 5 2,4,6-tricloro-N-nitroanilina;
- 2,4-dibromo-6- α, α -difluor-N-nitro-o-toluidina;
- 2,4-dibromo-6- α, α, α -tricloro-N-nitro-o-toluidina;
- 2,4-dibromo-6- α, α -dicloro-N-nitro-o-toluidina;
- 2,4-dicloro-6- α, α, α -trifluor-N-nitro-o-toluidina;
- 10 4-bromo-2,6- α, α, α -ditrifluor-N-nitro-2,6-xilidina;
- 2,4-dibromo-6- α, α, α -trifluor-N-nitro-o-anisidina;
- 2,4-dibromo-6- α -fluor-N-nitro-o-toluidina;
- 2,4-dibromo-6- α -cloro-N-nitro-o-toluidina;
- metil éster de ácido 2-nitramino-3,5-dibromobenzoico;
- 15 2-nitramino-3,5-dibromobenzonitrilo;
- 2,4-dibromo-6-metilsulfonil-N-nitroanilina;
- 2,4-dibromo-6- α, α -difluor-N-nitro-o-anisidina;
- 2-nitramino-4,6-dibromobencenosulfonil fluoruro;
- 2,6-dibromo-2-nitro-N-nitroanilina;
- 20 2,6-dibromo-4-fluor-N-nitroanilina;
- 2-bromo-2,6-difluor-N-nitroanilina;
- 2,4-dibromo-6-isopropil-N-nitroanilina;
- 2-bromo-4,6-dicloro-N-nitroanilina;
- sal de diisopropilamina de 2-cloro-4,6-diiodo-N-nitroanilina;
- 25 3,5-dibromo-2-nitraminobencenosulfonil fluoruro.

Esta invención se ilustra adicionalmente mediante los ejemplos provistos seguidamente.

EJEMPLO 1

Procedimiento general para la preparación de fenilnitraminas.

30 A una solución enfriada (10°C a 20°C) contiene una

5 anilina apropiadamente sustituida (0,10 mol) en ácido acético
glacial (100 a 500 ml) se agrega gota a gota, con enfriamiento
y agitación durante 15 a 30 minutos, ácido nítrico 90 % (15 a
16 ml; 0,28-0,30 mol). En muchas reacciones, se precipita la
10 sal de nitrato. Luego de 15 minutos a 1 hora, se agrega gota
a gota el anhídrido acético (15 ml) con agitación y la tempera-
tura se deja alcanzar 18°C a 25°C. La mezcla de reacción se
oscurece y se vuelve homogénea, en cuyo momento la mezcla se
vierte en agua helada (1:1, 1 litro). El precipitado resultan-
te se filtra, se lava con agua y se disuelve en carbonato de
sodio al 10 % acuoso.

15 El filtrado ácido se extrae con cloroformo (2 x 200
ml), y la capa de cloroformo se lava con agua (2 x 200 ml). La
capa de cloroformo se extrae con carbonato de sodio acuoso al
10 %, y ambas de las soluciones de carbonato precedentes se
combinan, se lavan con cloroformo, se enfrían a 10°C y se aci-
difica con ácido clorhídrico 2N helado para precipitar el pro-
ducto de fenilnitramina. La nitramina se filtra, se lava con
20 agua fría, se seca en vacío y se recristaliza con el solvente
apropiado.

25 Si se desea, la solución de cloroformo precedente
puede evaporarse hasta sequedad para proporcionar una mezcla
del producto deseado, la anilina no reaccionada y productos la-
terales. Las impurezas pueden separarse mediante procedimien-
tos convencionales, tal como cristalización selectiva, extrac-
ción, cromatografía y similar.

Varias fenilnitraminas sustituidas preparadas por el
procedimiento general precedente se proporcionan en la tabla
siguiente.

T A B L A I

	R _(n)	Punto de fusión °C	Solvente de cristalización	Rendimiento
5	2,4,6-tri-Br	138-139 desc.	ciclohexano	38
	2,4,6-tri-Cl	138 desc.	ciclohexano	27
	2-Cl; 6-Br; 4-I	131-133 desc.	hexano	77
	2,6-di-Cl; 4-Br	139-140 desc.	hexano	64
10	2-Br; 4,6-di-F	96-98 desc.	hexano	67
	2,6-di-I; 4-Br	124-127 desc.	hexano	50
	2,6-di-CH ₃ ; 4-Br	129-131 desc.	hexano	20
	2,6-di-I; 4-Cl	128-131 desc.	hexano	43
15	2,6-di-Br; 4-Cl	132-134 desc.	hexano	67
	2,6-di-Br; 4-F	105-107 desc.	hexano	63
	2,6-di-Br; 4-I	131-133 desc.	hexano	27
	2,4-di-Br; 6-I	121-123 desc.	hexano	44
20	2,4-di-Br; 6-i-CH(CH ₃) ₂	93-94 desc.	hexano	20
	2,4-di-Br; 6-CH ₃	106-108 desc.	hexano	76
	2,6-di-Cl; 4-I	128-130 desc.	hexano	33
	2,4-di-Cl; 6-I	119-122 desc.	hexano	45
25	2,6-di-I; 4-F	124-125	hexano	55
	2,4,6-tri-I	140-142	hexano	76
	2,4-di-Br; 6-Cl	137	hexano	30
	2,4-di-Cl; 6-Br	136	hexano	73
30				

TABLA I (Continuación)

R(n)	Punto de fusión °C	Solvente de cristalización	Rendimiento
2,4-di-I; 6-Cl	118,5-120	hexano	28
2,4-di-I; 6-Br	120,5-121	hexano	21
2,6-di-Cl; 6-CH ₃	122-123	hexano	32
2,4-di-CH ₃ ; 6-Br	104,5-106	hexano	25
2-I; 4-Cl-6-Br	121-123	hexano	50
2-I; 4-Br-6-Cl	131-133	hexano	50
2,4-di-Br; 6-CF ₃	126-128	hexano	40
2-Br; 4-Cl; 6-CF ₃			
4-Br; 2-Cl; 6-CF ₃			
4-Cl; 2-I; 6-CF ₃			
4-Br; 2-I; 6-CF ₃			

EJEMPLO 2

Preparación de 2-Bromo-4-cloro-6-iodo-N-nitroanilina.

A una solución helada de 2-bromo-4-cloro-6-iodoanilina (18,05 m mol, 6,0 g) en 200 ml de ácido acético glacial se agrega gota a gota, ácido nítrico al 90 % (173,52 m mol, 8,1 ml). La sal precipitada se observa, mientras se agita continuamente con enfriamiento durante 0,5 hora. Se agrega gota a gota con enfriamiento anhídrido acético (8,1 ml). La solución se oscurece y se vuelve homogénea. La solución enfriada se vierte en 600 ml de agua helada, el precipitado se filtra, se lava con agua, luego se disuelve en bicarbonato de sodio al

10 % (300 ml). El filtrado se extrae con cloruro de metileno (3 x 100 ml), y los extractos de cloruro de metileno combinados se lavan con agua (3 x 100 ml). La capa de cloruro de metileno se extrae con bicarbonato de sodio al 10 % (3 x 100 ml), y ambas de las soluciones de bicarbonato se combinan, luego se lavan con cloruro de metileno hasta que la capa de bicarbonato se vuelve incolora. La solución de bicarbonato se enfría en un baño de hielo, luego se acidifica con HCl al 15 %. El producto precipitado se filtra, se lava con agua, luego se seca en vacío. Recristalización con hexano caliente proporciona 4,22 g de producto que funde a 121-123°C (desc.).

EJEMPLO 3

Preparación de 4-Bromo-2,6-dimetil-N-nitroanilina.

A una solución enfriada (-60°C) de 4-bromo-2,6-dimetilanilina (0,037 mol, 7,4 g) disuelta en eteranhidro (100 ml) bajo nitrógeno con agitación se agrega gota a gota, fenillitio (21,5 ml, 0,040 mol). La solución se agita durante 1,5 horas a -60°C. La solución se deja calentar a -10°C, luego se enfría a -60°C. El flujo de hidrógeno se detiene mientras se agrega gota a gota nitrato de metilo (0,044 mol, 3,4 g) en éter anhidro (25 ml). La solución se agita durante 0,5 hora a -60°C, luego se deja calentar a temperatura ambiente. La solución se agita durante 1,6 horas; la capa de éter se evapora. el sólido se disuelve en agua (250 ml), luego se extrae con éter (2 x 100 ml). La capa de agua fría se acidifica con HCl al 5 %. El producto precipitado se filtra, se lava con agua, y se seca en vacío. Recristalización con hexano caliente proporciona 2,5 g del producto deseado que funde a 129-131°C.

EJEMPLO 4

Preparación de 2-trifluormetil-4,6-dibromoanilina.

A una solución de 2-trifluormetilánilina (62,06 m mol, 10,0 g) y acetato de sodio (155,17 m mol, 12,73 g) en 335 ml de t-butanol se agrega gota a gota, una solución de bromo (124,13 m mol, 6,8 ml) en 65 ml de t-butanol. La mezcla de reacción se calienta a 50°C durante 0,5 hora durante lo cual la solución se vuelve incolora. La solución se vierte en agua, luego se extrae con éter (3 x 100 ml). Los extractos de éter combinados se lavan con agua (2 x 200 ml) bicarbonato de sodio al 5 % (2 x 200 ml), cloruro de sodio saturado, (2 x 200 ml), y agua (3 x 200 ml). La capa de éter se seca sobre MgSO₄, se filtra, luego se evapora a presión reducida para proporcionar un aceite, que por tratamiento con éter de petróleo (30-60°C) proporciona un sólido. Recristalización con etanol al 95 % y agua proporciona 11,3 g del producto que funde a 42-44°C.

EJEMPLO 5

Preparación de 2-trifluormetil-4,6-dibromo-N-nitroanilina.

A una solución enfriada con hielo de 2-trifluormetil-4,6-dibromoanilina (18,81 m mol, 6,0 g) en 200 ml de ácido acético glacial se agrega gota a gota, ácido nítrico al 90 % (181,15 m mol, 8,4 ml). Se continúa agitando con enfriamiento durante 0,5 hora. Se agrega gota a gota con enfriamiento anhídrido acético (8,4 ml). Luego de completarse la adición, la mezcla se deja calentar a 25°C durante lo cual la solución se oscurece y se vuelve homogénea. La solución se vierte en 600 ml de agua helada, el producto precipitado se filtra, se lava con agua, luego se disuelve en bicarbonato de sodio al 10 % (300 ml). El filtrado se extrae con cloruro de metileno (3 x 100 ml) y los extractos de cloruro de metileno combinados se lavan con agua (3 x 100 ml). La capa de cloruro de metileno se extrae con bicarbonato de sodio al 10 % (3 x 100 ml), y am-

bas de las soluciones de bicarbonato se combinan, luego se lavan con cloruro de metileno (5 x 100 ml). La solución de bicarbonato se enfría en un baño de hielo, luego se acidifica con HCl al 15 %. El producto precipitado se filtra, se lava con agua, luego se seca en vacío. Recristalización con hexano caliente proporciona 3,92 g de producto que funde a 126-128°C (desc.).

EJEMPLO 6

Procedimiento general para la preparación de sales orgánicas de amonio de fenilnitramina sustituida.

10 A una solución de la fenilnitramina apropiadamente sustituida (0,10 mol) de un solvente seleccionado entre benceno, tolueno, xileno, acetonitrilo, y similares, o mezclas de los mismos, se agrega una solución de la amina apropiada (0,10 a 0,2 mol) de los solventes preferentes. Si es necesario la mezcla de reacción se calienta levemente, la cual precipitada se 15 filtra, se lava con el solvente apropiado y se purifica si se desea mediante procedimientos convencionales de laboratorio.

Mediante el procedimiento precedente, se separan las siguientes sales de amonio:

- 20 sal de diisopropilamina de 2,4-dibromo-6-metoxi-N-nitroanilina, punto de fusión 139-145°C;
- sal de diisopropilamina de 2,4-dibromo-6-isopropil-N-nitroanilina, punto de fusión 144-151°C (desc.);
- sal de diisopropilamina de 2,6-dibromo-4-metoxi-N-nitroanilina, 25 punto de fusión 156-162°C (desc.);
- sal de diisopropilamina de 2,4-diiodo-6-cloro-N-nitroanilina, punto de fusión 183,5-184°C;
- sal de etilamina de 2,4,6-tribromo-N-nitroanilina, punto de fusión 128-130°C;
- 30 sal de diisopropilamina de 2,4,6-tribromo-N-nitroanilina, punto

de fusión 164-171°C;

sal de metilamina de 2,4,6-tribromo-N-nitroanilina, punto de fusión 157-164°C;

5 sal de amina de 2,4,6-tribromo-N-nitroanilina, punto de fusión 164°C;

sal de n-octilamina de 2,4,6-tribromo-N-nitroanilina, punto de fusión 78-81°C;

sal de tetra-butilamina de 2,4,6-tribromo-N-nitroanilina, punto de fusión 102-106°C.

10

EJEMPLOS 7-18

Evaluación del efecto de empequeñecimiento y reforzamiento de las fenilnitraminas de la presente invención sobre cebada.

15 En los siguientes ensayos, se disuelven o dispersan las fenilnitraminas apropiadas en mezclas de acetona-agua (1:1) hasta una concentración final que corresponde a los regímenes de kg/ha indicados en las siguientes tablas. Las soluciones también contienen 0,1 % a 0,25 % de v/v coloidal BIOFILM (un producto de Colloidal Products Corp.) que es una mezcla de al-
20 quil aril polietoxi etanol, ácidos grasos libres y combinados, glicoléteres, carboxilato de dialquibenceno y 2-propanol.

Las especies de plantas utilizadas en estos ensayos son cebada (Hordeum vulgare var. Villa y var. Larker), trigo (Triticum aestivum var. Era y var. Garnet) y arroz (Oryza sativa var. Saturn).

25

La solución o dispersión del compuesto bajo ensayo se rocía a un régimen de 747 l/ha con un inyector en movimiento sobre un carril estacionario. El inyector rociador se mueve a una velocidad constante sobre las muestras de ensayo.

30

En los ensayos de preemergencia, se llenan receptáculos hasta 2,5 cm de la parte superior con tierra para planta-

ción en invernadero, se agregan semillas, se cubren con tierra para plantación adicional, y luego se rocían. Los tiestos se rociaron con agua inmediatamente antes del tratamiento y se dispusieron en bancos al azar, en el invernadero. Se siguieron prácticas normales de riego y fertilización (se aplican plaguicidas a las plantas según es necesario). Se mantienen temperaturas mínimas de día y noche de $18,3^{\circ}\text{C}$ durante períodos más fríos del año. Ocurren fluctuaciones diarias normales durante la estación de verano.

Los ensayos de post-emergencia se realizan de manera similar a los ensayos de preemergencia. Sin embargo, las especies de plantas empleadas en esos ensayos son brotes bien establecidos de 10 a 20 cm de altura. Las plantas se riegan antes del tratamiento y se rocían para proveer los regímenes de kg/ha indicados en la tabla siguiente.

Registro de datos.

Se hacen observaciones periódicas luego del tratamiento y se observan los cambios morfológicos. En el momento de observación, se determina la altura de las plantas. Si las plantas se mantienen hasta madurez y cosecha, también se determinan las longitudes de los segundos internodos y los diámetros de los segundos internodos. De estas mediciones, en comparación con los controles no tratados, puede determinarse el efecto de empequeñecimiento de los presentes compuestos sobre cebada.

Medición de rigidez de caña (tallo).

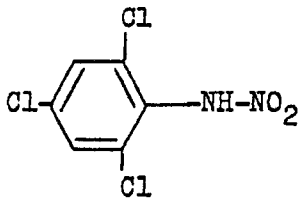
Seis a ocho plantas, formando una hilera recta, se tiran desde el vertical a un ángulo de aproximadamente 45° con una balanza de resorte fijada a través de un lazo de hilo que rodea dicha línea de plantas directamente debajo de la parte superior. La fuerza requerida para tirar las plantas se lee en

la balanza a resorte y se indica en gramos.

A cada nivel de compuesto activo, los tratamientos se duplican, como así también los controles. En las siguientes tablas, las fenilnitraminas ensayadas a los regímenes de kg/ha indicados se enumeran junto con los datos término medio de las correspondientes réplicas.

T A B L A II

Evaluación del efecto de empequeñecimiento de fenilnitraminas sobre cebada (var. Villa) aplicadas como un rocío de preemergencia. Las semillas de cebada se plantan en tiestos de 12,5 cm en tierra de invernadero. Se utilizan cinco réplicas para cada tratamiento y para los controles no tratados. Se toman las mediciones de altura, 15 días después del tratamiento. A cada régimen de kg/ha, se promedian los datos de las réplicas correspondientes.

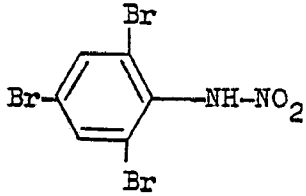
Compuesto	Régimen kg/ha	Altura en cm.	Reducción de altura en %
Control	-	19,4	-
	0,56	19,4	12,4
	1,12	17,0	
	2,24	21,2	

T A B L A III

Evaluación del efecto de empequeñecimiento de fenilnitraminas sobre cebada (var. Villa) aplicadas como rocío de post-emergencia cuando las plantas tienen 15 cm de altura. Se utilizan 5 réplicas para cada tratamiento y para los controles

no tratados. Las mediciones se toman 3 semanas después del tratamiento. A cada régimen de kg/ha, se promedian los datos de las réplicas correspondientes.

5

Compuesto	Régimen kg/ha	Altura en cm	Reducción de altura en %
Control	-	31,4	-
	0,28	24,8	21,1
	0,56	21,2	32,5
	1,12	20,0	36,3

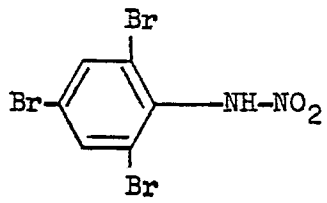
10

T A B L A IV

15

Evaluación del efecto de empequeñecimiento de fenil-nitraminas sobre cebada (var. Larker) aplicadas como un rocío de post-emergencia cuando las plantas tienen una semana de vida. Se utilizan cinco réplicas para cada tratamiento y se utilizan once réplicas para controles no tratados. Las mediciones se toman 16 días después del tratamiento. A cada régimen de kg/ha se promedian los datos de las correspondientes réplicas.

20

Compuesto	Régimen kg/ha	Altura en cm	Reducción de altura en %
Control	-	30,9	-
	0,56	26,8	13,2
	0,84	25,0	19,0
	1,12	23,4	24,2
	1,68	24,4	21,0

25

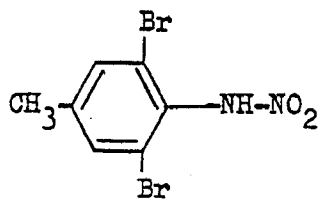
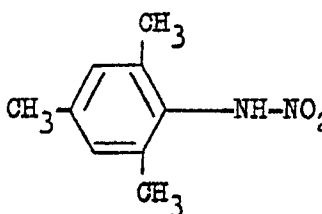
30

TABLA IV (Continuación)

5

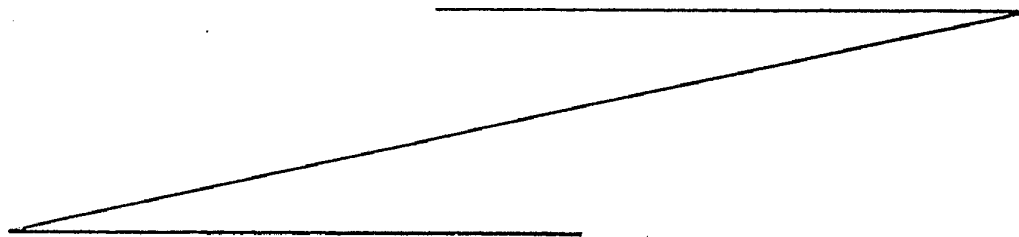
10

15

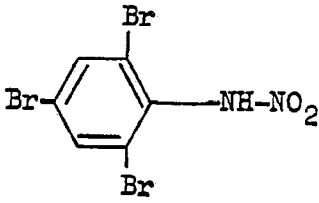
Compuesto	Régimen kg/ha	Altura en cm	Reducción de altura en %
Control	-	30,9	-
	0,56	28,8	6,8
	0,84	28,2	8,7
	1,12	29,6	4,2
	1,68	30,5	1,2
	0,56	28,4	8,1
	0,84	21,2	31,3
	1,12	28,2	8,7
	1,68	31,0	-

T A B L A V

Evaluación del efecto de empuqueñecimiento de fenilnitraminas sobre cebada (var. Conquest) aplicadas como un rocío de postemergencia cuando las plantas tienen 10 días de vida. Se utilizan cuatro réplicas para cada tratamiento. Las plantas se mantienen bajo condiciones de invernadero y se exponen a luces de halogenuro metálico de elevada intensidad durante un foto-período de 16 horas diarias. Las mediciones se toman 3 semanas después del tratamiento. A cada régimen de kg/ha se promedian los datos de las correspondientes réplicas.



T A B L A V

Compuesto	Régimen kg/ha	Altura en cm	Reducción de altura en %
Control	-	48,5	-
	0,25	41,8	13,8
	0,50	37,8	22,1
	0,75	35,2	27,4

5

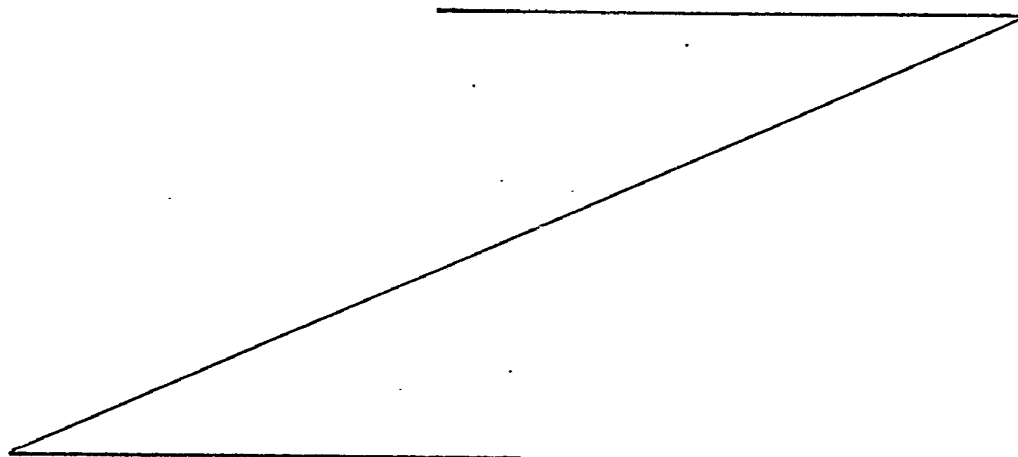
10

T A B L A VI

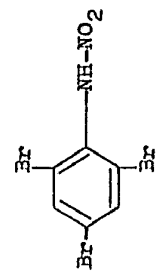
Evaluación del efecto de empequeñecimiento y reforzamiento de 2,4,6-tribromo-N-nitroanilina sobre cebada (var. Lar-ker) aplicada como un rocío de preemergencia. Las semillas se plantan en tiestos de 17,5 cm en tierra para plantación en invernadero. Se utilizan 5 réplicas para cada tratamiento y para controles no tratados. Las mediciones se toman en las semanas indicadas después del tratamiento. A cada régimen de kg/ha se promedian los datos de las correspondientes réplicas. Las plantas se mantienen durante el ensayo bajo condiciones de invernadero y se exponen a luces de halogenuro de metal de elevada intensidad durante un foto-período de 19 horas diarias.

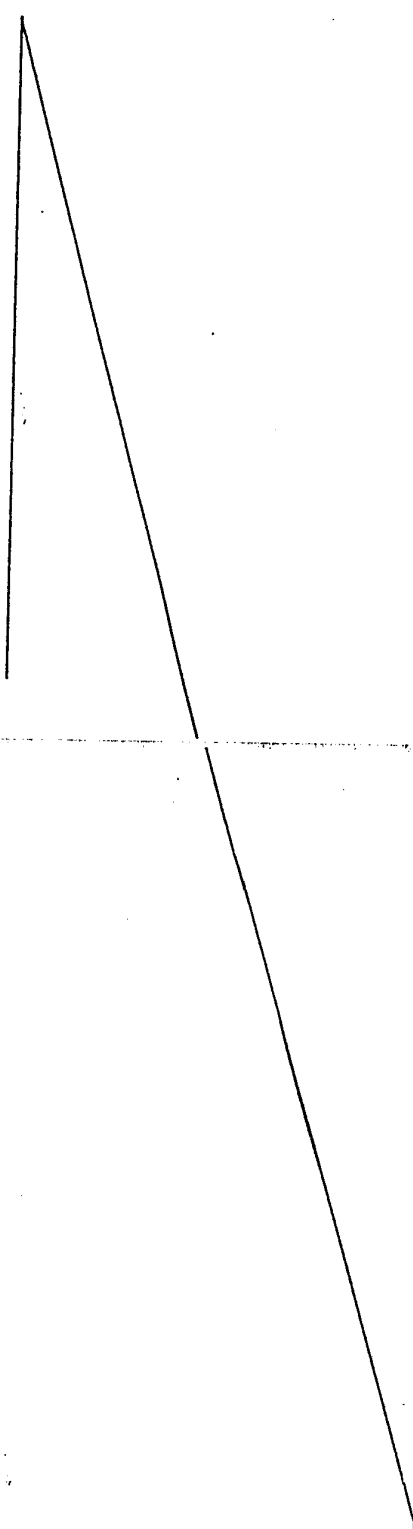
15

20

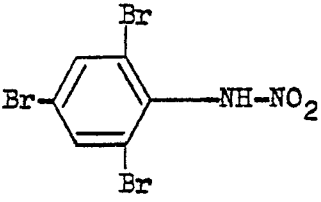


T A B L A VI

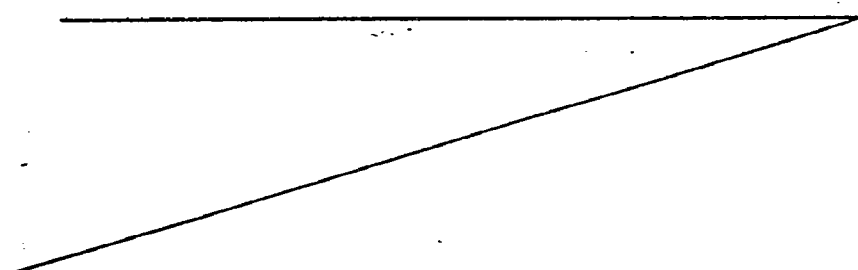
Compuesto	Régimen kg/ha	7 S e m a n a s				9 S e m a n a s				13 S e m a n a s	
		Altura en cm	Reducción en altura en %	Rigidez en g	Cambio % en Rigidez	Altura en cm	Reducción en altura en %	Rigidez en g	Cambio % en Rigidez	Altura en cm	Reducción en altura en %
Control	-	64,8	-	75	-	65,4	-	135	-	60,4	-
	0,28	55,2	14,8	125	66	56,2	14,0	280	107	53,8	10,9
	0,56	51,8	20,7	185	146	51,4	21,4	285	111	51,2	15,2
	1,12	54,6	15,7	160	113	54,2	17,1	365	170	55,2	8,6



T A B L A VI

Compuesto	Régimen kg/ha	7 S e m a n a s				Altur en cm
		Altura en cm	Reducción en altura en %	Rigidéz en g	Cambio % en Rigidéz	
Control	-	64,8	-	75	-	65,4
	0,28	55,2	14,8	125	66	56,2
	0,56	51,8	20,7	185	146	51,4
	1,12	54,6	15,7	160	113	54,2

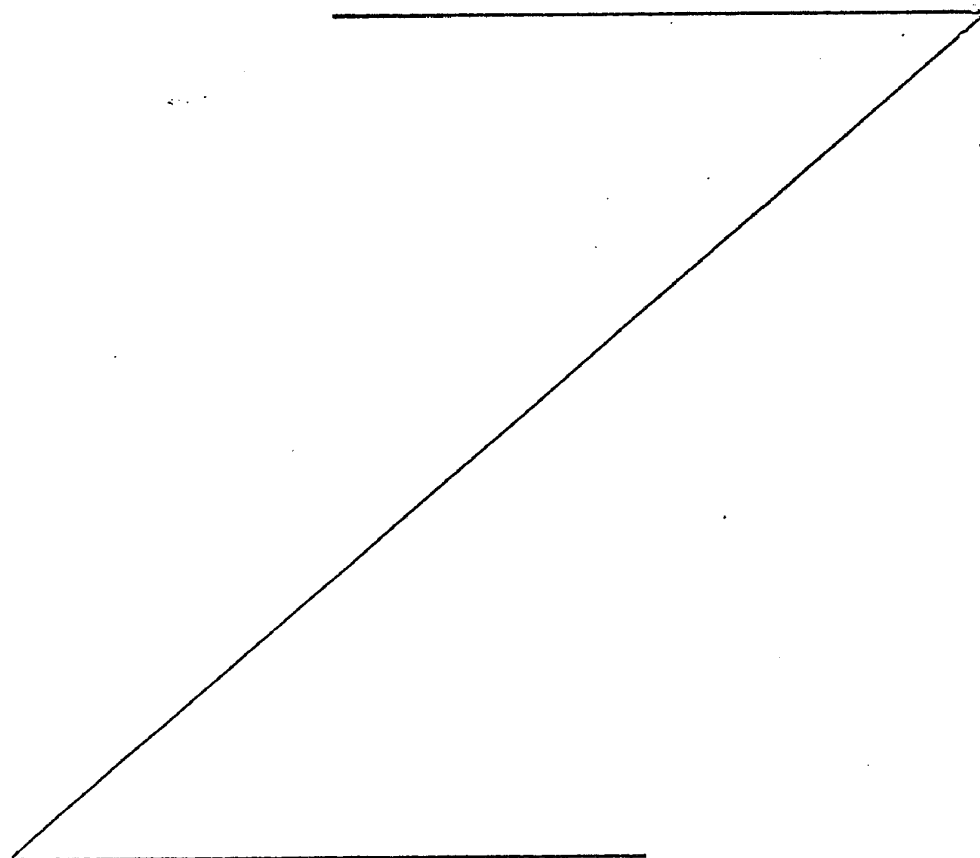
9 S e m a n a s				13 S e m a n a s	
Altura en cm	Reducción en altura en %	Rigidez en g	Cambio % en Rigidez	Altura en cm	Reducción en altura en %
65,4	-	135	-	60,4	-
56,2	14,0	280	107	53,8	10,9
51,4	21,4	285	111	51,2	15,2
54,2	17,1	365	170	55,2	8,6



T A B L A S VIIA, VIIB, VIIC y VIID

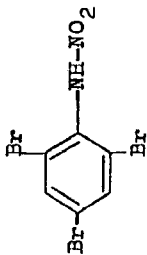
5 Evaluación del efecto de empequeñecimiento y refor-
zamiento de 2,4,6-tribromo-N-nitroanilinas sobre cebada (var.
Larker) aplicada como un rocío de post-emergencia a diversas
etapas de desarrollo de dichas plantas, según se indica en las
siguientes tablas. Las semillas se plantan en tiestos de 17,5
cm en tierra para plantación en invernadero. Se utilizan 5 ré-
plicas para cada tratamiento y para los controles no tratados
en cada etapa. Las plantas se mantienen bajo condiciones de
10 invernadero y se exponen a lámparas de halogenuro de metal de
elevada intensidad durante un foto-período de 19 horas diarias.
Las mediciones se toman en los días indicados después del tra-
tamiento. A cada régimen de kg/ha, se promedian los datos de
las correspondientes réplicas.

15



T A B L A VIIA

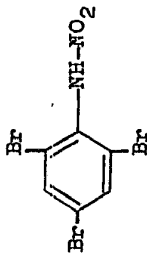
Etapa 1. Las plantas se tratan 12 días después de plantarse cuando tienen 10-11 cm de altura y tenían 3 hojas.

Compuesto	Régimen kg/ha	10 Días		23 Días		35 Días		43 Días		49 Días	
		Altura en cm	Reducción en altura en %	Altura en cm	Reducción en altura en %	Altura en cm	Reducción en altura en %	Altura en cm	Reducción en altura en %	Altura en cm	Reducción en altura en %
Control	-	26,4	-	45,0	-	51,7	-	57,0	-	48,3	-
	0,28	16,2	38,6	43,2	4,0	55,7	-	60,0	-	52,3	-
	0,56	19,6	25,7	40,5	10,0	55,7	-	53,8	5,6	54,5	-
	1,12	20,0	24,2	≠							

≠ Fitotóxico

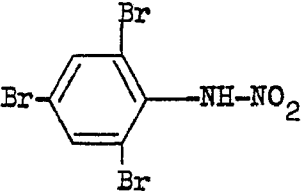
T A B L A VIIB

Etapa 2. Las plantas se tratan 25 días después de plantarse cuando tienen 30 cm de altura, tienen 3-4 hojas y 2 internodos.

Compuesto	Régimen kg/ha	10 Días		40 Días		50 Días	
		Altura en cm	Reducción en altura en %	Altura en cm	Reducción en altura en %	Altura en cm	Reducción en altura en %
Control	-	54,6	-	61,0	-	57,8	-
	0,28	54,2	0,7	54,8	10,1	54,6	5,5
	0,56	50,8	6,9	59,2	2,9	53,4	7,6
	1,12	49,2	9,8	58,0	4,9	52,6	8,9

T A B L A V I I A

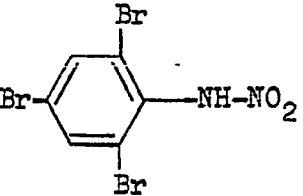
Etapa 1. Las plantas se tratan 12 días después de plantarse cuando tien

Compuesto	Régimen kg/ha	10 Días		23 Días		Altura en cm
		Altura en cm	Reducción en altura en %	Altura en cm	Reduc- ción en altura %	
Control	-	26,4	-	45,0	-	51,7
	0,28	16,2	38,6	43,2	4,0	55,7
	0,56	19,6	25,7	40,5	10,0	55,7
	1,12	20,0	24,2	≠		

≠ Fitotóxico

T A B L A V I I B

Etapa 2. Las plantas se tratan 25 días después de plantarse cuando tien

Compuesto	Régimen kg/ha	10 Días		40	Días
		Altura en cm	Reducción en altura en %	Altura en cm	Reduc- ción en altura en %
Control	-	54,6	-	61,0	
	0,28	54,2	0,7	54,8	10
	0,56	50,8	6,9	59,2	2
	1,12	49,2	9,8	58,0	4

do tienen 10-11 cm de altura y tenían 3 hojas.

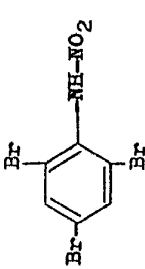
35 Días		43 Días		49 Días	
Altura en cm	Reducción en altura en %	Altura en cm	Reducción en altura en %	Altura en cm	Reducción en altura en %
51,7	-	57,0	-	48,3	-
55,7	-	60,0	-	52,3	-
55,7	-	53,8	5,6	54,5	-

do tienen 30 cm de altura, tienen 3-4 hojas y 2 internodos.

Días	50 Días	
Reducción en altura en %	Altura en cm	Reducción en altura en %
-	57,8	-
10,1	54,6	5,5
2,9	53,4	7,6
4,9	52,6	8,9

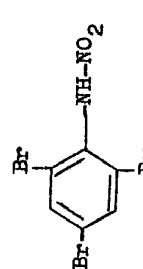
T A B L A VIIG

Etapa 3. Las plantas se tratan 35 días después de plantarse, cuando tienen 50 cm de altura, tienen 4-5 hojas y 4 internodos.

Compuesto	Régimen kg/ha	12 Días		30		40 Días	
		Altura en cm	Reducción de altura en %	Altura en cm	Reducción de altura en %	Altura en cm	Reducción de altura en %
Control	-	59,3	-	62,0	-	56,3	-
	0,28	56,4	4,8	58,8	52,0	8,3	
	0,56	58,2	1,8	60,6	56,4		
	1,12	57,0	3,8	58,2	56,0		

T A B L A VIID

El efecto atesador de 2,4,6-tribromo-N-nitroanilina aplicado con rocío de postemergencia sobre cebada (var. Iarker) en tres etapas de desarrollo de dichas plantas se resumen como el promedio de 5 réplicas a cada régimen de kg/ha de aplicación.

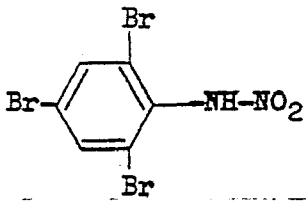
Compuesto	Régimen kg/ha	Etapa 1						Etapa 2						Etapa 3					
		35 Días		50 Días		21		40 Días		12 Días		30 Días		40 Días		12 Días		30 Días	
		RI	% RI	RI	% RI	RI	% RI	RI	% RI	RI	% RI	RI	% RI	RI	% RI	RI	% RI	RI	% RI
Control	-	281,2	-	218	-	202	-	180	-	205	-	233	-	233	-	205	-	233	-
	0,28	303	7,8	235	7,8	262	27	231	28	187	-	181	-	181	237	15,6	268	15	268
	0,56	262	-	215	-	250	21,9	265	47	237	15,6	268	15	268	237	15,6	268	15	268
	1,12	-	-	269	23,4	292	42,4	241	33,8	233	13,6	222	-	222	233	13,6	222	-	222

RI : Rigidez (fuerza en gramos)

% RI: Porcentaje de aumento en la rigidez del tallo con relación a los controles

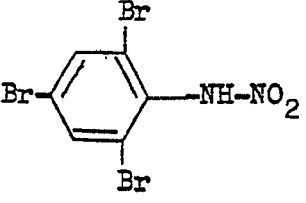
T A B L A VIIC

Etapa 3. Las plantas se tratan 35 días después de plantarse, cuando ti

Compuesto	Régimen kg/ha	12 Días		30	Días
		Altura en cm	Reducción de altura en %	Altura en cm	Redu- de a. en %
Control	-	59,3	-	62,0	
	0,28	56,4	4,8	58,8	5,
	0,56	58,2	1,8	60,6	2,2
	1,12	57,0	3,8	58,2	6,

T A B L A VIID

El efecto atiesador de 2,4,6-tribromo-N-nitroanilina aplicado con rocío c
en tres etapas de desarrollo de dichas plantas se resumen como el promedi

Compuesto	Régimen kg/ha	Etapa 1				Etapa	
		35 Días		50 Días		22 Días	
		RI	% RI	RI	% RI	RI	% RI
Control	-	281,2	-	218	-	202	-
	0,28	303	7,8	235	7,8	262	27
	0,56	262	-	215	-	250	21,9
	1,12	-	-	269	23,4	292	42,4

RI : Rigidez (fuerza en gramos)

% RI: Porcentaje de aumento en la rigidez del tallo con relación a los c

do tienen 50 cm de altura, tienen 4-5 hojas y 4 internodos.

Días	40 Días	
Reducción de altura en %	Altura en cm	Reducción de altura en %
-	56,3	-
5,1	52,0	8,3
2,2	56,4	
6,1	56,0	

ocio de postemergencia sobre cebada (var. Larker)

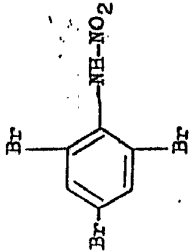
promedio de 5 réplicas a cada régimen de kg/ha de aplicación.

Etapa 2			Etapa 3			
Días	40 Días		12 Días		30 Días	
% RI	RI	% RI	RI	% RI	RI	% RI
-	180	-	205	-	233	-
27	231	28	187	-	181	=
21,9	265	47	237	15,6	268	15
42,4	241	33,8	233	13,6	222	-

a los controles

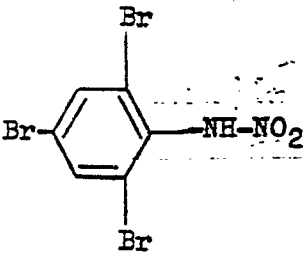
T A B L A VIII

Evaluación del efecto de empequeñecimiento de fenilnitraminas sobre trigo (var. Era y var. Garnet) y sobre arroz (var. Saturn) aplicadas como rocío de preemergencia. Se utilizan 6 réplicas para cada tratamiento y para controles no tratados. Las mediciones se toman 19 días después del tratamiento. A cada régimen de kg / ha se promedian los datos de las correspondientes réplicas.

Compuesto	Régimen kg/ha	T r i g o			A r r o z			Observaciones
		var. Era		var.	Garnet	var. Saturn		
		Altura en cm	Reducción de altura en %	Altura en cm	Reducción de altura en %	Altura en cm	Reducción de altura en %	
Control	-	32,0	-	34,25	-	30,4	-	
	0,56	30,5	4,7	30,8	10,1	25,5	16,1	Quemazón muy escasa en la punta del arroz
	1,12	29,5	7,8	30,5	10,9	23,6	23,4	Quemazón escasa en la punta del arroz
	1,68	29,2	8,8	28,4	17,1	16,3	46,4	Reducción de rigidez de aproximadamente 25% y quemazón moderada en la punta del arroz
	2,24	28,0	12,5	27,4	20,0	16,0	47,4	Reducción de rigidez de aproximadamente 50% y quemazón severa en el arroz

T A B L A VIII

Evaluación del efecto de empequeñecimiento de fenilnitraminas sobre trigo, aplicadas como rocío de preemergencia. Se utilizan 6 réplicas para cada régimen y se toman 19 días después del tratamiento. A cada régimen de kg / ha se

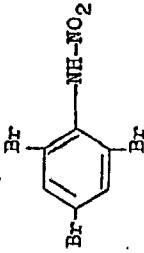
Compuesto	Régimen kg/ha	T r i g o			Garne Reducc: de alti en %
		var. Era		var.	
		Altura en cm	Reducción de altura en %	Altura en cm	
Control	-	32,0	-	34,25	-
	0,56	30,5	4,7	30,8	10,
	1,12	29,5	7,8	30,5	10,
	1,68	29,2	8,8	28,4	17,
	2,24	28,0	12,5	27,4	20,

sobre trigo (var. Era y var. Garnet) y sobre arroz (var. Saturn)
 para cada tratamiento y para controles no tratados. Las mediciones
 / ha se promedian los datos de las correspondientes réplicas.

		A r r o z		Observaciones
Garnet		var. Saturn		
Reducción de altura en %	Altura en cm	Reducción de altura en %		
-	30,4	-		
10,1	25,5	16,1		Quemazón muy escasa en la punta del arroz
10,9	23,6	23,4		Quemazón escasa en la punta del arroz
17,1	16,3	46,4		Reducción de rigidez de aproximadamente 25% y quemazón moderada en la punta del arroz
20,0	16,0	47,4		Reducción de rigidez de aproximadamente 50% y quemazón severa en el arroz

T A B L A IX

Evaluación del efecto de empequeñecimiento de fenilnitraminas sobre trigo y arroz aplicadas como rocío de preemergencia a tierra. Se utilizan 6 réplicas para cada tratamiento y para controles no tratados. Las mediciones se toman 19 días después del tratamiento. A cada régimen de kg/ha, se promedian los datos de las correspondientes réplicas.

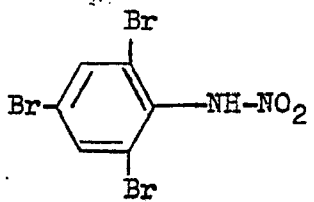
Compuesto	Régimen kg/ha	T r i g o			A r r o z		
		var. Era		var. Garnet	var. Saturn		Reducción de altura en %
		Altura en cm	Reducción en altura en %	Altura en cm	Reducción de altura en cm		
Control	-	32,0	-	-	30,4	-	-
	0,56	30,5	4,7	30,8	10,1	25,5	16,1
	1,12	29,5	7,8	30,5	10,9	23,6	23,4
	1,68	29,2	8,8	28,4	17,1	16,3	46,4
	2,24	28,0	12,5	27,4	20,0	16,0	47,4

* Arroz a un régimen de reducción de rigidez de 1,68 y 2,24 kg / ha.

(25% y 50%) y se observó una quemazón de moderada a severa.

T A B L A IX

Evaluación del efecto de empequeñecimiento de fenilnitraminas sobre tr
tierra. Se utilizan 6 réplicas para cada tratamiento y para controles
del tratamiento. A cada régimen de kg/ha, se promedian los datos de la

Compuesto	Régimen kg/ha	T r i g o			
		var. Era		var.	Garne
		Altura en cm	Reducción en altura en %	Altura en cm	Reduc da al en %
Control	-	32,0	-	34,25	-
	0,56	30,5	4,7	30,8	10,
	1,12	29,5	7,8	30,5	10,
	1,68	29,2	8,8	28,4	17,
	2,24	28,0	12,5	27,4	20,

* Arroz a un régimen de reducción de rigidez de 1,68 y 2,24 kg / ha.
(25% y 50%) y se observó una quemazón de moderada a severa.

de trigo y arroz aplicadas como rocío de preemergencia a
 plántulas no tratadas. Las mediciones se toman 19 días después
 de las correspondientes réplicas.

Arroz \equiv		
Garnet	var. Saturn	
Reducción de altura en %	Altura en cm	Reducción de altura en %
-	30,4	-
10,1	25,5	16,1
10,9	23,6	23,4
17,1	16,3	46,4
20,0	16,0	47,4

ha.

EJEMPLO 19

La evaluación del efecto de empequeñecimiento de fenilnitraminas sobre cebada de primavera (var. Conquest), aplicada como un rocío de postemergencia, se logra en los siguientes ensayos. Plantas individuales que crecen en tiestos de 10 cm² en tierra de elevada porosidad se rocían con soluciones o suspensiones de ensayo, preparadas como mezclas de 50/50 agua/acetona que contienen 0,25 % de un agente tensioactivo, cuando las plantas están en la etapa de 3 hojas a retoño muy temprano. El rociador es un rociador superior diseñado para suministrar 832 litros/ha de solución o suspensión y está situado aproximadamente 26 cm por encima de las plantas. Las plantas se miden en el día de tratamiento y nuevamente 18 días después del tratamiento cuando se termina el efecto de empequeñecimiento del compuesto de ensayo. Durante el ensayo, todas las plantas se fertilizan con fertilizante líquido 4 veces al día, excepto los fines de semana, cuando solamente se riegan. El fertilizante es un completo que contiene 200 ppm de N, 166 ppm de K, 30 ppm de P mas todos los otros nutrientes esenciales. Los datos obtenidos 18 días después del tratamiento se registran seguidamente.

T A B L A X

Compuesto	% de Empequeñecimiento (Promedio de 5 Réplicas)		
	0,1 kg/hectarea	0,2 kg/hectarea	0,5 kg/hectarea
2,4,6-tribromo-N-nitroanilina	13,8	21,3	37,7
2,4-dibromo-6-iodo-N-nitroanilina	-	20,7	32,4

TABLA X (Continuación)

5	Compuesto	% de Empequeñecimiento (Promedio de 5 Réplicas)		
		0,1 kg/hecta rea	0,2 kg/hecta rea	0,5 kg/hec tarea
	2,6-dicloro-4-iodo-N-nitroani lina	11,8	15,7	17,4
10	2,6-dibromo-4-cloro-N-nitroani lina	7,4	15,7	33,2
	4-cloro-2-bromo-6-iodo-N-nitro anilina	15,3	25,7	39,4
	2-cloro-4-bromo-6-iodo-N-nitro anilina	7,9	15	26,9
	2,4-dibromo- α, α, α -trifluor- N-nitro-o-toluidina	26,8	36,2	50
15	2-cloro-4,6-dibromo-N-nitroani lina	-	10,8	18,9
	2-cloro-4,6-diiodo-N-nitroani- lina	-	21,5	21,2
	2-bromo-4,6-diiodo-N-nitroani- lina	-	13	6,3
20	2,6-dibromo-3,4-dicloro-N-ni- troanilina	-	-	8,6

EJEMPLO 20

La evaluación del efecto de empequeñecimiento de fe-
nilnitraminas sobre maíz (var. DeKalb XL78) y soja (var. Adel-
phia) aplicada como un rocío de postemergencia, se logra en los
siguientes ensayos. Plantas individuales que crecen en 10 ties-
tos, en tierra de invernadero, se rocían en la etapa de 2 hojas
para maíz, y en la etapa de segundo trifoliado para soja. El
maíz tiene 13 cm de altura y la soja 14 cm de altura cuando se
hacen los tratamientos. Se hacen soluciones o suspensiones de

5 ensayo en mezclas de 50/50 acetona/agua que contienen 0,25 %
v/v de un agente tensioactivo (por ejemplo BIOFILM). Veintitres
días después del tratamiento, las plantas se examinan y se ha-
cen las mediciones finales. Estas mediciones se comparan con
las mediciones iniciales hechas en el momento del tratamiento
para determinar el porcentaje de empequeñecimiento obtenido.
El resultado se registra en la tabla siguiente, y son el prome-
dio de diez réplicas por tratamiento.

M A I Z

10

Compuesto	% de Empequeñecimien- to de maíz
	0,5 kg/hectarea

15

2,4,6-tribromo-N-nitroanili- na	11,0
------------------------------------	------

S O J A

20

Compuesto	% de Empequeñecimiento de soja		
	0,1 kg/hecta- rea	0,2 kg/hecta- rea	0,5 kg/hec- tarea
2,4,6-tribromo-N-nitroani- lina	24	36	76

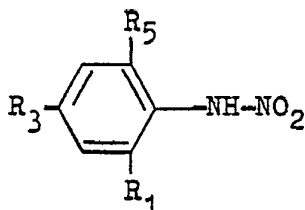
25 Descrita suficientemente la naturaleza del invento,
así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse
constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son sus-
ceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren
su principio fundamental.

30

REIVINDICACIONES

1ª.- Procedimiento para preparar fenilnitraminas, de fórmula:

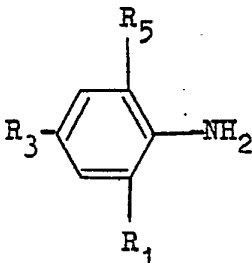
5



10

donde R₁ es halógeno, alquilo C₁-C₃, CN, CO₂CH₃, SO₂CH₃, SO₂F, SO₂CF₃, haloalquilo C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃ ó NO₂; R₃ es halógeno, metilo o metoxi; R₅ es halógeno, CF₃, metoxi o alquilo C₁-C₃; con la condición de que no más de dos de dichos grupos R pueden representar el mismo sustituyente, y sus sales de amonio, caracterizado porque comprende hacer reaccionar una anilina sustituida de fórmula:

15



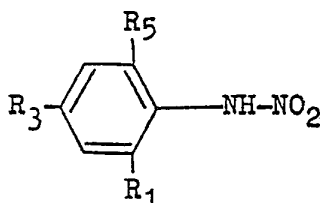
20

donde R₁, R₃ y R₅ se definen como anteriormente, con ácido nítrico, en un disolvente inerte, y en presencia de un agente deshidratante.

25

2ª.- Procedimiento para preparar fenilnitraminas, de fórmula:

30



donde R_1 es halógeno, alquilo C_1-C_3 , CN, CO_2CH_3 , SO_2CH_3 , SO_2F ,
 SO_2CF_3 , haloalquilo C_1-C_3 , haloalcoxi C_1-C_3 ó NO_2 ; R_3 es haló-
geno, metilo o metoxi; R_5 es halógeno, CF_3 , metoxi ó alquilo
 C_1-C_3 ; con la condición de que no más de dos de dichos grupos
5 R pueden representar el mismo sustituyente, y sus sales de amo-
nio, caracterizado porque comprende hacer reaccionar una haloal-
quil- ó haloalcoxi-anilina, en un disolvente inerte, y anilina
con un halógeno en presencia de un aceptor de ácido, a una tem-
peratura de $25^{\circ}C$ a $75^{\circ}C$, para formar la correspondiente anilina
10 trisustituida que se hace reaccionar con ácido nítrico para for-
mar la correspondiente fenilnitramina.

3^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-
terizado porque el disolvente inerte es ácido acético y el agen-
te deshidratante es anhídrido acético.

15 4^a.- Procedimiento según la reivindicación 2, carac-
terizado porque el aceptor de ácido es acetato de sodio o po-
tasio y el disolvente inerte es un alcohol inferior.

5^a.- Procedimiento para preparar fenilnitraminas, tal
y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

20 Esta Memoria consta de 33 hojas, escritas a máquina
por una sola cara.

Madrid 1 FEB. 1979

AMERICAN CYANAMID COMPANY

J. M. GOMEZ ACERO Y ROMBO
D. P. Firmado: J. Suarez Diaz

