

361885

PATENTE DE INVENCION

Le A 11 209-Sp.



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la preparación de
3-imino-1,2-benzisotiazolinas"

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE <u>C</u>	<u>07</u>
SUBCLASE <u>D</u>	

==.==.==.==.==.==.==.==.==

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

==.==.==.==.==.==.==.==.==

Las 3-imino-1,2-benzisotiazolinas sustituidas en la posición 2 aún no fueron descritas en la literatura. La reacción de cloruros de 3-cloro-1,2-benzisotiazolio con amoníaco conduce a los 3-amino-1,2-benzisotiazoles N-sustituidos [Chemische Berichte 99, 2566 (1966)]7.

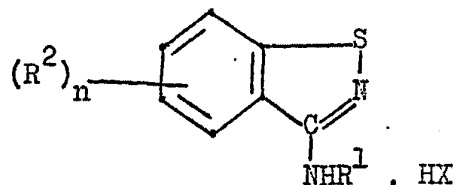
5.

POOR
QUALITY



Ahora se ha encontrado que se obtienen nuevos derivados de iminobenzisotiazolina, si un compuesto de fórmula general

5.



10. en la que R^1 representa un radical alifático, aralifático o arilo eventualmente sustituido, R^2 significa radicales iguales o distintos, tales como hidrógeno, halógeno y radicales alquilo, alcoxi o alquilmercapto y uno de los radicales R^2 , además, puede representar un grupo nitro, n significa un número entero de 1 a 3 y HX representa el equivalente de un ácido fuerte inorgánico u orgánico, se calienta, eventualmente en presencia de agua o de un disolvente orgánico, y de la mezcla de reacción, después de la eliminación del compuesto de partida todavía inalterado por tratamiento con ácido nítrico en solución ácida o también por vía física, se aísla el derivado de iminobenzisotiazolina formado.
- 15.
- 20.

Como radicales alifáticos eventualmente sustituidos (R^1) sean mencionados radicales de cadena recta o ramificados con hasta 8 átomos de carbono, preferiblemente con 1 a 4 átomos de carbono, que además pueden estar sustituidos por átomos de halógenos (preferiblemente fluor, cloro, bromo), un grupo nitro, así como por grupos alcoxi o dialquilamino de bajo peso molecular. Los precitados radicales eventualmente pueden contener también un enlace doble o triple.

25.

Bajo radicales alifáticos eventualmente sustituidos

30.



5. dos han de entenderse también radicales cicloalifáticos con 5 a 7 átomos de carbono en el sistema de anillo, preferiblemente con 6 átomos de carbono en el sistema de anillo, que eventualmente pueden contener los precitados sustituyentes, pero además también radicales alquilo de bajo peso molecular como sustituyentes.

10. Los radicales aralquilo (R^1) contienen en la parte alifática 1 a 4, preferiblemente 1 ó 2 átomos de carbono y, como radical arilo, preferiblemente el radical fenilo. Como sustituyentes entran en consideración aquéllos mencionados para los radicales cicloalifáticos.

15. Radicales aromáticos (R^1) son tales con hasta 10 átomos de carbono en el sistema de anillo, preferiblemente el radical fenilo, entrando en consideración como sustituyentes aquéllos mencionados para los radicales cicloalifáticos.

20. Los radicales citados para R^2 pueden tener el mismo alcance de significado que aquéllos mencionados para R^1 , debiendo contener los grupos alquilo también preferiblemente 1 a 4 átomos de carbono.

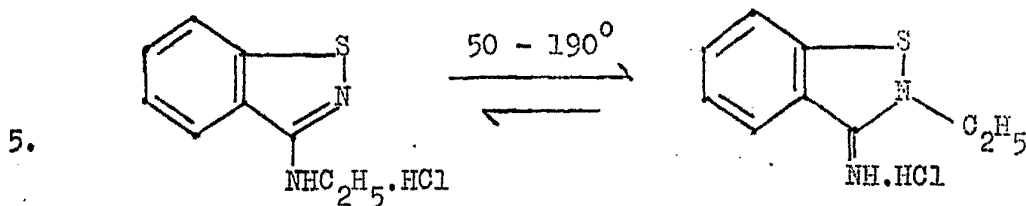
25. Como ácidos fuertes inorgánicos u orgánicos (HX) sean mencionados por ejemplo los ácidos halohídricos, los diversos ácidos fosfóricos, el ácido nítrico, el ácido sulfúrico, así como los ácidos benceno-, tolueno- y naftaleno-sulfónicos. Como ácidos preferidos sean mencionados: HCl y HBr.

30. Los compuestos de partida que encuentran aplicación según el invento, son conocidos [Chemische Berichte 99, 2566 (1966)].

El procedimiento de acuerdo con la invención puede



ser ilustrado por el siguiente ejemplo:



10. El procedimiento puede ser llevado a cabo, sin el empleo de un disolvente, también en masa fundida, evitándose ventajosamente un calentamiento hasta mucho más allá de la temperatura de fusión. En una realización preferida del procedimiento según la invención, la isomerización procede en presencia de un disolvente orgánico inerte, pero preferiblemente en agua. Como disolventes que encuentran aplicación para el procedimiento sean mencionados, además del agua, alcoholes de bajo peso molecular, tales como metanol, etanol, cetonas, por ejemplo acetona, y disolventes fuertemente polares, tales como por ejemplo dimetilsulfóxido.

15. Se trabaja dentro del margen de temperatura de aproximadamente 40°C hasta aproximadamente 100°C, preferiblemente de aproximadamente 50° a 80°C.

20. Naturalmente, los precitados disolventes pueden ser empleados eventualmente también en mezcla con agua. Al trabajarse en un disolvente, el compuesto a someterse a la transposición es aplicado, por lo general, en una concentración que no excede de 0,5 moles/litro.

25. Para la realización práctica del procedimiento según la invención, se efectúa la transposición de las sales de los 3-amino-1,2-benzisotiazoles en las 3-imino-1,2-benzisotiazolininas isómeras, por lo general, bajo con-

30.



condiciones de temperatura más cuidadosas posibles. En virtud del equilibrio que se ajusta, la mezcla formada en la reacción siempre contiene todavía material de partida inalterado.

5. Para aislar el derivado de iminobenzisotiazolina, se elimina el compuesto de partida por tratamiento con ácido nítrico en solución ácida o bien por vía física. Para este propósito, eventualmente después de la eliminación del disolvente orgánico empleado concomitantemente, en lo posible a la temperatura ambiente, se mezcla con un ácido acuoso diluido (preferiblemente HCl) y subsiguientemente con por lo menos la cantidad dos veces molar del agente aplicado para el tratamiento con ácido nítrico (por ejemplo nitrito de sodio, nitrito de isoamilo, nitrito de etilo) y ahora de la mezcla de reacción se elimina, por agitación o extracción con un disolvente orgánico (preferiblemente éter, benceno), el compuesto de partida que sufrió el tratamiento con ácido nítrico, y de la fase acuosa que queda, se aísla el derivado de iminobenzisotiazolina.
- 10.
- 15.
- 20.

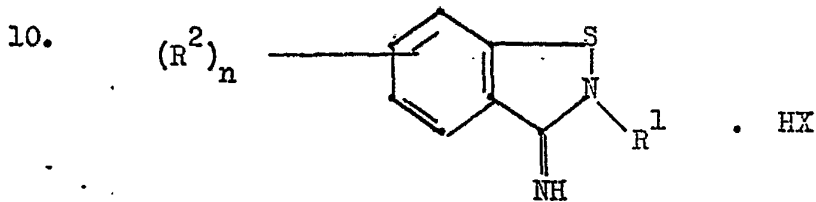
- El aislamiento del deseado producto de reacción, sin embargo, puede ser efectuado también por la vía físico-química, de tal manera que, por ejemplo la mezcla de reacción obtenida según el Ejemplo 1, después de la eliminación del agua o del disolvente, en estado seco, se extrae con cloroformo, quedando el material de partida en forma no disuelta.
- 25.

- Los derivados de 3-imino-1,2-benzisotiazolina ahora preparados son compuestos cristalinos incoloros que se distinguen característicamente de los 3-amino-1,2-
- 30.



- benzisotiazoles isómeros en sus espectros IR y REM. Además, tienen otros puntos de fusión y en parte propiedades de solubilidad más favorables, así como distintos valores de migración en la cromatografía sobre papel y la electroforesis de alta tensión sobre papel.
- 5.

Los compuestos que pueden ser obtenidos por el procedimiento según la invención, corresponden a la fórmula general



15. en la cual R^1 , R^2 , n y HX tienen los significados arriba indicados.

- Los nuevos compuestos constituyen valiosos productos intermedios para la fabricación de agentes protectores de plantas y pueden ser utilizados también directamente como tales.
- 20.

Ejemplo 1

- 214,7 g (1,0 mol) de hidrocloreuro de 3-etilamino-1,2-benzisotiazol fueron suspendidos en 2,5 litros de agua y la mezcla fué calentada bajo agitación durante aproximadamente 24 horas a 50°C. Se formó una solución clara que fué concentrada hasta sequedad por evaporación en el evaporador giratorio (vacío de chorro de agua, temperatura de baño aproximadamente 35°C),
- 25.

- 21,5 g (0,1 moles) de la mezcla de isómeros así obtenida fueron disueltos en 215 ml de ácido clorhídrico.
- 30.



5. drico al 5% en caliente, enfriados hasta 25°C y entonces fueron agregados 29,3 g (0,25 moles) de nitrito de isoamilo. La mezcla f é agitada durante 10 minutos y subsiguientemente extraída dos veces con éter. La fase acuosa separada fué concentrada hasta sequedad por evaporación en el evaporador giratorio (vacío de chorro de agua, temperatura de baño aproximadamente 30°C. El residuo se cristalizó después del frotamiento con un poco de cloroformo. Los cristales fueron recogidos por succión y secados en vacío a temperatura ambiente hasta peso constante.
10. Rendimiento: 13,8 g de 2-etil-3-imino-1,2-benzisotiazolina, HCl; cristales incoloros del P.f. = 169°C.
Espectro RMN: aplicado a sulfonato de 2,2'-dimetil-silapentano-5- 10 ppm; dis. D₂O; conc. 10%
metileno: cuartete 6,02 ppm
metilo: triplete 8,41 ppm.
Espectro IR (pieza prensada KBr); bandas intensivas: 3050 (ancha); 1655; 1588; 1445; 778; 732.
20. Ejemplo 2
En forma análoga al Ejemplo 1, aplicándose al hidrocioruro de 3-metilamino-1,2-benzisotiazol, se obtiene el hidrocioruro de 2-metil-3-imino-1,2-benzisotiazolina.
25. Rendimiento: 60% de la teoría. Cristales incoloros del P.f. = 232°C (descomposición).
Espectro IR (pieza prensada KBr): bandas más intensivas 3240 (ancha); 3080 (ancha); 1655; 1594; 774; 736.
Espectro RMN: aplicado a sulfonato de 2,2'-dimetil-silapentano-5=10 ppm; dis. D₂O; conc. 10%
- 30.



Metilo: 6,55 ppm.

Ejemplo 3

5. En forma análoga al Ejemplo 1, a partir del hidrocioruro de 3-(2'-cloroetil)amino-1,2-benzisotiazol, se obtiene el hidrocioruro de 2-(2'-cloroetil)-3-imino-2,3-benzisotiazolina. Cristales incoloros: P.f. = 165 - 166°C (descomposición).

Espectro IR (pieza prensada KBr); bandas más intensivas 3000, 1660, 1594, 779, 740

10. Espectro RMN: aplicado a tetrametilsilano = 10 ppm.

Disolvente: 95 partes CD₃OD/ 5 partes DCl al 20%.

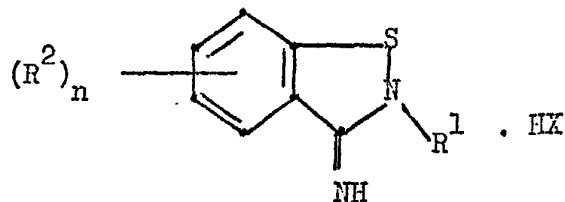
-N-CH₂ = 5,39 ppm (tripleto)

-CH₂.Cl = 5,92 ppm (tripleto)

N O T A

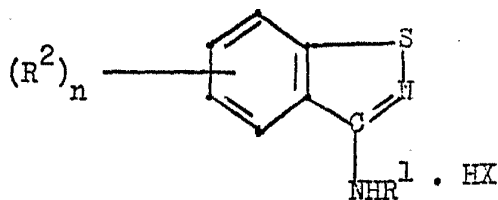
15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Alemania con el número P 16 70 967.4 de 27 de diciembre de 1967, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que concedan los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE 3-imino-1,2-benzisotiazolinas", caracterizándose por lo siguiente:

30. 1.- Procedimiento para la preparación de 3-imino-1,2-benzisotiazolinas, de fórmula general:



10. en la que R^1 representa un radical alifático, aralifático o arilo eventualmente sustituido, R^2 significa radicales iguales o distintos, tales como hidrógeno, halógeno y radicales alquilo, alcoxi o alquilmercapto y uno de los radicales R^2 , además, puede representar un grupo nitro, n significa un número entero de 1 a 3 y HX representa el equivalente de un ácido fuerte inorgánico u orgánico, caracterizado porque se calienta un compuesto de fórmula general:

15.



25.

en la que R^1 , R^2 , n y HX se definen como anteriormente eventualmente en presencia de agua o de un disolvente orgánico, y de la mezcla de reacción, después de la eliminación del compuesto de partida todavía inalterado por tratamiento con ácido nítrico en solución ácida o también por vía física, se aísla el derivado de iminobenzisotiazolina formado.

30. 2.- Procedimiento para la preparación de 3-imino-1,2-benzisotiazolininas, tal y como queda sustan-

27 D



cialmente descrito en la presente Memoria.

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

27 DIC. 1968

Madrid.

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

GOMEZ ACEBO Y MODEI

En la Firma de: F. Hernández Ruiz