

1er CERTIFICADO DE ADICION

Le A 6471-Spanien.

273207

23 DIC



Memoria Descriptiva

sobre:

" Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 250.608, concedida en 9 de septiem bre de 1959, por " Procedimiento para la obten ción de derivados de la 2,3-dimercaptoquinoxalina"

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
entidad alemana, residente en
Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

El objeto de la patente principal 250.608, es un procedimiento para la obtención de nuevos productos de reacción de la 2,3-dimercaptoquinoxalina, caracterizado, porque la 2,3-dimercaptoquinoxalina o sus productos de sustitución del núcleo,

5.



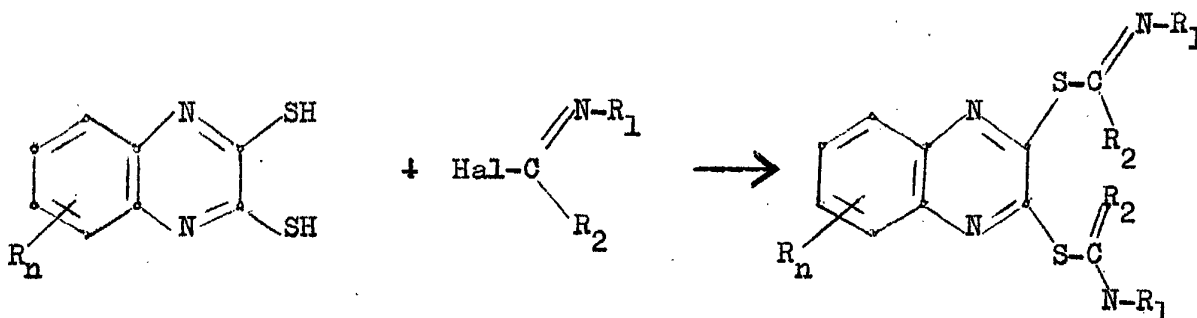
-2- 273207

respectivamente, sus sales se acilan en forma conocida con halogenuros de ácidos orgánicos o inorgánicos respectivamente, anhídridos o con isocianatos respectivamente isotiocianatos.

5.

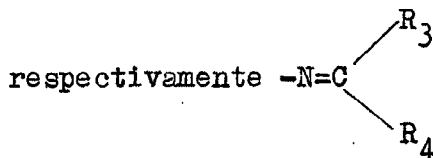
Se ha descubierto ahora que asimismo se obtienen productos de reacción biológica de alta eficacia de la 2,3-dimercaptoquinoxalina, si la 2,3-dimercaptoquinoxalina o sus derivados sustituidos en el núcleo benzólico se reaccionan con compuestos de la fórmula general I. La reacción según la presente invención sea explicada a base de la siguiente ecuación.

10.



15.

En las fórmulas mencionadas R es un sustituyente indiferente para los halogenuros de ácido y n un número entero de 1 - 4, mientras R₁ está por hidrógeno, un resto alifático, cicloalifático, aromático, aralifático o heterocíclico, eventualmente sustituido, un grupo hidroxílico, alquílico o aril-sulfónilico, ó los restos.





donde R_3 y/o R_4 significa un resto orgánico o hidrógeno, R_2 está por hidrógeno, un resto alifático, cicloalifático, aralifático, aromático o heterocíclico, un grupo alcoxi, ariloxi, alquilomercapto, arilomercapto o un grupo amínico sustituido, en caso dado por restos orgánicos.

5.

Como materiales de partida, que se pueden emplear para la reacción según la presente invención, sean mencionados por ejemplo: Halogenuros del imida del ácido carbónico, halogenuros del ácido hidroxámico (halogenuros del ácido hidroxímico), halogenuros del hidracida del ácido carbónico o sus derivados con compuestos carbonílicos, halogenuros N-sulfonilimida del ácido carbónico, halogenuros del éster del ácido imidocarbónico, halogenuros del éster del ácido imidotiocarbónico, halogenuros del amida del ácido imido-carbónico, halogenuros del hidracida del ácido imidocarbónico o sus isómeros.

101

15.

20.

25.

30.

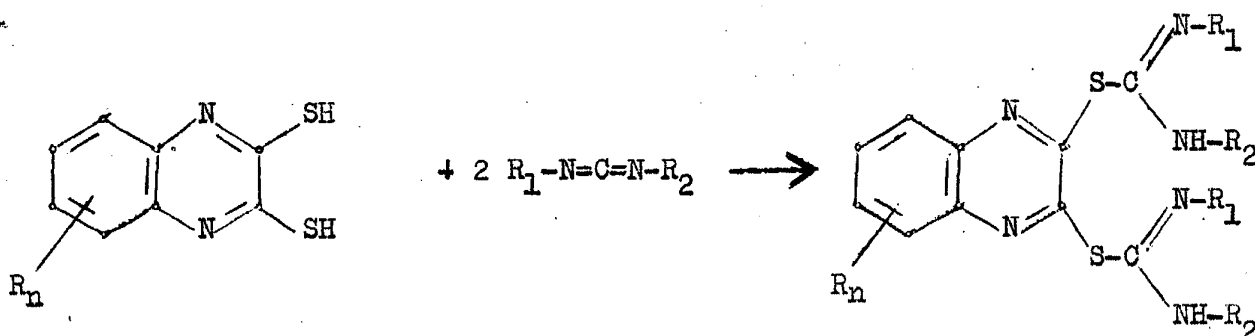
El procedimiento según la presente invención se efectúa preferentemente en presencia de un medio ligador de ácido, tal como óxidos hidróxidos o carbonatos de álcali o álcali terroso, aminas terciarias o similares. Por otra parte también es posible preparar primero las sales metálicas o amónicas de la 2,3-dimercaptoquinoxalina respectivamente de sus derivados sustituidos en el núcleo y después, sin la ulterior adición de un aceptor de ácido, reaccionar con los derivados de ácido reaccionables arriba indicados. Sorprendentemente muchas veces es posible dejar transcurrir la reac

23 DIC



-4- 273207

- ción según el presente procedimiento con las sales alcalinas de la 2,3-dimercaptoquinoxalina en medios acuosos o en una mezcla de agua y un disolvente miscible con agua, aunque un gran número de los halogenuros de ácido de arriba se hidrolizan rápidamente por el agua. Se ha descubierto además, que los derivados de 2,3-dimercaptoquinoxalina de la fórmula general de arriba se pueden obtener, en reacción totalmente llana, también por los efectos de dos moléculas de un diimida carbónico sobre 2,3-dimercaptoquinoxalina respectivamente, sus derivados sustituidos en el núcleo.



- En las fórmulas de arriba tienen R y n el significado indicado anteriormente, mientras que R₁ y R₂, en este caso, están por un resto alifático, cicloalifático, aromático, aralifático o heterocíclico en caso dado sustituido.

- Estas reacciones transcurren ya en presencia de cualquier aditivos a temperatura baja a gran velocidad, si se trabaja en un disolvente adecuado para la 2,3-dimercaptoquinoxalina de muy difícil solubilidad. Como tal es especialmente adecuada la formación dimetflica.



-5- 273207

Como ya se ha indicado más arriba, los productos de reacción según la presente invención se caracterizan por sus propiedades pesticidas especialmente buenas y poseen una eficacia acaricida especialmente destacada.

5.

Los nuevos derivados de la 2,3-dimercaptoquinoxalina se han de emplear por lo tanto como insecticidas, especialmente para la protección de plantas. Los siguientes ejemplos explican el procedimiento:

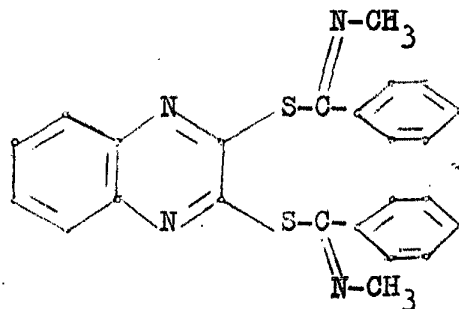
10.

EJEMPLO 1 -

15.

Se disuelven 19,4 g de 2,3-dimercaptoquinoxalina en una solución de 8 g de hidróxido sódico en 75 ml de agua, la mezcla de reacción se mezcla primeramente con 200 ml de acetona, a continuación por debajo de 0°C (refrigeración con una mezcla de hielo-sal común) gota a gota con 28 g de cloruro N-metilobenzimidico. Para completar la reacción se sigue agitando la mezcla durante 1/2 hora por debajo de 0°C y después durante otra hora enfriando con hielo, después se mezcla con agua y el producto sólido precipitado se aspira. Después de secar la precipitación se obtienen 28 g de un compuesto de la fórmula

20.



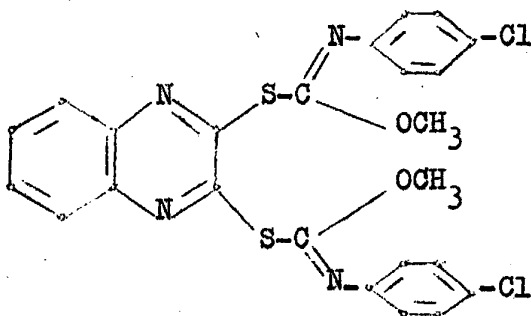
que, después de recristalizar de alcohol, funde a 133°C.



273207

EJEMPLO 2 -

- 14,5 g de 2,3-dimercaptoquinoxalina se disuelven en una solución de 6 g de sodio en 70 ml de agua. La mezcla se diluye con 200 ml de acetona, a continuación se gotean agitando, bajo ligera refrigeración exterior a una temperatura por debajo de 15°C, 30 g de cloruro del éster metílico del ácido p-cloro fenil-imidocarbónico, la mezcla de reacción se agita durante una hora a temperatura de ambiente, se mezcla entonces con agua, la precipitación obtenida se aspira y se seca. De esta manera se obtiene 24 g de un producto de la fórmula:
- 5.
- 10.



- El compuesto muestra, después de recrystalizar de éter glicol-monometílico un punto de descomposición de unos 200°C.
- 15.

EJEMPLO - 3

- 19,4 g de 2,3-dimercaptoquinoxalina, finamente pulverizada, se suspenden en 175 ml de formamida dimetánica. La suspensión se agita hasta la solución casi total del cuerpo sólido y entonces se introducen en pequeñas porciones 52,6 g de bis-(p-cloro fenil)-carbonimida en la mezcla de reacción, con lo
- 20.

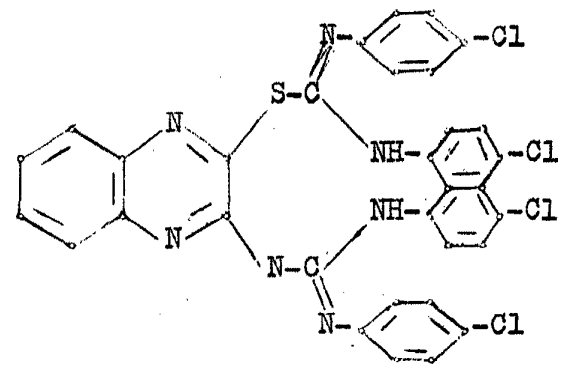
23510



-7- 353207

que la solución, al principio, teñida marrón-negro, se aclara cada vez más sin incremento sensible de calor. Seguidamente se sigue agitando la mezcla durante 1/2 hora a temperatura de ambiente, se diluye entonces con agua y finalmente se aspira el producto amarillo obtenido. Se obtiene prácticamente en un rendimiento cuantitativo un derivado del 2,3-dimercaptoquinoxalina de la fórmula

5.



que, después de recristalizar de butanol funde a 166-167°C.

10.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una Solicitud de Patente presentada en Alemania con fecha 26 de Enero de 1961, F 33.068 IVb/12, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales

15.

20.



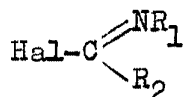
en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita ser. Certificado de Adición en España: "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 250.608, CONCEDIDA EN 9 DE SEPTIEMBRE DE 1959, POR "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE DERIVADOS DE LA 2,3-DIMERCAPTOQUINOXALINA"; caracterizándose por lo siguiente:

5.

1ª - Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 250.608, concedida en 9 de septiembre de 1959, por procedimiento para la obtención de derivados de la 2,3-dimercaptoquinoxalina caracterizado porque en caso dado, se reaccionan las 2,3-dimercaptoquinoxalina sustituidas en el núcleo benzóico con derivados de ácido reaccionables de la fórmula general

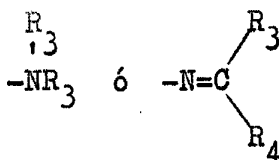
10.

15.



donde R₁ significa un resto alifático, aralifático, cicloalifático, aromático o heterocíclico, en caso dado sustituido, un grupo hidroxilo, un resto alquilo- o arilsulfónico o un resto de la clase.

20.



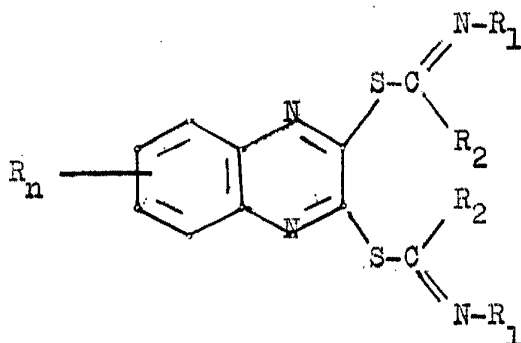
20.

donde R₃ y R₄ están por hidrógeno o un grupo orgánico y R₂ representa un resto alifático, cicloalifático, aralifático, aromático o heterocíclico, un grupo amínico, sustituido en caso dado por restos orgánicos, y Hal está por cloro o bromo, en presencia de medios li



gadores de ácido o con imidas carbónicas.

2ª - Mejoras, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque las dimercaptoquinoxalinas de la fórmula general



5. donde R significa un sustituyente indiferente con relación a los halogenuros de ácido, n es una cifra de 1 hasta 4 y R₁ hasta R₄ tienen el significado señalado en la reivindicación 1ª.

10. 3ª - Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 250.608, concedida en 9 de septiembre de 1959, por " Procedimiento para la obtención de derivados de la 2,3-dimercaptoquinoxalina ", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15. Esta Memoria consta de nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

FARBENFABRIKEN BAYER A. G.

J. GÓMEZ ACEDO Y MODEY
S. R. L.

23 DIC 1961