



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo  
con los datos que figuran en la presente  
Memoria descriptiva y según el contenido  
de la Memoria adjunta

**PATENTE DE INVENCION**

ES	11	NUMERO	479.502	10	A1
	21	FECHA DE PRESENTACION	10 ABR. 1979		
	22				

50	PRIORIDADES:	52	FECHA	53	PAIS
	51	NUMERO			

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			E07D 265/26/E08G 7/00		

54 TITULO DE LA INVENCION

"Procedimiento para fabricar derivados de ácidos isatoicos y similares"

71 SOLICITANTE (S)

LIM-HOLDING S.A.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

26, Rue du Marché-aux-Herbes, Luxemburgo, Gran Ducado de Luxemburgo

72 INVENTOR (ES)

Oskar Schmidt y Walter Sibrál

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

M. Curell Suñol

107115 150/260/140  
EX-OE-II  
UNE A-4 MOD 3108

UTILICESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

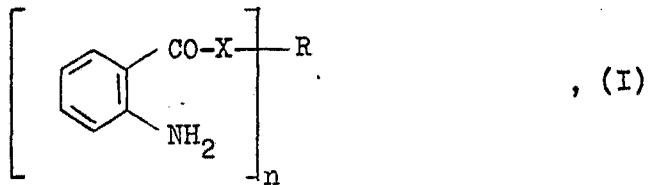
por VEINTE años

- solicitada en España a favor de LIM-HOLDING S.A., de nacionalidad luxemburguesa, domiciliada en 26, Rue du Marché-aux-Herbes, Luxemburgo, Gran Ducado de Luxemburgo, por "Procedimiento para fabricar derivados de ácidos isatoicos y similares".

MEMORIA DESCRIPTIVA

- El objeto de la presente invención es la preparación y uso de nuevos derivados del ácido diisatoico o triisatoico, procedimiento para su fabricación, así como de materias plásticas, particularmente poliureas y poliuretanos, que contienen dichos compuestos.

- Se ha descubierto que los nuevos derivados del ácido diisatoico o triisatoico de la fórmula general I



en donde n está puesto por 2 ó 3, X está puesto por oxígeno o azufre y R representa un resto de la fórmula general II -



5. en donde m está puesto por 1 ó 2, Y está puesto por B cuando m está puesto por 1, Y está puesto, además, por un resto alquilo bivalente o trivalente con 1-5 átomos de C cuando m está puesto por 2, B está puesto por alquilenos con 1-4 átomos de C, Z está puesto por fenilen-1,4-dioxi, bifenilen-4,4'-dioxi substituido, en su caso, una o varias veces por Cl, NO<sub>2</sub> o alquilo, o por un resto heterocíclico de 5 a 7 grupos que presenta uno o varios átomos de N, S y/u O, substituido, en su caso, por estos substituyentes, en el que puede estar anillado, en su caso, un núcleo de benceno, son excelentemente adecuados como prolongadores de cadena en la fabricación de poliuretanos y de poliureas. Posibilitan una transformación muy sencilla de los reactivos en las materias plásticas deseadas e imparten a estas últimas unas excelentes propiedades mecánicas, particularmente una elevada resistencia estructural, tenacidad y resistencia a la temperatura. - - - - -
- 10.
- 15.

20. En la fabricación de materias plásticas elastómeras con un elevado módulo de elasticidad, la estructuración de los poliaductos se efectuaba hasta ahora preferentemente mediante la utilización conjunta de diaminas aromáticas de ba

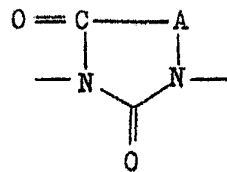
jo peso molecular, como por ejemplo 4,4'-diamino-3,3'-dicloro-  
rodifenil-metano como medio de prolongación de cadena. En es-  
tas diaminas, debido a la posición orto en que se encuentra  
el átomo de cloro respecto al grupo amino, la reactividad  
5. del grupo amino respecto a los isocianatos se reduce de tal  
manera que las condiciones para fabricar materias plásticas  
son en cierto modo utilizables en la fase líquida. - - - - -

Estos nuevos compuestos I tienen una mayor inercia  
de reacción que el 4,4'-diamino-3,3'-dicloro-difenilmetano.

10. Debido a ello se puede conseguir un tiempo de colada substan-  
cialmente más largo y con ello también una mayor facilidad  
de elaboración, debido a que la componente del tiempo ya no  
representa un papel tan decisivo como en los prolongadores  
de cadena utilizados hasta ahora. El empleo de los nuevos  
15. compuestos I conduce a materias plásticas muy superiores a  
las conocidas hasta ahora en cuanto a la resistencia térmica,  
así como en cuanto a la resistencia a la tracción y a la re-  
sistencia estructural. - - - - -

Además, al contrario de lo que sucede con las dia-  
20. minas utilizadas hasta ahora como medios de alargamiento de  
cadena, los nuevos ésteres preparados según la invención no  
presentan ningún efecto cancerígeno. - - - - -

Son preferentes los compuestos de la fórmula gene-  
ral I, en donde Z está puesto por un resto de la fórmula ge-  
25. neral - - - - -



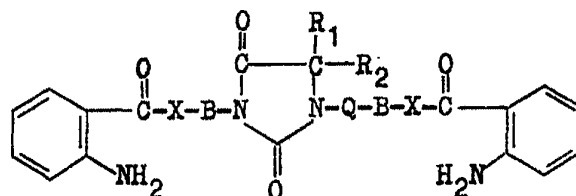
(IV)

en donde A es un resto metileno o etileno, substituido, en su caso, por hasta 4 restos de alquilo, particularmente restos de metilo, y los demás substituyentes tienen el significado arriba mencionado, y particularmente aquellos compues-

5. tos I, en donde Z está puesto por un resto de la fórmula general IV, en la que A está puesto por el resto  $\begin{matrix} R_1 \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ R_2 \end{matrix}$ , en donde  $R_1$  y  $R_2$  significan hidrógeno o metilo, y los demás substituyentes tienen el significado arriba indicado. - - -


10. Son ventajosos, además, los compuestos de la fórmula general I, en donde  $n = 2$  ó  $3$ , X está puesto por O o por S y R representa un resto de la fórmula general II, en la que  $m = 1$  ó  $2$ , Y está puesto por B cuando m está puesto por 1 y por un resto alquileno con 1-5 átomos de carbono o por  $-\text{CH}_2\overset{|}{\text{C}}\text{HCH}_2-$  cuando m está puesto por 2, B está puesto por un resto etileno o isopropileno y Z por un resto fenildioxi o un heterociclo definido tal como se ha indicado más arriba. - -
- 15.

Son particularmente preferentes, particularmente en vista a las propiedades mecánicas que pueden impartir a las materias plásticas, los compuestos de la fórmula general

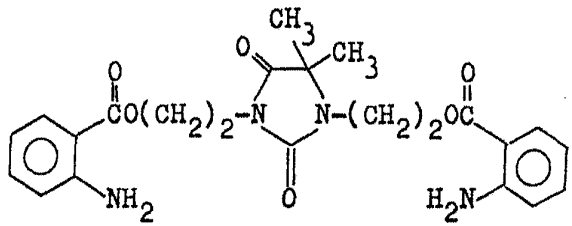
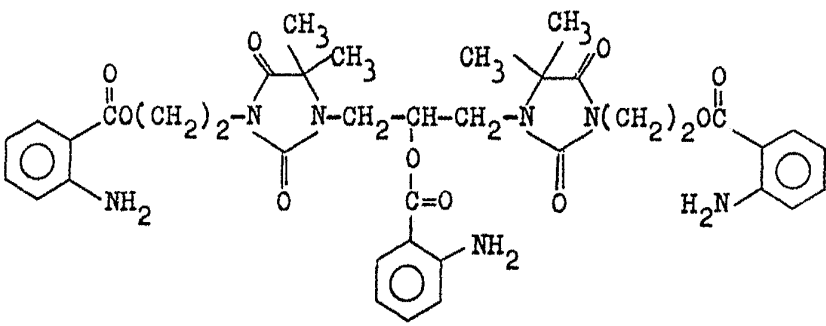
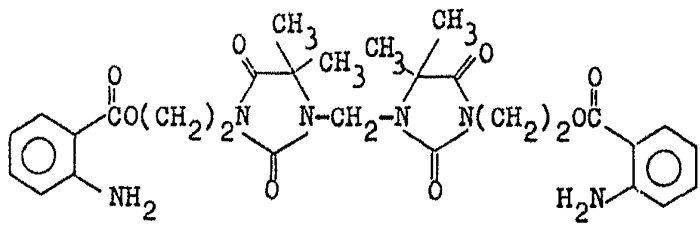


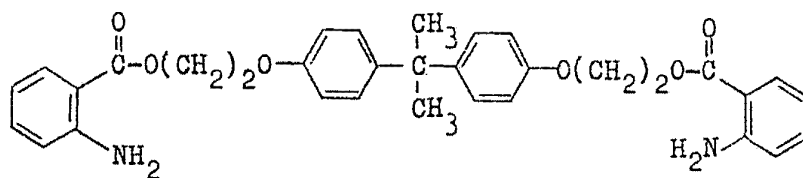
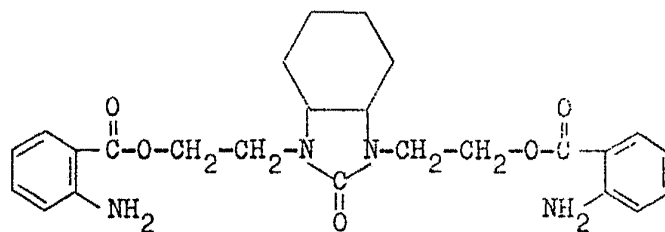
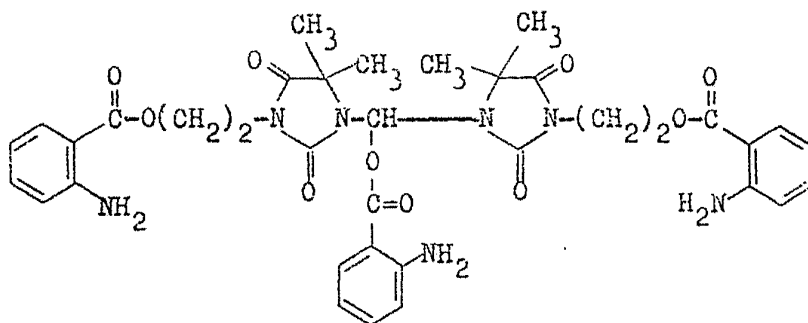
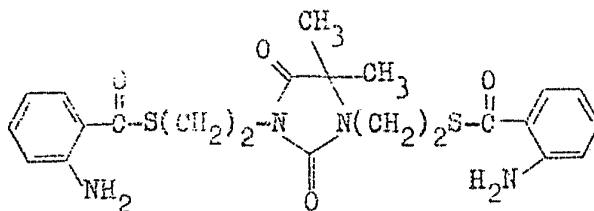
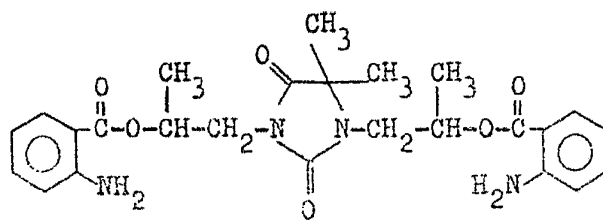
, (Ia)

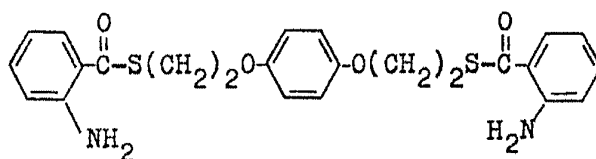
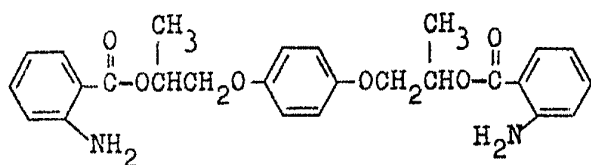
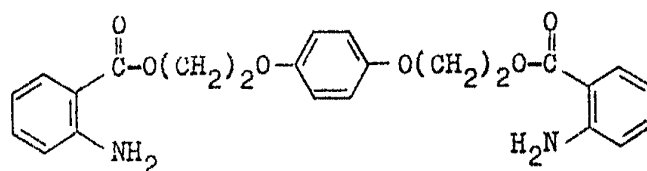
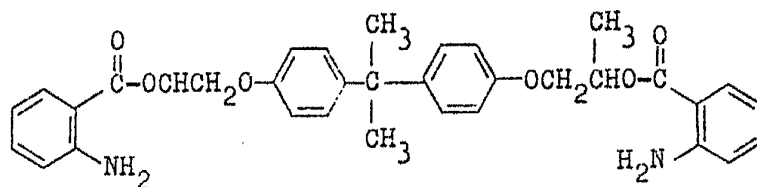


-T--O- en donde T significa un resto alquileo con hasta 5 átomos de C, particularmente el resto  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{---C---} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ .

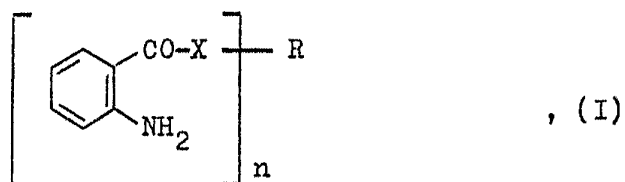
En detalle, además, los siguientes compuestos individuales han resultado ser componentes ventajosos para las materias plásticas: -----







Objeto de la invención es un procedimiento para fabricar los compuestos de la fórmula general I arriba mencionada - - - - -



en donde n está puesto por 2 ó 3, X por oxígeno o azufre y R representa un resto de la fórmula general II - - - - -

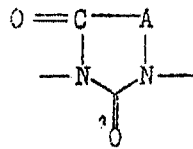


en donde m está puesto por 1 ó 2, Y está puesto por B cuando m está puesto por 1, Y está puesto, además, por un resto alquilo bivalente o trivalente con 1-5 átomos de C cuando m es 5. tá puesto por 2, B está puesto por alquilenos con 1-4 átomos de C, Z está puesto por fenilen-1,4-dioxi, bifenilen-4,4'-dioxi, substituido, en su caso, una o varias veces por Cl, NO<sub>2</sub> o alquilo, o por un resto heterocíclico de 5 a 7 grupos que presenta uno o varios átomos de N, S y/u O, substituido, 10. en su caso, por estos substituyentes, en el que puede estar anillado, en su caso, un núcleo de benceno, caracterizado porque un compuesto de la fórmula general - - - - -



en donde R, X y n tienen el significado arriba indicado, se 15. transforma con por lo menos dos equivalentes de anhídrido del ácido isatoico, preferentemente en la presencia de bases fuertes. - - - - -

Se emplea preferentemente un compuesto de la fórmula la general III, en la que Z está puesto por un resto de la fórmula general - - - - -



(IV)

en donde A es un resto metileno o etileno, substituido, en su caso, por hasta 4 restos de alquilo bajo, particularmente restos de metilo, y los demás substituyentes tienen el significado arriba indicado. - - - - -

5. También es preferente transformar según la invención un compuesto III según se ha indicado más arriba con anhídrido del ácido isatoico, en donde Z está puesto por un resto de la fórmula general IV, en la que A está puesto por el resto  $\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{R}_2 \end{array}$ , en donde R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> significan hidrógeno o metilo y los demás substituyentes tienen el significado arriba mencionado. - - - - -
- 10.

- Es favorable, además, fabricar un compuesto de la fórmula general I, en donde n = 2 ó 3, X está puesto por O o por S y R representa un resto de la fórmula general II, en la que m = 1 ó 2, Y está puesto por B cuando m está puesto por 1 y por un resto alquileo con 1-5 átomos de carbono o -CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>- cuando m está puesto por 2, B está puesto por un resto etileno o isopropileno y Z por un resto fenilendioxi o un heterociclo definido como arriba, caracterizado porque un
- 15.
20. compuesto de la fórmula general - - - - -

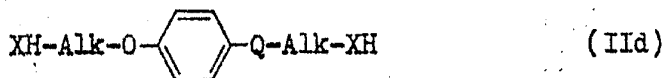




des favorables aquellos en los que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> están puestos por metilo. - - - - -

Para fabricar los compuestos Id mencionados ya más arriba, igualmente ventajosos a causa de sus propiedades, un alcohol de la fórmula general - - - - -

5.



en donde Alk, X y Q tienen el significado arriba indicado, se transforma con anhídrido del ácido isatoico. - - - - -

La transformación de los compuestos III se efectúa ventajosamente con por lo menos dos equivalentes o por lo me

10. nos tres equivalentes, respectivamente, del anhídrido del ácido isatoico, en la presencia de bases fuertes, como por ejemplo NaOH ó KOH, con calentamiento a temperaturas desde 30 hasta 150°C, preferentemente desde 45 a 130°C. La reac-

15. ción puede efectuarse en la presencia o en la ausencia de di solventes orgánicos inertes. La cantidad del catalizador em- pleado puede variar dentro de unos amplios márgenes, empleán dose preferentemente de 1-10 partes de peso de base por 100 partes en peso de anhídrido de ácido isatoico. Cuando ha con cluido el desarrollo de gas, la reacción ha terminado. El ca

20. talizador y el anhídrido excedente del ácido isatoico se se paran mediante filtrado después del adicionamiento, en su ca so, de disolvente inerte, y el producto final resultante se

obtiene puro directamente mediante cristalización o mediante tratamiento con ácido, extraer agitando con agua y cristalización subsiguiente. - - - - -

5. La invención se refiere, además, a la utilización de los compuestos arriba mencionados de la fórmula general o de los compuestos I fabricados según se ha indicado más arriba, para la fabricación de materias plásticas o como aditivo en la fabricación de materias plásticas, particularmente poliuretanos o poliureas según el procedimiento de poliadición de isocianato. Así, según la invención, se obtienen particularmente poliureas, las cuales están caracterizadas porque están fabricadas con el empleo de por lo menos uno de los compuestos I mencionados más arriba y un poliisocianato y la fabricación de estas materias plásticas. - - - - -

15. La fabricación de las materias plásticas mediante el empleo de los nuevos compuestos I o que se pueden obtener según la invención según el procedimiento de poliadición de isocianato, puede efectuarse mediante todos los métodos ya conocidos en la química de los poliuretanos. Esto significa que la transformación de los nuevos compuestos con poliisocianatos de cualquier clase puede efectuarse mediante el empleo conjunto de todos los aditivos conocidos en la química de los poliuretanos, como por ejemplo catalizadores, sustancias ignífugas, etc. - - - - -

20. Como poliisocianatos pueden emplearse en la fabri-

**POOR  
QUALITY**

cación de los poliaductos con utilización de los nuevos compuestos I que se han descrito más arriba todos los poliisocianatos potestativos conocidos en la química de los poliuretanos, como por ejemplo tetrametilendiisocianato, hexametilendiisocianato, 2,4-diisocianatotolueno, 2,6-diisocianatotolueno, mezclas que consisten de estos isómeros, 4,4'-diisocianatodifenilmetano y similares. - - - - -

5.

Según la invención, son preferentes, además, como poliisocianatos las soluciones de los llamados "poliisocianatos modificados", es decir, soluciones de poliisocianatos que presentan grupos de biuret en poliisocianatos exentos de grupos de biuret y/o soluciones de poliisocianatos que contienen por lo menos dos grupos NCO y por lo menos un agrupamiento N,N'-disustituido de éster del ácido alofánico en poliisocianatos exentos de grupos de éster del ácido alofánico y/o soluciones de productos de transformación de poliisocianatos y compuestos que contiene grupos hidroxilo bivalentes o polivalentes en poliisocianatos exentos de grupos de uretano y/o soluciones de poliisocianatos que contienen más de un grupo NCO y por lo menos un anillo del ácido isocianúrico en poliisocianatos exentos de grupos de isocianurato. - - - - -

10.

15.

20.

Las soluciones preferentes según la invención de los "poliisocianatos modificados" tienen por regla general un contenido del 1 al 85% en peso, preferentemente del 10 al 50% en peso, de "poliisocianato modificado". - - - - -

25.

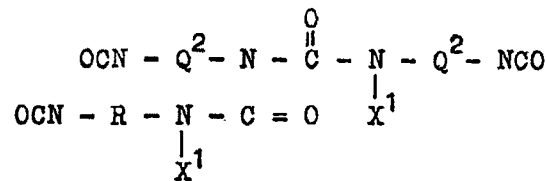
La fabricación de los alofanato-poliisocianatos puede efectuarse, por ejemplo, según la DE-OS 2 008 064. Para ello se utilizan preferentemente los diisocianatos como toluilen-2,4-diisocianato o mezclas del mismo con toluilen-2,6-diisocianato. - - - - -

5.

Como poliisocianatos modificados utilizables según la invención también pueden utilizarse soluciones de poliisocianatos que presentan grupos de biuret en poliisocianatos exentos de grupos de biuret. - - - - -

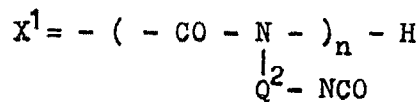
10.

Son preferentes, según la invención, las soluciones del 1 al 85% en peso de poliisocianatos que presentan grupos biuret de la fórmula general - - - - -



15.

en la que Q<sup>2</sup> significa un resto alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, un resto cicloalquilo de C<sub>5</sub> a C<sub>10</sub>, un resto aralquilo de C<sub>7</sub> a C<sub>12</sub> o un resto arilo de C<sub>6</sub> a C<sub>10</sub> y X<sup>1</sup> = hidrógeno o el agrupamiento



en la que Q<sup>2</sup> presenta el significado ya indicado y n representan

ta un número entero de 0-5, en poliisocianatos exentos de grupos de biuret, importando la parte de biuret poliisocianatos con más de tres grupos de isocianato por lo menos un 20% en peso en relación con la cantidad total de biuret poliisocianatos. - - - - -

5.

La fabricación de poliisocianatos que presentan grupos de biuret puede efectuarse, por ejemplo, según la instrucción de la GB-P 889 050 o según la DE-P 1 101 394. Los poliisocianatos preferentes según la invención son soluciones de poliisocianatos que presentan grupos de biuret, los cuales han sido fabricados con agua o ácido fórmico mediante la transformación de 2,4- y/o 2,6-toluidiisocianato, 4,4'-difenilmetildiisocianato y/o sus isómeros o una mezcla de poliisocianato obtenida mediante condensación de anilina-formaldehído y fosgenización subsiguiente, en poliisocianatos exentos de biuret. Los poliisocianatos que se pueden emplear según la invención contienen preferentemente un 0,03-5% en peso, preferentemente un 0,1-2% en peso, de emulgantes químicamente ligados. - - - - -

10.

15.

20.

Estos emulgantes poseen ventajosamente agrupamientos -OH, amino, amido, -COOH, SH o uretano y se incorporan en el poliisocianato mediante reacción con los grupos de isocianato según se indica en la instrucción de la DE-OS 1 963 189. - - - - -

25.

Como material inicial pueden emplearse, además, se

gún la invención, como componentes de isocianato, aquellos poliisocianatos que se caracterizan por un contenido de grupos de uretano y presentan, en su caso, un grado de ramificación más elevado que los isocianatos difuncionales puros. Es

5. tos isocianatos tienen frecuentemente un contenido de isocianatos que contienen grupos de uretano del 10-70%, preferentemente del 20-50%, disueltos en poliisocianatos exentos de grupos de uretano. - - - - -

10. Como poliisocianatos modificados también pueden emplearse soluciones de poliisocianatos que contienen por lo menos un anillo de ácido isocianúrico en poliisocianatos líquidos exentos de grupos de isocianurato. Estos poliisocianatos que presentan grupos de isocianurato, así como procedimientos para su fabricación, se mencionan por ejemplo en las
15. DE-P 951 168, 113 869, 112 285, 1 022 789, 123 729, así como en las GB-P 89 809, 821 158, 827 120, 856 372, 927 173, 920 080, 952 931, US-P 3 154 522, 2 801 244, FR-P 1 510 342 y también en la BE-P 718 994. Como poliisocianatos que presentan por lo menos un anillo de ácido isocianúrico se emplean preferentemente toluilen-2,4- y/o -2,6-diisocianatos
20. polímeros, mezclados, en su caso, con 4,4'-difenilmetan-diisocianato o sus isómeros. - - - - -

Estos isocianatos a emplear según la invención se obtienen porque el poliisocianato que presenta grupos de iso

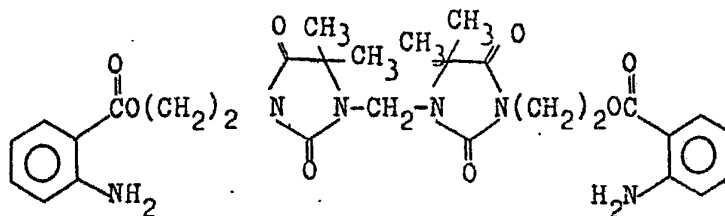
cianurato se disuelve por regla general en cantidades del 1-85% en peso, en relación con el peso de las soluciones resultantes de poliisocianato, en los poliisocianatos líquidos exentos de grupos de isocianurato. - - - - -

5. Como poliisocianatos exentos de grupos de uretano o de grupos de alofanato o de grupos de isocianurato o de grupos de biuret, se pueden emplear isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o aralifáticos, tal como están descritos, por ejemplo, en Liebigs Annalen des Chemie, Tomo 562 (1949), página 755 y siguientes. Preferentemente se emplean toluilendiisocianatos o las mezclas de sus isómeros o mezclas no destiladas de isómeros de esta clase, difenilmetan-4,4'-, -2,4'-diisocianato o materia bruta no destilada, naftalin-1,5-diisocianato, trifenilmetan-4,4',4"-trilisocianato, isofocon-diisocianato, polifosfonilpolimetileno poliisocianatos obtenidos mediante condensación de anilina y/o anilinas alquilsubstituidas con formaldehído y subsiguiente fosgenización, isocianatos que presentan aductos de carbodiimida-isocianato, tal como se obtienen, por ejemplo, según la
15. DE-P 1 092 007. - - - - -
- 20.

Los poliaductos fabricados mediante la utilización de los nuevos compuestos preparados según la invención se distinguen en comparación con poliuretanos estructurados de manera correspondiente, tal como se ha mencionado ya al principio, por una serie de notables ventajas. - - - - -

25.

Ejemplo 1:



5. Una solución de 35,6 g de metilen-bis- $\beta$ -(2-hidroxi-etil)-5,5-dimetil-hidantoina en 200 ml de dioxano se mezcló con 1 g de hidróxido potásico pulverizado y 35,9 g de anhídrido del ácido isatoico, se calentó durante 4 horas a 80°C y 1 hora a 100°C, el dioxano se separó por evaporación bajo vacío y el residuo se disolvió en tolueno. La parte insoluble se separó mediante filtraje, el filtrado se concentró bajo vacío y el residuo se cristalizó de etanol-agua. Se obtuvieron 56,4 g (95% de la teoría) de cristales blancos con un punto de fusión de 140°C. - - - - -

Cromatografía de capas delgadas

15. sobre gel de sílice: RF (tolueno-acetona 3:1) = 0,48 IR (KBR): 2,85 y 2,95 (NH<sub>2</sub>); 3,38 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 5,63 (N-CO-N); 5,85  $\beta$ -N-CO-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- $\beta$ ; 5,95 (éster); 6,18; 6,29; 6,39 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 6,91; 8,05, 13,1; 13,29 y 14,20  $\mu$ m. - - - - -

NMR (60 MHz, COCl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 1,42 (s, 4xCH<sub>3</sub>), 3,7-4,62 (A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>, 2 x (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>- $\beta$ ); 5,02 (s, N-CH<sub>2</sub>-N); 5,57 (br.s, 2xNH<sub>2</sub>); 6,40-7,88

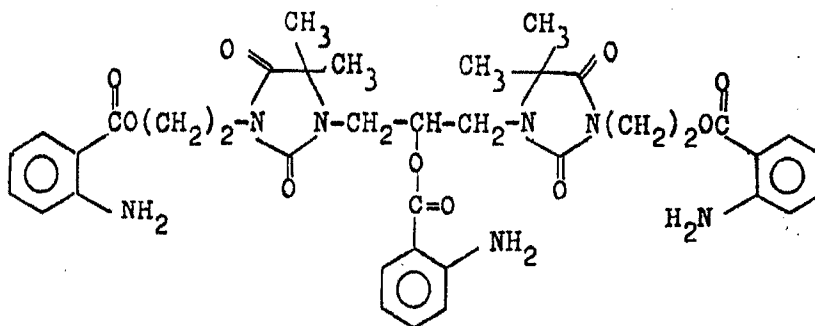
(m, 2xC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) ppm. -----

Análisis:

	C:	H:	N:	O:
Calculado:	58,6%	5,72%	14,14%	21,54%
Encontrado:	58,4%	5,7 %	14,0 %	21,6 %

5.

Ejemplo 2:



10.

Una solución de 40,04 g de 1,3-di[3-(2-hidroxietil)-5,5-dimetil-hidantoinilo]-2-hidroxiopropano en 200 ml de dioxano se mezcló con 1 g de hidróxido potásico pulverizado y 53,85 g de anhídrido del ácido isatoico, y se calentó durante 7 horas a 80°C y durante 1 hora a 100°C. -----

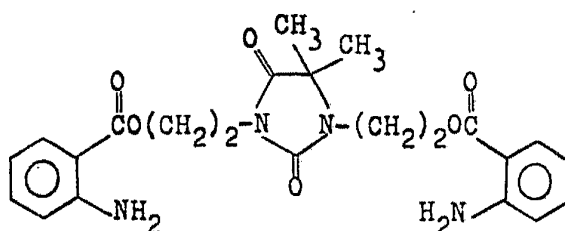
15.

A continuación se concentró por evaporación bajo vacío, el residuo se disolvió en tolueno y la parte insoluble se separó mediante filtraje. El filtrado se concentró por evaporación bajo vacío, el residuo se introdujo en una columna de gel de sílice y el producto se eluyó con tolueno-éster etílico del ácido acético en una proporción de 7 : 3. Se ob

tuvieron 46,2 g (61% de la teoría) con un punto de fusión de F = 138°C. Cromatografía de capas delgadas sobre placas de gel de sílice: - - - - -

Rf (tolueno-acetona 3:1) = 0,27 - - - - -

5. Ejemplo 3:



Una solución de 216 g de 1,3-di-(2-hidroxietil)-5,5-dimetil-hidantoina en 350 ml de dioxano se mezcló con 20 g de hidróxido potásico pulverizado y 358 g de anhídrido del ácido isatoico y se calentó durante 8 horas a 100°C. Después del enfriamiento se adicionaron 300 ml de tolueno, el precipitado se separó mediante filtraje y el filtrado se concentró por evaporación bajo vacío. El residuo se cristalizó de etanol-agua. Se obtuvieron 443,5 g (96% de la teoría) de cristales blancos que se funden a 107°C. - - - - -

15. Cromatografía de capas delgadas sobre placas de gel de sílice:

Rf (tolueno-acetona 3:1) = 0,4 Rf (CHCl<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>/H 10:1) = 0,52  
IR (Nujol): 2,86 y 2,96 (NH<sub>2</sub>); 5,68 (N-CO-N); 5,89 (N-CO-C

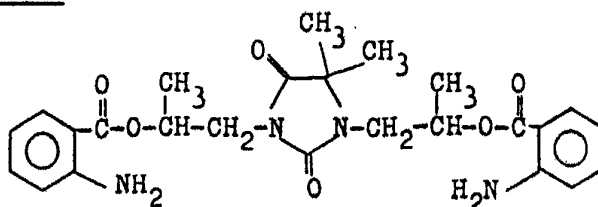
(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 5,90 (éster); 6,20; 6,30; 6,40 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 6,90; 7,75;  
8,05; 12,98; 13,30; 14,20 μm. - - - - -

NMR (60 MHz, COCl<sub>2</sub>); δ=1,37 (s, 2xCH<sub>3</sub>); 3,4-4,13 (m, 2xNCH<sub>2</sub>);  
4,43 (m, 2xOCH<sub>2</sub>); 5,71 (br. s, 2xNH<sub>2</sub>); 6,33 - 8,0 (m, 2x  
5. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) ppm. - - - - -

Análisis:

	C:	H:	N:
Calculado:	60,78%	5,76%	12,33%
Encontrado:	60,97%	5,79%	12,20%

Ejemplo 4:



10. A una solución de 24,4 g de 1,3-di-(2-hidroxi-2-metiletil)-5,5-dimetil-hidantoina en 100 ml de dioxano se mezcló con 0,5 g de hidróxido potásico pulverizado y 48,9 g de anhídrido del ácido isatoico y se calentó bajo agitación durante 6 horas a 90°C y durante 3 horas a 100°C. El precipitado fue separado mediante filtraje, el filtrado fue concentrado por evaporación bajo vacío, el residuo se introdujo en una columna de gel de sílice y el producto se eluyó con tolueno-éster del ácido acético en una proporción de 8:2. Después de la cristalización de etanol-agua se obtuvo
- 15.

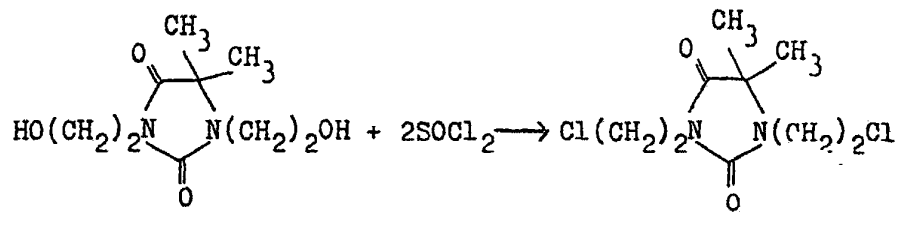
ron 34,3 g (71,2% de la teoría) de cristales blancos que se funden a 115°C. -----

Cromatografía de capas delgadas sobre placas de gel de sílice:

5. Rf (tolueno-acetona 3:1) = 0,79

Ejemplo 5:

a) Fabricación del compuesto de partida etapa 1: -----



10. 21,6 g (0,1 mol) de 1,3-di-(2-hidroxietil)-5,5-di metil-hidantoina se disuelven en 100 ml de tolueno, se adicionan 29,74 g (0,25 mol) de tionilcloruro y se calienta durante 4 horas con reflujo. La mezcla de reacción se concentra por evaporación y el residuo se cristaliza de etanol-agua. -----

15. Se obtienen 23,4 g (92,5% de la teoría) de cristales blancos que se funden a 59°C. -----

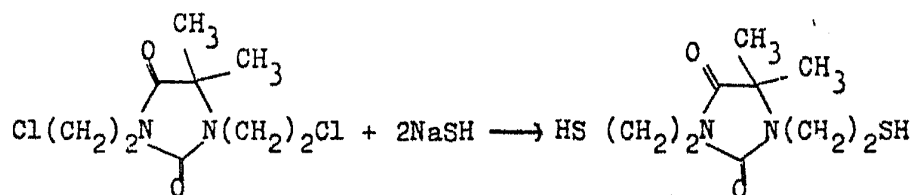
Rf (tolueno-acetona 3:1) = 0,63 NMR (60 MHz, COCl<sub>2</sub>): = 1,43 (s, 2xCH<sub>3</sub>), 3,34-4,0 (2qu., 2xCH<sub>2</sub> 2)ppm. -----

IR (KBr): 3,39 (c-H); 5,65 (c=O); 5,85 (c=O); 6,90 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>);  
7,55; 7,95; 8,92; 10,50 y 13,10. - - - - -

Análisis:

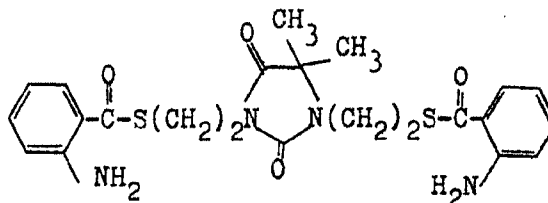
	C:	H:	N:	Cl:
Calculado:	42,71%	5,58%	11,07%	28,01%
5. Encontrado:	43,03%	5,57%	11,07%	27,85%

b) Etapa 2: - - - - -



10. 25,3 g (0,1 mol) de 1,3-di-(2-cloroetil)-5,5-dimetilhidantoina se disuelven en 100 ml de etanol, se añaden 15 g de hidrogenosulfuro sódico y se calienta durante 5 horas con reflujo. A continuación se concentra por evaporación la mezcla de reacción, el residuo se absorbe en metilencloruro, se lava tres veces con agua, se seca con sulfato sódico, se concentra por evaporación y se cristaliza de metilencloruro-éter de petróleo. Rendimiento 21,5 g (86,7% de la teoría).  
15. - - - - -

c) Fabricación del compuesto según la invención: - - - - -



24,8 g (0,1 mol) de 1,3-di(2-mercaptoetil)-5,5-di  
metil-hidantoina se disuelven en 50 ml de dioxano, se adi-  
cionan 2 g de hidróxido potásico pulverizado y 35,9 g (0,22  
mol) de anhídrido del ácido isatoico y se calienta con agi-  
tación durante 8 horas a 90°C. La elaboración se lleva a ca-  
bo tal como se ha descrito en el ejemplo 1. - - - - -

Rendimiento 46,7 g (96,1% de la teoría). - - - - -

Ejemplo 6

Una solución de 22,2 g de 1,3-di-(2-hidroxietil)-  
bencimidazol-2-ona en 500 ml de dioxano se mezclaron con 0,5  
g de hidróxido potásico pulverizado y 48,9 g de anhídrido  
del ácido isatoico y se calentó durante 2 horas bajo agita-  
ción a 70°C. El precipitado fue separado mediante filtraje  
y se lavó con metilencloruro. Se obtuvieron 40,9 g (89% de  
la teoría) de cristales blancos con un punto de fusión de  
215°C. - - - - -

Cromatografía de capas delgadas sobre placas de gel de sílice:

Rf (tolueno-acetona 3:1) = 0,39 - - - - -

20. Ejemplo 7:

63,2 g de 2,2 - di - /4 - ( - hidroxietoxi) - fe-

5. nil7- propano se fundieron, se adicionaron 71,8 g de anhídri-  
do del ácido isatoico y 3 g de hidróxido potásico en polvo y  
esta mezcla se calentó durante 4 horas a 110°C. A continua-  
ción se mezcló la mezcla de reacción con 50 ml de tolueno, se  
separó la parte insoluble mediante filtraje y el filtrado se  
mezcló lentamente bajo agitación con 100 ml de éter de petró-  
leo. El precipitado así obtenido se separó mediante filtraje  
y se cristalizó de acetona-etanol-agua. Los cristales blan-  
cos obtenidos de esta manera se funden a 125°C. - - - - -

10. Cromatografía de capas delgadas sobre placas de gel de sílice:

Rf (tolueno-acetona 3:1) = 0,51 - - - - -

IR (KBr): 2,85 y 2,95 (NH<sub>2</sub>); 3,38 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) 15,92 (éster); 6,2;  
6,3; 6,63; 6,72; 6,90; 7,77; 8,42 y 12,0 μ. - - - - -

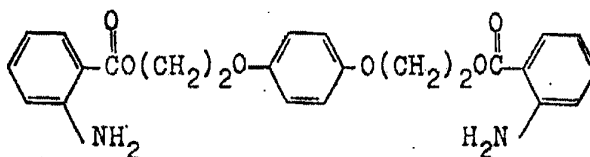
15. NMR (COCl<sub>2</sub>, 60 MHz): δ = 1,67 (s, 2xCH<sub>3</sub>); 4,07-4,82 (m, 2x  
(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-7; 5,55 (br.s, 2x NH<sub>2</sub>); 6,35 - 8,0 (m, 4xC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) ppm. -

Análisis:

Calculado: C: 71,46%	H: 6,18%	N: 5,05%	O: 17,31%
Encontrado: 71,5 %	6,2 %	5,3 %	17,2 %



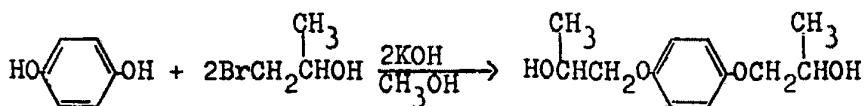
Ejemplo 8



5. 67 g (0,5 mol) de 1,4-di-(2-hidroxietoxi)-benceno se ponen en suspensión en 300 ml de dioxano, se adicionan 5 g de hidróxido potásico pulverizado y 179,5 g (1,1 mol) de anhídrido del ácido isatoico y se calientan durante 10 horas bajo agitación a 90°C. La mezcla de reacción se concentra por evaporación, el residuo se trata con 300 ml de metilencloruro y la parte insoluble se separa mediante filtraje. El filtrado se lava tres veces con un pH 9 y dos veces con un pH 7, se seca con sulfato sódico y se concentra por evaporación.
10. El residuo se cristaliza de benceno. Se obtienen cristales de color amarillo claro que se funden a 125°C. - - - - -

Ejemplo 9:

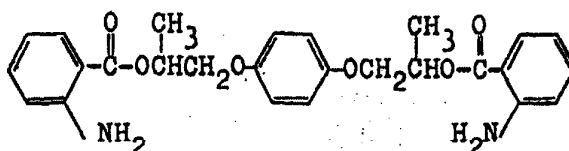
a): Fabricación del compuesto de partida



15. Una solución de 11,0 g (0,1 mol) de hidroquinona en 100 ml de metanol se mezcla con 11,2 g (0,2 mol) de hidróxido potásico pulverizado, se agita durante 30 minutos a la temperatura ambiente interior y a continuación se mezcla con

una solución de 41,7 g (0,3 mol) de 1-bromo-2-propanol en 100 ml de metanol, se deja reposar durante 2 horas a la temperatura ambiente interior y se calienta durante 2 horas con reflujo. La solución se concentra por evaporación, el residuo se lava tres veces con agua con un pH 9 y tres veces con un pH 7, se seca con sulfato sódico y se concentra por evaporación bajo vacío. El residuo se cristaliza de etanol-agua. Se obtienen 16,95 g (75% de la teoría) de cristales blancos. -----

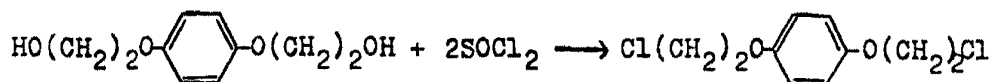
10. b): Fabricación del compuesto deseado -----



Una solución de 22,6 g (0,1 mol) de 1,4-di-(2-hidroxi-propiloxi)-benceno en 50 ml de dioxano se mezcla con 2 g de hidróxido potásico pulverizado y 35,9 g (0,22 mol) de anhídrido del ácido isatoico y se calienta durante 10 horas a 90°C. La ulterior elaboración se efectúa tal como se ha descrito en el ejemplo 8. Se obtienen 41,3 g (89% de la teoría) de cristales blancos. -----

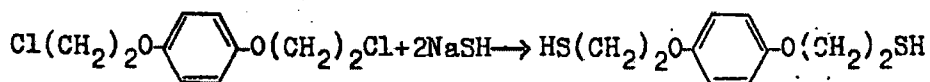
Ejemplo 10:

a) Fabricación del compuesto de partida, etapa 1: -----



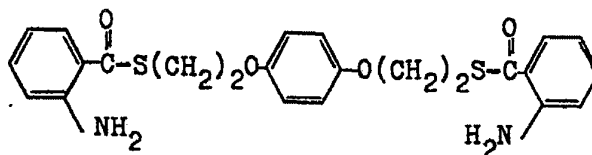
19,8 g (0,1 mol) de 1,4-di-(2-hidroxietoxi)-benceno se disuelven en 100 ml de tolueno, se adicionan 35,67 g (0,3 mol) de tionilcloruro, se calientan durante 4 horas con reflujo, y se cristalizan de etanol-agua. Rendimiento 21,3 g (90,7% de la teoría). -----

b) Etapa 2: -----



23,49 g (0,1 mol) de 1,4-di-(2-cloroetoxi)-benceno se disuelven en 100 ml de etanol, se adicionan 16,8 g (0,3 mol) de hidrogensulfuro sódico y se calientan durante 5 horas con reflujo. La mezcla de reacción se concentra por evaporación, el residuo se disuelve en metilencloruro, se lava tres veces con agua, se seca con sulfato sódico, se concentra por evaporación y se cristaliza de metilencloruro-éter de petróleo. Se obtienen 19,8 (86,1% de la teoría) de cristales blancos. -----

c) Fabricación del compuesto según la invención -----

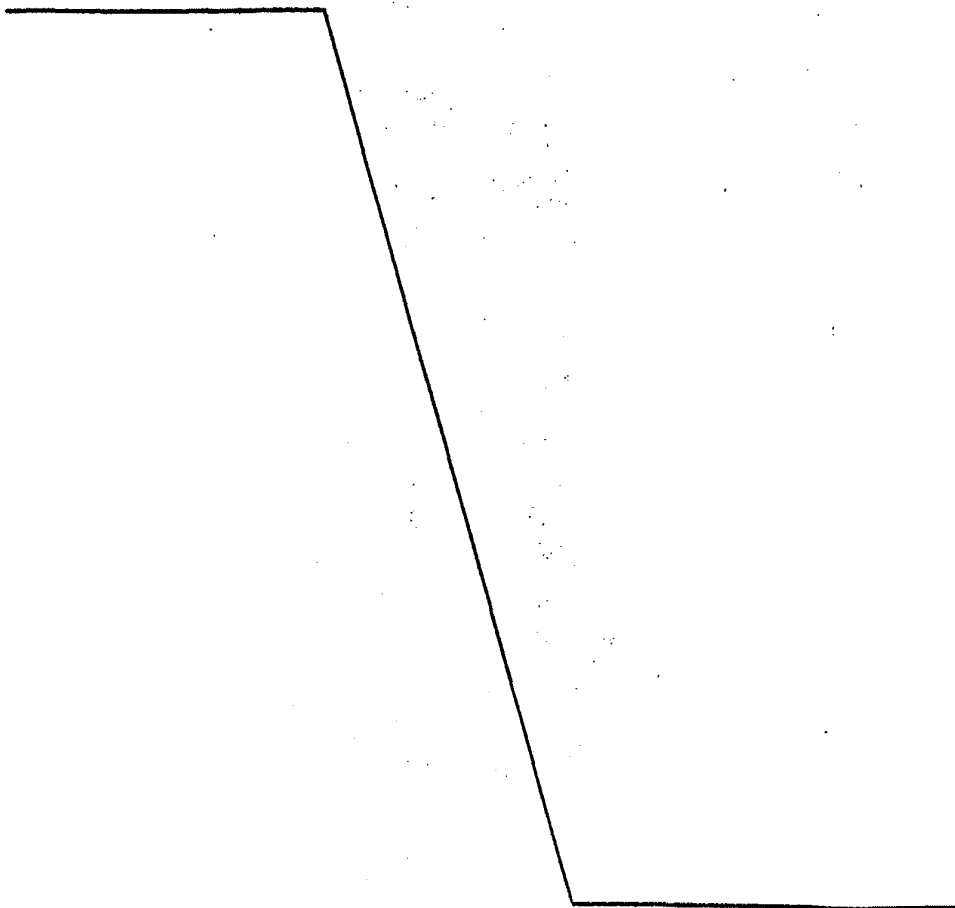


23,0 g (0,1 mol) de 1,4-di-(2-mercaptoetoxi)-benceno se disuelven en 50 ml de dioxano, se adiciona 1 g de hi-

dróxido potásico pulverizado y 35,9 g (0,22 mol) de anhídri-  
do del ácido isatoico y se calientan durante 8 horas a 90°C  
con reflujo. La ulterior elaboración se lleva a cabo tal co  
mo se ha descrito en el ejemplo 8. Rendimiento 44,7 g (95,5%  
de la teoría). -----

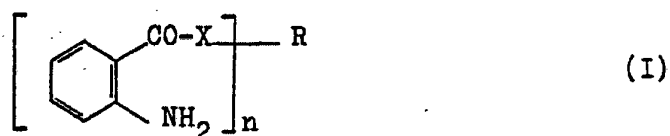
5.

A los efectos consiguientes se declaran de novedad  
y propiedad para España, sus territorios y plazas de sobera-  
nía, las reivindicaciones que siguen. -----



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para fabricar derivados de ácidos isatoicos y similares y, más particularmente, para fabricar nuevos compuestos de la fórmula general I - - - - -



5. en donde n está puesto por 2 ó 3, X por oxígeno o azufre y R representa un resto de la fórmula general II - - - - -



10. en donde m está puesto por 1 ó 2, Y está puesto por B cuando m está puesto por 1, Y está puesto, además, por un resto alquilo bivalente o trivalente con 1 - 5 átomos de C cuando m está puesto por 2, B está puesto por alquilenos con 1 - 4 átomos de C, Z está puesto por fenilen-1,4-dioxi, bifenilen-4,4'-dioxi substituído, en su caso, una o varias veces por Cl, NO<sub>2</sub> o alquilo, o por un resto heterocíclico de 5 a 7 grupos que presenta uno o varios átomos de N, S y/u O, substituído, 15. en su caso, por estos substituyentes, en el que puede estar anillado, en su caso, un núcleo de benceno, caracterizado porque un compuesto de la fórmula general - - - - -



en donde R, X y n tienen el significado arriba indicado, se transforma con por lo menos dos equivalentes de anhídrido del ácido isatoico, preferentemente en la presencia de bases fuertes. - - - - -

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, para fabricar compuestos de la fórmula general I, caracterizado porque un compuesto de la fórmula general III, en la que Z está puesto por un resto de la fórmula general - - - - -



10. en donde A es un resto metileno o etileno, substituído, en su caso, por hasta 4 restos de alquilo bajo, particularmente restos de metilo, y los demás substituyentes tienen el significado mencionado en la reivindicación 1, se transforma con anhídrido del ácido isatoico. - - - - -

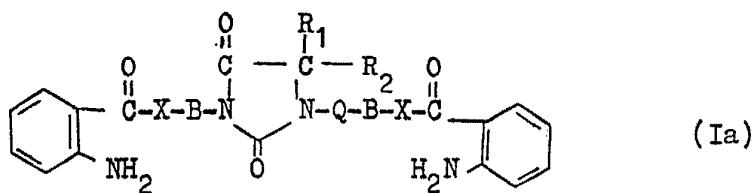
15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque un compuesto de la fórmula general III, en donde Z está puesto por un resto de la fórmula general IV mencionada en la reivindicación 2 y en la que A está puesto por el resto  $\begin{array}{c} R_1 \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ R_2 \end{array}$ , en donde R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> significan hidrógeno o metilo y los demás substituyentes tienen los significados mencionados en la reivindicación 1, se transforma con anhídrido del
20. ácido isatoico. - - - - -

- 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, para fabricar compuestos de la fórmula general I, en donde  $n = 2$  ó  $3$ , X está puesto por O o por S y R representa un resto de la fórmula general II, en la que  $m = 1$  ó  $2$ , Y está puesto por B cuando m está puesto por 1 y por un resto alquileo con 1 - 5 átomos de carbono o  $-\text{CH}_2\overset{|}{\text{C}}\text{HCH}_2-$  cuando m está puesto por 2, B está puesto por un resto etileno o isopropileno y Z por un resto fenilendioxi o un heterociclo definido como en la reivindicación 1, caracterizado porque un compuesto de la fórmula general -----
5. -----
10. -----



en donde R, X y n tienen el significado arriba indicado, se transforma con por lo menos dos equivalentes de anhídrido del ácido isatoico, preferentemente en la presencia de bases fuertes. -----

15. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque, para fabricar compuestos de la fórmula general -----

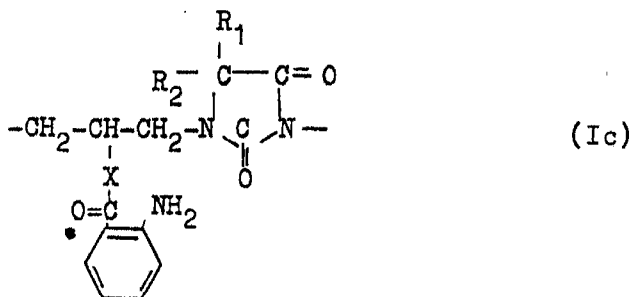


en donde X significa oxígeno o azufre, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> de manera independiente entre sí alquilo bajo, particularmente metilo, o hidrógeno, B significa alquileno con hasta 4 átomos de C, particularmente los restos -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- o -CH<sup>CH<sub>3</sub></sup>-CH<sub>2</sub>, y Q un enlace sencillo, un resto de la fórmula general -----

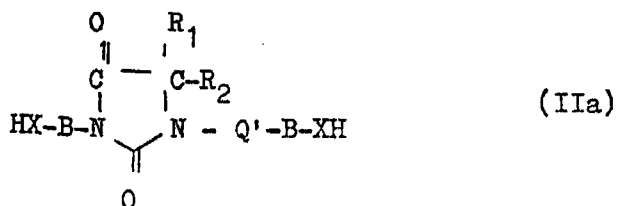
5.



o de la fórmula general -----



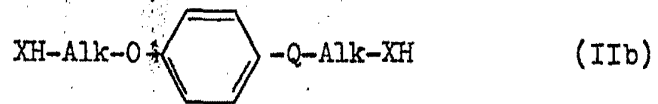
en las cuales X tiene el significado de oxígeno o azufre y R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> tiene cada uno de ellos el significado arriba mencionado, un diel de la fórmula general -----



10. en donde R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, X y B tienen el significado arriba mencionado y Q' está puesto por un elnace sencillo o por un resto de la



de la fórmula general. -----



en donde Alk, X y Q tienen el significado arriba indicado, se transforma con anhídrido del ácido isatoico. -----

- 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la transformación de los compuestos III con por lo menos dos equivalentes de anhídrido del ácido isatoico se efectúa preferentemente en la presencia de bases, a temperaturas de 30 - 150°C, preferentemente de 45 - 130°C, en la presencia, en su caso, de un disolvente orgánico inerte. -----
- 10.

9.- "PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR DERIVADOS DE ACIDOS ISATOICOS Y SIMILARES". -----

- Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de treinta y seis hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.
- 15.

MADRID, 10 ABR. 1979  
P.A. M. CURELL SUÑOL

*Curell*

mgj.