

373302

SECCION TECNICA  
REGISTRACION I. P. C.  
E-07 AD  
D N

PATENTE DE INVENCIÓN

Le A 11 845-Sp.

373302



*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

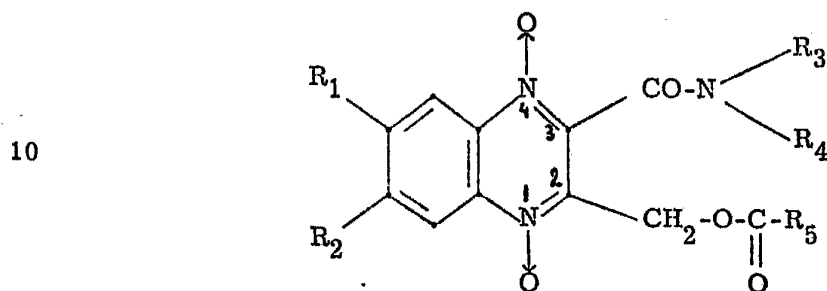
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE QUINOXALIN-DI-N-  
-OXIDO-LACTONAS.

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



1 Constituyen el objeto de la invención nuevas  
quinoxalin-di-N-oxido-lactonas y un procedimiento para su prepara-  
ción, -

5 Se ha encontrado que se obtienen quinoxalin-di-  
N-oxido-lactonas, si 2-aciloxi-metil-3-carbonamido-quinoxalin-di-  
N-óxidos-(1,4) de la fórmula general



15 en la cual representan:

$R_1$  y  $R_2$  radicales iguales o distintos, tales como hidrógeno,  
alquilo de bajo peso molecular o cloro,

20  $R_3$  y  $R_4$  radicales iguales o distintos, tales como hidrógeno, un ra-  
dical alifático eventualmente sustituido o un radical aromá-  
tico eventualmente sustituido y, siendo  $R_3$  y  $R_4$  alquilo,  
ambos radicales conjuntamente pueden ser parte compo-  
nente de un sistema de anillo heterocíclico de 5 ó 6 miem-  
bros, y

25  $R_5$  un radical alifático o aromático eventualmente sustituido,  
en un diluyente, se hacen reaccionar con la cantidad por lo menos

373302



1 estequiométricamente necesaria de un ácido inorgánico u orgánico den-  
tro del margen de temperatura de aproximadamente 0°C hasta apro-  
ximadamente 100°C. -

Radicales alquilo de bajo peso molecular ( $R_1$  y  $R_2$ )  
5 son tales con 1 a 8, preferiblemente 1 a 4 átomos de carbono. Como  
radicales alifáticos eventualmente sustituidos ( $R_3$  y  $R_4$ ), entran en  
consideración radicales alquilo de cadena recta o ramificados con has-  
ta 18, preferiblemente hasta 12, particularmente con 1 a 4 átomos de  
carbono. Además, ellos abarcan naturalmente también radicales ci-  
10 cloalifáticos con 5 a 12, preferiblemente con 5 ó 6 átomos de carbono  
en el sistema de anillo. Como substituyentes en el radical alifático,  
han de entenderse preferiblemente el grupo hidroxil, grupos alcoxi  
de bajo peso molecular, grupos carbalcoxi de bajo peso molecular,  
así como grupos mono y di-alquilamino, conteniendo los últimamente  
15 mencionados en total hasta 8 átomos de carbono. -

Radicales arilo eventualmente sustituidos son  
tales con hasta 10, preferiblemente 6 átomos de carbono, en el sis-  
tema de anillo. Como substituyentes (a lo máximo hasta 3), sean men-  
cionados preferiblemente radicales alquilo de bajo peso molecular,  
20 así como halógenos (preferiblemente fluor, cloro, bromo). En el ca-  
so de que  $R_3$  y  $R_4$  conjuntamente con el átomo de nitrógeno son parte  
componente de un sistema de anillo heterocíclico, éste puede estar  
sustituido eventualmente por radicales alquilo de bajo peso molecu-  
lar (preferiblemente 1 ó 2 átomos de carbono). Como heteroátomos

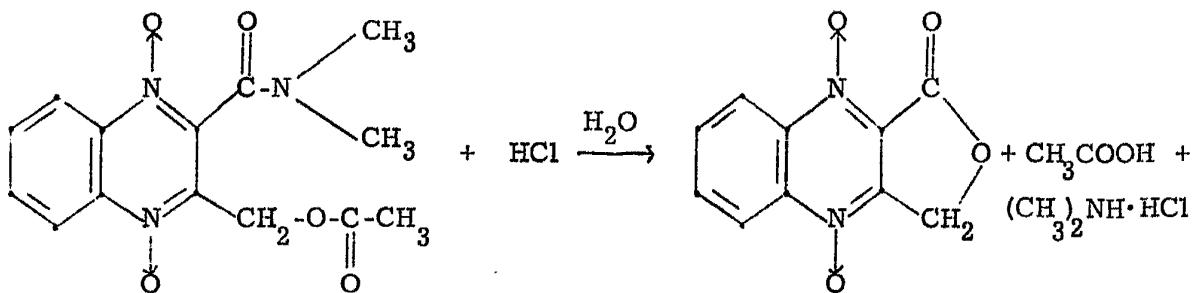
25

373302



7 NOV 1969

1 Si se emplea, como sustancia de partida, el  
dimetilamido-quinoxalin-di-N-óxido-(1,4) de ácido 2-acetoximetil-  
3-carboxílico y, como ácido, el ácido clorhídrico, el desarrollo de  
la reacción puede ser representado por el siguiente esquema de fór-  
5 mulas:



15 Los compuestos de partida que encuentran  
aplicación para el procedimiento según la invención, pueden ser ob-  
tenidos de acuerdo con una proposición anterior nuestra. Como ejem-  
plos de los compuestos de partida sean mencionados:

20 2-acetoximetil 3-carbonamido-quinoxalin-di-N-óxido-(1,4),  
metilamido-quinoxalin-di-N-óxido-(1,4) de ácido 2-acetoximetil-3-  
carboxílico,  
etilamido-quinoxalin-di-N-óxido-(1,4) de ácido 2-acetoximetil-3-  
carboxílico,  
25 dimetilamido-quinoxalin-di-N-óxido-(1,4) de ácido 2-acetoximetil-3-  
carboxílico,

373302





7 NOV. 1963

1 de ácido 2-aciloximetil-3-carboxílico se emplea por lo menos un mol de ácido. -

La reacción según el invento es realizada como sigue:

5 Se disuelve, respectivamente se suspende 1 mol del amido-quinoxalin-di-N-óxido-(1,4) de ácido 2-aciloximetil-3-carboxílico en uno de los diluyentes arriba indicados, se agregan 1 a 20 moles de ácido y se agita dentro del margen de temperatura de 0° a 100°C, preferiblemente de 20° a 80°C. Trabajándose en disolventes orgánicos, de las  
10 soluciones obtenidas se precipitan, al cabo de poco tiempo, las nuevas lactonas en forma cristalina. Al trabajarse en agua, la reacción procede en suspensión. Las sustancias obtenidas por el procedimiento según la invención, pueden ser aisladas en forma usual por filtración. -

15 Las nuevas lactonas son eficaces como agentes protectores de plantas. -

En los siguientes ejemplos, las indicaciones de temperatura se refieren a °C. -

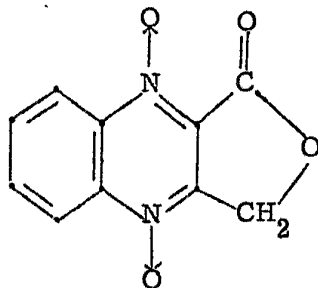
Ejemplo 1.

20 29,1 g (0,1 mol) de metilamido-quinoxalin-di-N-óxido-(1,4) de ácido 2-acetiloximetil 3-carboxílico son introducidos en 100 ml de metanol que contienen 10 g de ácido clorhídrico al 37 %, y son calentados durante 5 minutos a 80°, disolviéndose el producto de partida y separándose al cabo de poco tiempo la lactona de  
25 la fórmula

373502

7 NOV. 1969

1



5

en forma de cristales amarillos que, después de la redisolución en dimetilformamida, funden a 207° bajo descomposición.

10

Rendimiento: 15,5 g (71 % de la teoría).

Análisis:  $C_{10}H_6N_2O_4$  (peso molecular 218)

calculado: C: 55,2 %; H: 2,78 %; N: 12,85 %; O: 29,4 %

encontrado: C: 55,6 %; H: 3,0 %; N: 12,80 %; O: 28,4 %

15

El metilamido-quinoxalin-di-N-óxido-(1,4) de ácido 2-acetiloximetil-3-carboxílico, aplicado en el Ejemplo 1 como material de partida, fue obtenido como sigue:

20

26,7 g (0,1 mol) de metilamido-quinoxalin-di-N-óxido-(1,4) de ácido 2-clorometil-3-carboxílico son suspendidos en 100 ml de etanol y mezclados con 16,4 g (0,2 moles) de acetato de sodio disueltos en 40 ml de agua. Se calienta durante 5 horas a 70° y subsiguientemente se enfría hasta 0° a 5°. Se precipitan 17 g (58,4 % de la teoría) de cristales amarillos de metilamido-quinoxalin-di-N-óxido-(1,4) de ácido 2-acetiloximetil-3-carboxílico que, después de la redisolución en acetonitrilo, funden a 167 - 169°C. También los demás compuestos de partida que encuentran aplicación para el

25

373302

7 NOV. 1969

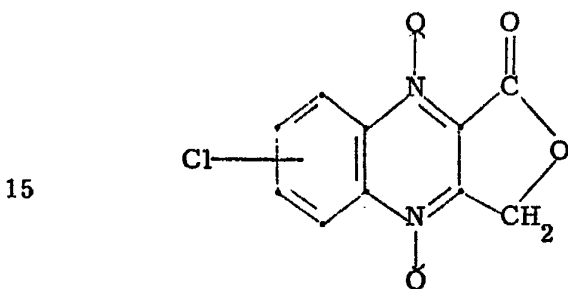


1 procedimiento, pueden ser obtenidos en forma análoga. -

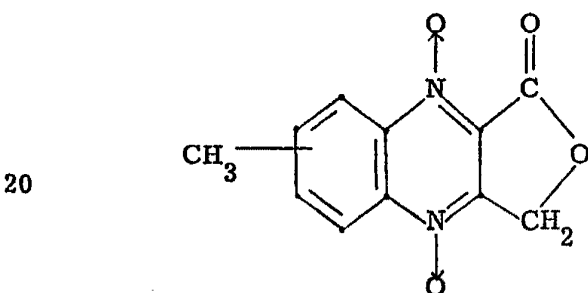
Ejemplo 2.

30,6 g (0,1 mol) de dimetilamido-quinoxalin-  
di-N-óxido-(1,4) son suspendidos en 75 ml de ácido clorhídrico acuo-  
5 so al 37 % y son calentados a 80°. Al cabo de 5 minutos, se mezcla  
la pasta roja formada con 200 ml de agua, cambiando el color de la  
suspensión al amarillo. Después de enfriar y de recoger por succión,  
se obtienen 17 g (81,6 % de la teoría) del compuesto descrito en el  
Ejemplo 1. Después de la redisolución en dimetilformamida, la lac-  
10 tona funde a 207° bajo descomposición. -

En forma análoga fueron preparados:



cristales amarillos, P.f. = 205° (des-  
composición) rendimiento: 62 %



cristales amarillos, P.f. = 205° (des-  
composición) rendimiento: 78,7 %

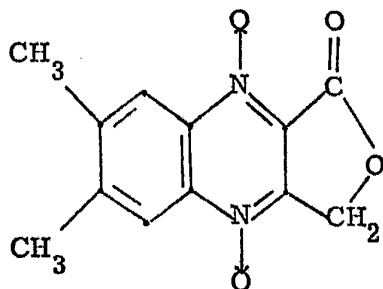
25

373302



7 NOV. 1969

1



5

cristales amarillos, P.f. = 224-226°  
(descomposición)  
rendimiento: 74 %

#### NOTA

10

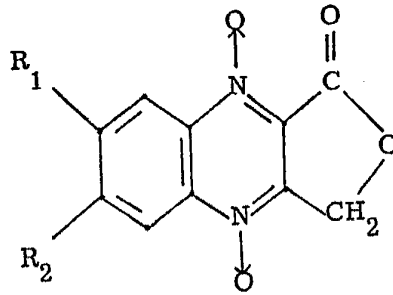
Describe suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Alemania con el nº P 18 07 735.5 de 8 de noviembre de 1.968, escogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita una Patente de Invención por 20 años, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE QUINOXALIN-DI-N-OXIDO-LACTONAS; caracterizándose por lo siguiente:

20

1.- Procedimiento para la obtención de quinoxalin-di-N-oxido-lactones, de fórmula general:

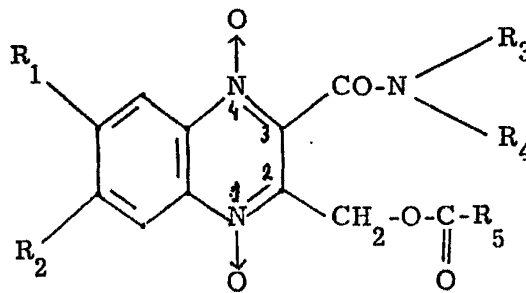
25

373302



7 NOV. 1969

en la cual  $R_1$  y  $R_2$  representan radicales iguales o distintos, tales como hidrógeno, alquilo de bajo peso molecular y cloro, caracterizado porque 2-aciloxi-metil-3-carbonemido-quinoxelin-di-N-óxidos-(1,4) de fórmula general



5. en la cual representan,  $R_1$  y  $R_2$  radicales iguales o distintos, tales como hidrógeno, alquilo de bajo peso molecular o cloro,  $R_3$  y  $R_4$  radicales iguales o distintos, tales como hidrógeno, un radical alifático eventualmente sustituido o un radical aromático eventualmente sustituido y, siendo
10.  $R_3$  y  $R_4$  alquilo, ambos radicales conjuntamente pueden ser parte componente de un sistema de anillo heterocíclico de 5 ó 6 miembros, y  $R_5$  un radical alifático o aromático eventualmente sustituido, en un diluyente, se hacen reaccionar con la cantidad por lo menos estequiométricamente
15. necesaria de un ácido inorgánico u orgánico dentro del

373302



7 NOV 1969

margen de temperatura de aproximadamente 0°C hasta aproximadamente 100°C.

- 2.- Procedimiento para la obtención de quinoxalin-di-N-oxido-lectones; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.
- 5.

Esta memoria consta de 12 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

7 NOV 1969

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

A. GOMEZ LEBRO Y MODEI  
En la Firma de E. Haroñador Bate

373302