(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 518 118**

(51) Int. CI.:

C07D 495/14 (2006.01)
C07D 207/456 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.05.2011 E 11719280 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.08.2014 EP 2571887**

(54) Título: **Procedimiento para preparar ditiína-tetracarboxi-diimidas**

(30) Prioridad:

26.05.2010 US 348355 P
21.05.2010 EP 10163519

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.11.2014

(73) Titular/es:

BAYER CROPSCIENCE AG (100.0%)
Alfred-Nobel-Strasse 50
40789 Mon, DE

(72) Inventor/es:

HIMMLER, THOMAS y
KAUSSMANN, MARTIN

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

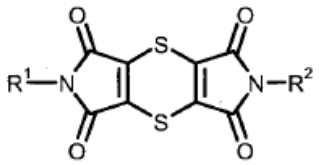
DESCRIPCIÓN

Procedimiento para preparar ditiína–tetracarboxi–diimidas

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para preparar ditiína–tetracarboxi–diimidas.

Las ditiína–tetracarboxi–diimidas como tales ya se conocen. También se sabe que estas ditiína–tetracarboxi–diimidas pueden usarse como antihelmínticos frente a parásitos internos de animales, de manera más particular nemátodos, y tienen actividad insecticida (véase el documento US 3.364.229). Se sabe, además, que ciertas ditiína–tetracarboxi–diimidas poseen actividad antibacteriana y tienen una cierta actividad frente a la micosis humana (véase el documento Il Farmaco 2005, 60, 944–947). También se sabe que las ditiína–tetracarboxi–diimidas pueden usarse como fungicidas frente a hongos fitopatogénicos en la protección de plantas (véase el documento WO 2010/043319). Se sabe, además, que las ditiína–tetracarboxi–diimidas pueden usarse como pigmentos en fotorreceptores electrofotográficos o como colorantes en pinturas y polímeros (véase el documento JP–A 10–251265, PL–B 143804).

Ditiína–tetracarboximidas de la fórmula (I)

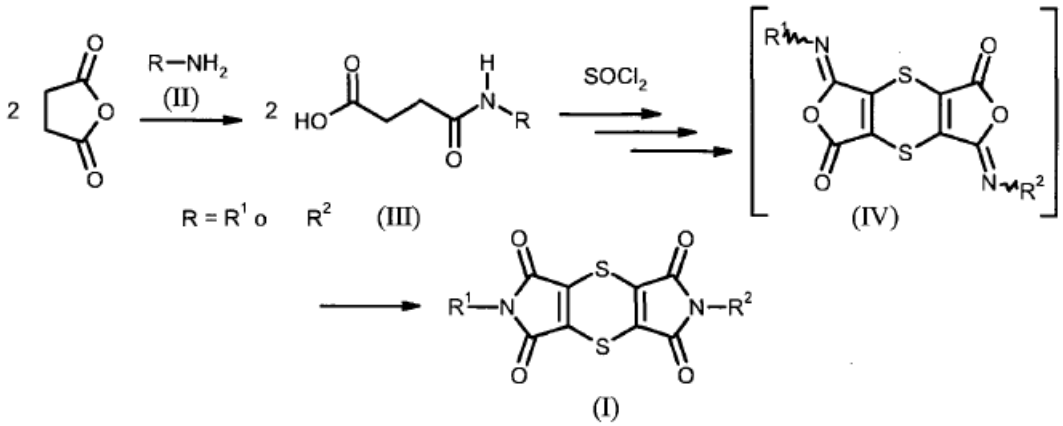


(I)

en la que

R^1 y R^2 son iguales o diferentes y representan hidrógeno, representan alquilo C_1–C_8 dado el caso sustituido una o varias veces con halógeno, $–OR^3$, $–COR^4$, cicloalquilo C_3–C_7 dado el caso sustituido una o varias veces con halógeno, alquilo C_1–C_4 o haloalquilo C_1–C_4, arilo o aril–(alquilo C_1–C_4), en cada caso dado el caso sustituido una o varias veces con halógeno, alquilo C_1–C_4, haloalquilo C_1–C_4, $–COR^4$ o sulfonilamino,
R^3 representa hidrógeno, alquilo C_1–C_4, alquilcarbonilo C_1–C_4 o representa arilo dado el caso sustituido una o varias veces con halógeno, alquilo C_1–C_4 o haloalquilo C_1–C_4,
R^4 representa hidroxilo, alquilo C_1–C_4 o alcoxilo C_1–C_4,
pueden prepararse de diversas maneras conocidas.

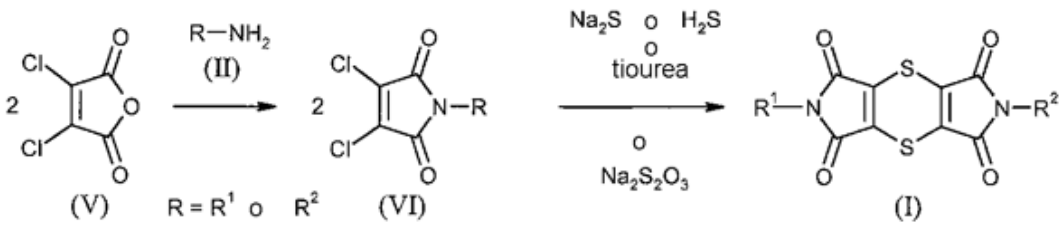
Por ejemplo, en un procedimiento conocido (véase el documento Synthetic Communications 2006, 36, 3591–3597), en una primera fase, anhídrido de ácido succínico se hace reaccionar con una amina de la fórmula (II), dado el caso en presencia de un diluyente. Posteriormente, las monoamidas de ácido succínico resultantes de la fórmula (III) se hacen reaccionar a continuación con un gran exceso de cloruro de tionilo en presencia de dioxano como diluyente a temperatura ambiente, para dar, finalmente, en una secuencia de numerosas etapas de reacción, las ditiína–tetracarboxi–diimidas de la fórmula (I). Las ditiína–tetracarboxi–diimidas se aíslan de forma opcional directamente de la mezcla de reacción o por filtración seguido de la adición de agua. Dependiendo de las condiciones de reacción (diluyentes) y de la naturaleza de los restos R, en ciertas circunstancias es posible aislar las ditiína–diisoimidas de la fórmula (IV) antes de que éstas se conviertan en las ditiína–tetracarboxi–diimidas de la fórmula (I):



Las desventajas del presente procedimiento son el largo tiempo de reacción y también el resultado en el que o bien los rendimientos que se obtienen no superan en general aproximadamente un 30–40 % del teórico o bien las purezas de los productos aislados son inadecuadas. Una desventaja adicional, en el caso del tratamiento acuoso de la mezcla de reacción, es que ésta implica la destrucción de grandes cantidades de cloruro de tionilo; los gases

formados (SO_2 y HCl) han de desecharse. De forma análoga, una desventaja es el hecho de que, desde la experiencia, el producto no se obtiene en una porción. En su lugar, con frecuencia es el caso que, seguido del aislamiento inicial del producto por filtración, precipita producto adicional a partir del filtrado después de un reposo prolongado (durante una noche, por ejemplo), y debe aislarse de nuevo por filtración. De manera ocasional, esta operación debe llevarse a cabo una vez más. Este modo de trabajo es muy laborioso y consume mucho tiempo.

En otro procedimiento conocido (véase el documento US 3.364.229; Chem. Ber. 1967, 100, 1559–70), en una primera fase, anhídrido de ácido dicloromaleico de la fórmula (V) se hace reaccionar con una amina de la fórmula (II), de forma opcional en presencia de un diluyente. Posteriormente, las imidas del ácido dicloromaleico resultantes de la fórmula (VI) se hacen reaccionar a continuación con un compuesto donador de azufre (por ejemplo hidrogenosulfuro, tiourea o tiosulfato de sodio):

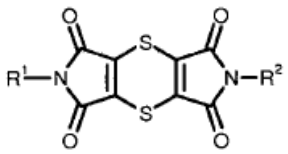


Este procedimiento presenta las desventajas de que, por ejemplo, un funcionamiento con el sumamente tóxico hidrogenosulfuro gaseoso es, desde un punto de vista técnico, muy difícil, costoso. Cuando se usa tiourea, se obtienen unos productos secundarios no deseados junto con el producto objetivo, que son muy difíciles de retirar y que empeoran de los rendimientos obtenibles. Si se usa tiosulfato de sodio, el rendimiento que se describe es insuficiente para un proceso industrial. Unas consideraciones similares pueden aplicarse con respecto a la forma de realización de la reacción que se describe en el documento US 3.364.229, con sulfuro de sodio (véase el ejemplo Xb en el mismo).

La preparación de ditiína–tetracarboxi–diimidas especiales de la fórmula (I) por reacción de la correspondiente imida del ácido dicloromaleico de la fórmula (VI) con sulfuro de sodio también se conoce, además, a partir del documento Revue Roumaine de Chimie 2005, 50, 601–607. También en el presente caso, no obstante, los rendimientos son insuficientes.

Por consiguiente, se sigue necesitando un procedimiento de preparación simple y económico técnicamente para ditiína–tetracarboxi–diimidas de la fórmula (I).

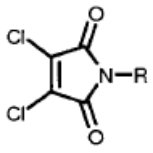
Se ha encontrado ahora un nuevo procedimiento para preparar ditiína–tetracarboxi–diimidas de la fórmula general (I)



(I)

en la que R^1 y R^2 tienen los significados que se han indicado anteriormente,
caracterizado porque

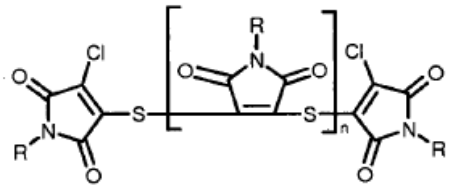
(A) imidas del ácido dicloromaleico de la fórmula (VI)



(VI)

en la que R representa R^1 o R^2,
se hacen reaccionar con un sulfuro inorgánico o hidrogenosulfuro en un disolvente o una mezcla de disolventes en una relación molar de entre 0,2 y 0,95 moles de sulfuro o hidrogenosulfuro por mol de imida del ácido dicloromaleico de la fórmula (VI), y

(B) el producto de reacción, que se compone de una mezcla de compuestos de la fórmula (I) y compuestos poliméricos de la fórmula general (VII)



(VII)

en la que

R representa independientemente entre sí R^1 o R^2,
n representa un número entero entre 1 y 50,
se calienta en un diluyente.

Las imidas del ácido dicloromaleico que se usan como materiales de partida cuando se lleva a cabo el procedimiento (A) de acuerdo con la invención se definen en general por la fórmula (VI). R representa los significados de R^1 o R^2.

R^1 y R^2 son preferentemente iguales o diferentes y preferentemente representan hidrógeno, representan alquilo–C_1–C_6 dado el caso sustituido una o varias veces con flúor, cloro, bromo, –OR^3, –COR^4, cicloalquilo–C_3–C_7 dado el caso sustituido una o varias veces con cloro, metilo o trifluorometilo, representan fenilo o fenil–(alquilo–C_1–C_4), en cada caso dado el caso sustituidos una o varias veces con flúor, cloro, bromo, metilo, trifluorometilo, –COR^4, sulfonilamino.

R^1 y R^2 son también preferentemente iguales o diferentes y preferentemente representan hidrógeno, representan alquilo–C_1–C_6 dado el caso sustituido una o varias veces con flúor, cloro, bromo, –OR^3, cicloalquilo–C_3–C_7 dado el caso sustituido una o varias veces con cloro, metilo o trifluorometilo.

R^1 y R^2 son más preferentemente iguales o diferentes y más preferentemente representan hidrógeno, representan alquilo–C_1–C_4 dado el caso sustituido una o varias veces con flúor, cloro, hidroxilo, metoxilo, etoxilo, metilcarboniloxilo, carboxilo, cicloalquilo–C_3–C_7 dado el caso sustituido una o varias veces con cloro, metilo o trifluorometilo, representan fenilo, bencilo, 1–fenetilo, 2–fenetilo o 2–metil–2–fenetilo, en cada caso dado el caso sustituidos de una a tres veces con flúor, cloro, bromo, metilo, trifluorometilo, –COR^4, sulfonilamino.

R^1 y R^2 son más preferentemente iguales o diferentes y más preferentemente representan hidrógeno, representan alquilo–C_1–C_4 dado el caso sustituido una o varias veces con flúor, cloro, hidroxilo, metoxilo y/o etoxilo o, cicloalquilo–C_3–C_7 dado el caso sustituido una o varias veces con cloro, metilo o trifluorometilo.

R^1 y R^2 son muy preferentemente iguales o diferentes y muy preferentemente representan hidrógeno, metilo, etilo, n–propilo, isopropilo, 2,2–difluoroetilo o 2,2,2–trifluoroetilo, ciclopropilo o ciclohexilo, en cada caso dado el caso sustituidos con cloro, metilo o trifluorometilo.

R^1 y R^2 representan preferentemente de manera más particular simultáneamente metilo.

R^3 representa preferentemente hidrógeno, metilo, etilo, metilcarbonilo, etilcarbonilo o representa fenilo dado el caso sustituido una o varias veces con flúor, cloro, metilo, etilo, n–propilo, isopropilo o trifluorometilo.

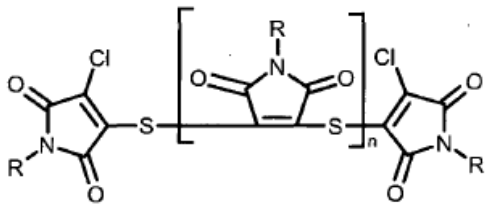
R^3 representa más preferentemente hidrógeno, metilo, metilcarbonilo o fenilo.

R^4 es preferentemente hidroxilo, metilo, etilo, metoxilo o etoxilo.

R^4 representa más preferentemente hidroxilo o metoxilo.

Como material de partida, se prefiere usar en particular imida del ácido N–metil dicloromaleico (VI–1), R = Me, dando como el producto final el compuesto (I–1) 2,6–dimetil–1H,5H–[1,4]ditiino[2,3–c:5,6–c']dipirrol–1,3,5,7(2H,6H)–tetrona.

Si las imidas del ácido dicloromaleico de la fórmula (VI) se hacen reaccionar con una cantidad molar insuficiente de sulfuro o hidrogenosulfuro, se obtienen unos compuestos polímericos de la fórmula general (VII)



(VII)

en la que

R representa independientemente entre sí R^1 o R^2,
n representa un número entero entre 1 y 50.

Los compuestos poliméricos de la fórmula general (VII) son nuevos y son así mismo objeto de la presente invención. Preferentemente, n representa de 1 a 25, más preferentemente de 2 a 20, muy preferentemente de 3 a 15.

Como sulfuro o hidrogenosulfuro es posible usar, en principio, todos los hidrogenosulfuros o sulfuros inorgánicos solubles, tal como, por ejemplo, sulfuro de litio, sulfuro de sodio, hidrogenosulfuro de sodio, sulfuro de potasio, sulfuro de calcio, hidrogenosulfuro de calcio, sulfuro de magnesio o sulfuro de amonio. Se prefiere usar sulfuro de sodio, sulfuro de potasio o sulfuro de amonio. Es posible, por supuesto, usar también mezclas de estas sales. Se pretende que los términos “sulfuro” y “hidrogenosulfuro” abarquen también hidratos de estas sales, donde existan éstos.

Para la preparación de las ditiína–tetracarboxi–diimidas de la fórmula (I), el sulfuro o hidrogenosulfuro se usa en unas cantidades entre 0,8 y 1,2 moles por mol de imida del ácido dicloromaleico de la fórmula (VI). Las cantidades preferentes son de entre 0,9 y 1,1 moles, más preferentemente de entre 0,95 y 1,05 moles, muy preferentemente 1 mol de sulfuro o hidrogenosulfuro, por mol de imida del ácido dicloromaleico de la fórmula (VI).

Para la preparación de los compuestos poliméricos de la fórmula general (VII), el sulfuro o hidrogenosulfuro se usa en unas cantidades entre 0,2 y 0,95 moles por mol de imida del ácido dicloromaleico de la fórmula (VI). Las cantidades preferentes son de entre 0,4 y 0,9 moles, más preferentemente de entre 0,5 y 0,8 moles, por mol de imida del ácido dicloromaleico de la fórmula (VI).

El sulfuro o hidrogenosulfuro puede añadirse a la mezcla de reacción en forma sólida o como una solución, por ejemplo en agua. Se prefiere añadir el sulfuro o hidrogenosulfuro como una solución en agua.

Puede hacerse que la temperatura de reacción en el procedimiento (A) de la invención varíe dentro de unos límites amplios y se encuentra entre –20 ºC y 140 ºC. Con el fin de obtener unos rendimientos espacio–temporales satisfactorios, se prefiere un funcionamiento a unas temperaturas de entre –10 y 100 ºC, más preferentemente de entre 0 y 50 ºC.

El tiempo de reacción en el procedimiento (A) de la invención es de entre 5 minutos y 24 horas. Se prefiere un funcionamiento de entre 10 minutos y 12 horas, más preferentemente de entre 20 minutos y 2 horas.

Disolventes adecuados para el procedimiento (A) de la invención incluyen agua, dimetilsulfóxido, sulfolano, alcoholes tales como metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, terc–butanol, ciclopentanol, ciclohexanol, etilenglicol y etilenglicol monometil éter, ésteres tales como éster metílico del ácido acético y éster etílico del ácido acético, amidas tales como formamida, N,N–dimetilformamida, N,N–dimetilacetamida y N–metilpirrolidona, éteres tales como tetrahidrofurano y 1,4–dioxano, nitrilos tales como acetonitrilo, propionitrilo, butironitrilo y benzonitrilo, cetonas tales como acetona, metil–etil–cetona, metil–isobutil–cetona y pinacolona, o mezclas de estos diluyentes. Se prefiere usar agua, dimetilsulfóxido, metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, terc–butanol, ciclohexanol, etilenglicol, éster metílico del ácido acético, N,N–dimetilformamida, N,N–dimetilacetamida, tetrahidrofurano, 1,4–dioxano, acetonitrilo, acetona, metil–etil–cetona, metil–isobutil–cetona, o mezclas de estos diluyentes. Es muy preferente usar mezclas de agua y metanol, etanol, propanol, isopropanol, éster metílico del ácido acético, tetrahidrofurano, 1,4–dioxano, acetonitrilo o acetona.

Un procedimiento (B) adicional de la invención para preparar ditiína–tetracarboxi–diimidas de la fórmula general (I) implica calentar un producto de la reacción de la imida del ácido dicloromaleico de la fórmula (VI) con un sulfuro o hidrogenosulfuro, compuesto por completo o en parte de compuestos de la fórmula (VII), en un diluyente adecuado.

Diluyentes adecuados para llevar a cabo el procedimiento (B) de acuerdo con la invención son disolventes polares; ejemplos en el presente caso incluyen amidas tales como formamida, N,N–dimetilformamida, N,N–dimetilacetamida y N–metilpirrolidona; alcoholes tales como propanol, isobutanol, pentanol y etilenglicol; ésteres tales como éster metílico del ácido acético, éster etílico del ácido acético y acetato de butilo; nitrilos tales como acetonitrilo y butironitrilo; cetonas tales como pinacolona y metil–isobutil–cetona; dimetilsulfóxido o sulfolano, o agua. Estos diluyentes pueden usarse solos o en una mezcla con agua.

La cantidad de disolvente no es crítica y puede hacerse que varíe dentro de unos límites amplios.

El procedimiento (B) de acuerdo con la invención se realiza a unas temperaturas de entre 0 y 200 ºC. Las temperaturas preferentes son de entre 20 y 250 ºC.

Los procedimientos de acuerdo con la invención se ilustran mediante, si bien no se limitan a, los siguientes ejemplos.

Ejemplos de preparación

Ejemplo 1

Un recipiente con camisa doble de 2 litros se cargó con 250 ml de metanol y 50 ml de agua. Se dosificaron simultáneamente a lo largo de 1 hora a 21 ºC, en primer lugar, una solución de 90 g [0,5 moles] de imida del ácido N–metil-di-cloromaleico (VI–1) en 700 ml de metanol y, en segundo lugar, una solución de 66,05 g [0,5 moles] de sulfuro de sodio trihidratado en 200 ml de agua. La mezcla se agitó a continuación a temperatura ambiente durante 30 minutos adicionales. El sólido se aisló por succión, se lavó con dos veces con 300 ml de agua y a continuación

dos veces con 300 ml de metanol y se secó. Esto dio 64,49 g de un sólido de color negro–verde que, de acuerdo con el análisis por HPLC frente al material de referencia, está compuesto hasta un grado de un 95,1 por ciento en peso del compuesto (I–1), lo que se corresponde con un rendimiento de un 86,9 % del teórico.

Ejemplo 2

Una solución de 4,5 g [25 mmol] de imida del ácido N–metil-dicloromaleico (VI–1) en 65 ml de metanol se mezcló gota a gota a temperatura ambiente con una solución de 3,30 g [25 mmol] de sulfuro de sodio trihidratado en 10 ml de agua. La mezcla se agitó a continuación a temperatura ambiente durante 4 horas adicionales. El sólido se aisló por succión, se lavó con 15 ml de agua y a continuación con 15 ml de metanol y se secó. Esto dio 3,00 g de un sólido de color verde pálido que, de acuerdo con el análisis por HPLC, está compuesto hasta un grado de un 93,6 por ciento en área del compuesto (I–1), lo que se corresponde con un rendimiento de un 79,6 % del teórico.

Ejemplo 3

Un recipiente con camisa doble de 2 litros se cargó con 250 ml de metanol y 50 ml de agua. Se dosificaron simultáneamente a lo largo de 1 hora a 10 ºC, en primer lugar, una solución de 90 g [0,5 moles] de imida del ácido N–metil-dicloromaleico (VI–1) en 700 ml de metanol y, en segundo lugar, 85,2 g de una solución acuosa de sulfuro de amonio con una concentración del 40 % [0,5 moles], se diluyó con 176 ml de agua. La mezcla se agitó a continuación a 10 ºC durante 30 minutos adicionales. A continuación el sólido se aisló directamente por succión, se lavó con dos veces con 300 ml de agua y a continuación dos veces con 300 ml de metanol y se secó. Esto dio 64,10 g de un sólido de color negro–verde que, de acuerdo con el análisis por HPLC frente al material de referencia, está compuesto hasta un grado de un 94,4 por ciento en peso del compuesto (I–1), lo que se corresponde con un rendimiento de un 85,8 % del teórico.

Ejemplo 4

Se siguió el procedimiento que se describe en el ejemplo 3, pero usando 0,525 moles de sulfuro de amonio. Esto dio 63,56 g de un sólido de color negro–verde que, de acuerdo con el análisis por HPLC frente al material de referencia, está compuesto hasta un grado de un 96,3 por ciento en peso del compuesto (I–1), lo que se corresponde con un rendimiento de un 86,7 % del teórico.

Ejemplo 5

Se siguió el procedimiento que se describe en el ejemplo 3, pero usando 0,55 moles de sulfuro de amonio. Esto dio 57,62 g de un sólido de color negro–verde que, de acuerdo con el análisis por HPLC frente al material de referencia, está compuesto hasta un grado de un 93,8 por ciento en peso del compuesto (I–1), lo que se corresponde con un rendimiento de un 76,8 % del teórico.

Ejemplo 6

Un matraz de 500 ml se cargó con una solución de 18 g [0,1 moles] de imida del ácido N–metil-dicloromaleico (VI–1) en 260 ml de metanol. A continuación, a 14–16 ºC, se añadió gota a gota una solución de 6,61 g [0,05 moles] de sulfuro de sodio trihidratado en 40 ml. Se permitió que la mezcla llegara a temperatura ambiente a lo largo de 55 minutos y se agitó a temperatura ambiente durante 60 minutos adicionales. El sólido se aisló a continuación con succión, se lavó con 60 ml de agua y se secó. Esto dio 7,05 g de un sólido de color verde que, de acuerdo con el análisis por HPLC (270 nm), está compuesto hasta un grado de un 75,1 por ciento en área del compuesto (I–1). Además, se halla un total de alrededor de un 22,5 por ciento en área del compuesto de la fórmula (VII) en la que R es metilo (véase la figura 1).

Los compuestos de la fórmula (VII) (R = metilo) se aislaron por HPLC preparativa.

El espectro de masas por ESI^+ de los compuestos de la fórmula (VII) con R = metilo se obtuvo añadiendo de forma conjunta los espectros de masas en el intervalo de masas de 500–2000 Da en el intervalo de tiempos de retención de 3,5–4,5 min. Son evidentes en este intervalo de masas los iones cuasimoleculares ($[M+H]^+$ y $[M+NH_4]^+$) de los oligómeros con n = 3–11 (véase la figura 2).

Ejemplo 7

De la mezcla de productos a partir del ejemplo 6, se calentaron 2 g en una mezcla de 20 ml de etanol y 2 ml de dimetilsulfóxido a 77 ºC durante 2 horas. La mezcla de disolventes se retiró a continuación a vacío, y el residuo se recogió en 10 ml de metanol, el sólido se aisló con succión, se lavó con 5 ml de MeOH y se secó. Esto dio 1,77 g de un sólido de color verde que, de acuerdo con el análisis por HPLC (270 nm), está compuesto hasta un grado de un 93 por ciento en área del compuesto (I–1).

Ejemplo 8

De una mezcla de productos con un 64,4 por ciento en peso del compuesto (I–1), se calentaron 2 g en 10 ml de dimetilsulfóxido a 100 ºC durante 2 horas. La mezcla de reacción se mezcló a continuación con 30 ml de metanol, el

sólido se aisló con succión, se lavó con 5 ml de metanol y se secó. Esto dio 1,441 g de un sólido de color negro–verde que está compuesto hasta un grado de un 99,4 por ciento en peso del compuesto (I–1).

Ejemplo 9

De una mezcla de productos con un 64,4 por ciento en peso del compuesto (I–1), se calentaron 2 g en 20 ml de butironitrilo a reflujo (117 ºC) durante 2 horas. A continuación el disolvente se retiró a vacío, el residuo se mezcló con 10 ml de metanol, el sólido se aisló con succión, se lavó con 5 ml de metanol y se secó. Esto dio 1,694 g de un sólido de color verde que está compuesto hasta un grado de un 92 por ciento en peso del compuesto (I–1).

Ejemplo comparativo 1

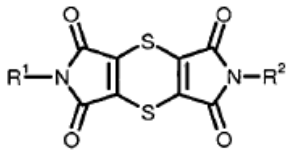
Un recipiente con camisa doble de 2 litros se cargó con 250 ml de metanol y 50 ml de agua. Se dosificaron simultáneamente a lo largo de 1 hora a 21 ºC, en primer lugar, una solución de 90 g [0,5 moles] de imida del ácido N–metil-dicloromaleico (VI–1) en 700 ml de MeOH y, en segundo lugar, una solución de 79,25 g [0,6 moles] de sulfuro de sodio trihidratado en 200 ml de agua. La mezcla se agitó a continuación a temperatura ambiente durante 30 minutos adicionales. El sólido se aisló por succión, se lavó con dos veces con 300 ml de agua y a continuación dos veces con 300 ml de metanol y se secó. Esto dio 19,97 g de un sólido de color verde pálido que, de acuerdo con el análisis por HPLC, está compuesto hasta un grado de un 99,9 % en área del compuesto (I–1), lo que se corresponde con un rendimiento de un 28,3 % del teórico.

Ejemplo comparativo 2

El procedimiento que se describe en el ejemplo 2 se repitió, pero usando 3,96 g [30 mmol] de sulfuro de sodio trihidratado. Después de 4 horas a temperatura ambiente, no quedó sólido alguno después de que la mezcla de reacción se filtrara; en otras palabras, el rendimiento aislado fue de un 0 % del teórico.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar ditiína–tetracarboxi–diimidas de la fórmula general (I)



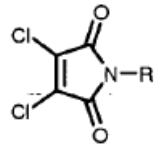
(I)

en la que

R^1 y R^2 son iguales o diferentes y representan hidrógeno, representan alquilo C_1–C_8 dado el caso sustituido una o varias veces con halógeno, $–OR^3$, $–COR^4$, cicloalquilo C_3–C_7 dado el caso sustituido una o varias veces con halógeno, alquilo C_1–C_4 o haloalquilo C_1–C_4, arilo o aril–(alquilo C_1–C_4), en cada caso dado el caso sustituidos una o varias veces con halógeno, alquilo C_1–C_4, haloalquilo C_1–C_4, $–COR^4$ o sulfonilamino,
R^3 representa hidrógeno, alquilo C_1–C_4 o alquilcarbonilo C_1–C_4 o representa arilo dado el caso sustituido una o varias veces con halógeno, alquilo C_1–C_4 o haloalquilo C_1–C_4,
R^4 representa hidroxilo, alquilo C_1–C_4 o alcoxilo C_1–C_4,

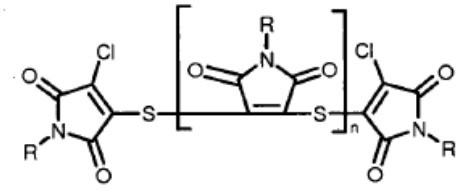
caracterizado por que

(A) imidas del ácido dicloromaleico de la fórmula (VI)



(VI)

en la que R representa R^1 o R^2,
se hacen reaccionar con un sulfuro inorgánico o un hidrogenosulfuro en un disolvente o una mezcla de disolventes en una relación molar de entre 0,2 y 0,95 moles de sulfuro o de hidrogenosulfuro por mol de imida del ácido dicloromaleico de la fórmula (VI), y
(B) el producto de reacción, que se compone de una mezcla de compuestos de la fórmula (I) y compuestos poliméricos de la fórmula general (VII)



(VII)

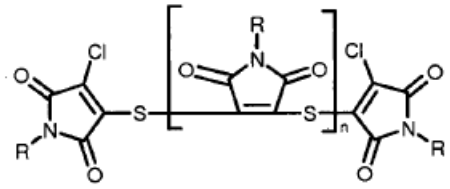
en la que

R representa independientemente entre sí R^1 o R^2,
n representa un número entero entre 1 y 50,
se calienta en un diluyente.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el sulfuro o el hidrogenosulfuro se seleccionan entre el grupo que consiste en sulfuro de litio, sulfuro de sodio, hidrogenosulfuro de sodio, sulfuro de potasio, sulfuro de calcio, hidrogenosulfuro de calcio, sulfuro de magnesio o sulfuro de amonio o mezclas de los mismos o hidratos de los mismos.

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** se usa el disolvente del grupo de las amidas tales como formamida, N,N–dimetilformamida, N,N–dimetilacetamida, N–metilpirrolidona; alcoholes tales como propanol, isobutanol, pentanol, etilenglicol; ésteres tales como éster metílico del ácido acético, éster etílico del ácido acético, acetato de butilo; nitrilos tales como acetonitrilo, butironitrilo; cetonas tales como pinacolona, metil–isobutil–cetona; dimetilsulfóxido o sulfolano o agua o mezclas de los mismos.

4. Compuestos poliméricos de la fórmula (VII)



(VII)

en la que

R representa independientemente entre sí R^1 o R^2,
R^1 y R^2 son iguales o diferentes y representan hidrógeno, representan alquilo C_1–C_8 dado el caso sustituido una o varias veces con halógeno, $–OR^3$, $–COR^4$, cicloalquilo C_3–C_7 dado el caso sustituido una o varias veces con halógeno, alquilo C_1–C_4 o haloalquilo C_1–C_4, arilo o aril–(alquilo C_1–C_4), en cada caso dado el caso sustituidos una o varias veces con halógeno, alquilo C_1–C_4, haloalquilo C_1–C_4, $–COR^4$ o sulfonilamino,
R^3 representa hidrógeno, alquilo C_1–C_4, alquilcarbonilo C_1–C_4 o representa arilo dado el caso sustituido una o varias veces con halógeno, alquilo C_1–C_4 o haloalquilo C_1–C_4,
R^4 representa hidroxilo, alquilo C_1–C_4 o alcoxilo C_1–C_4,
n representa un número entero entre 1 y 50.

Figura 1

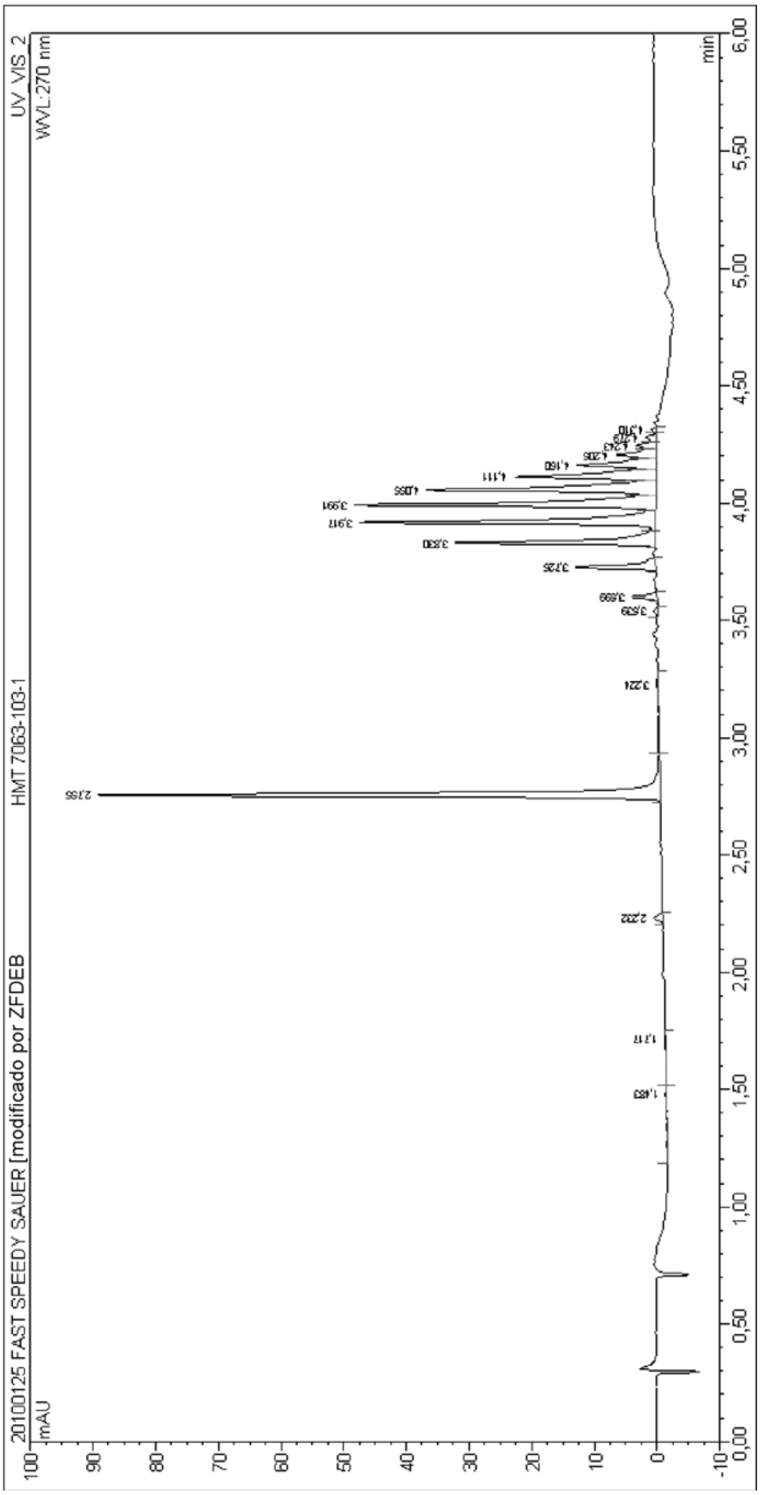
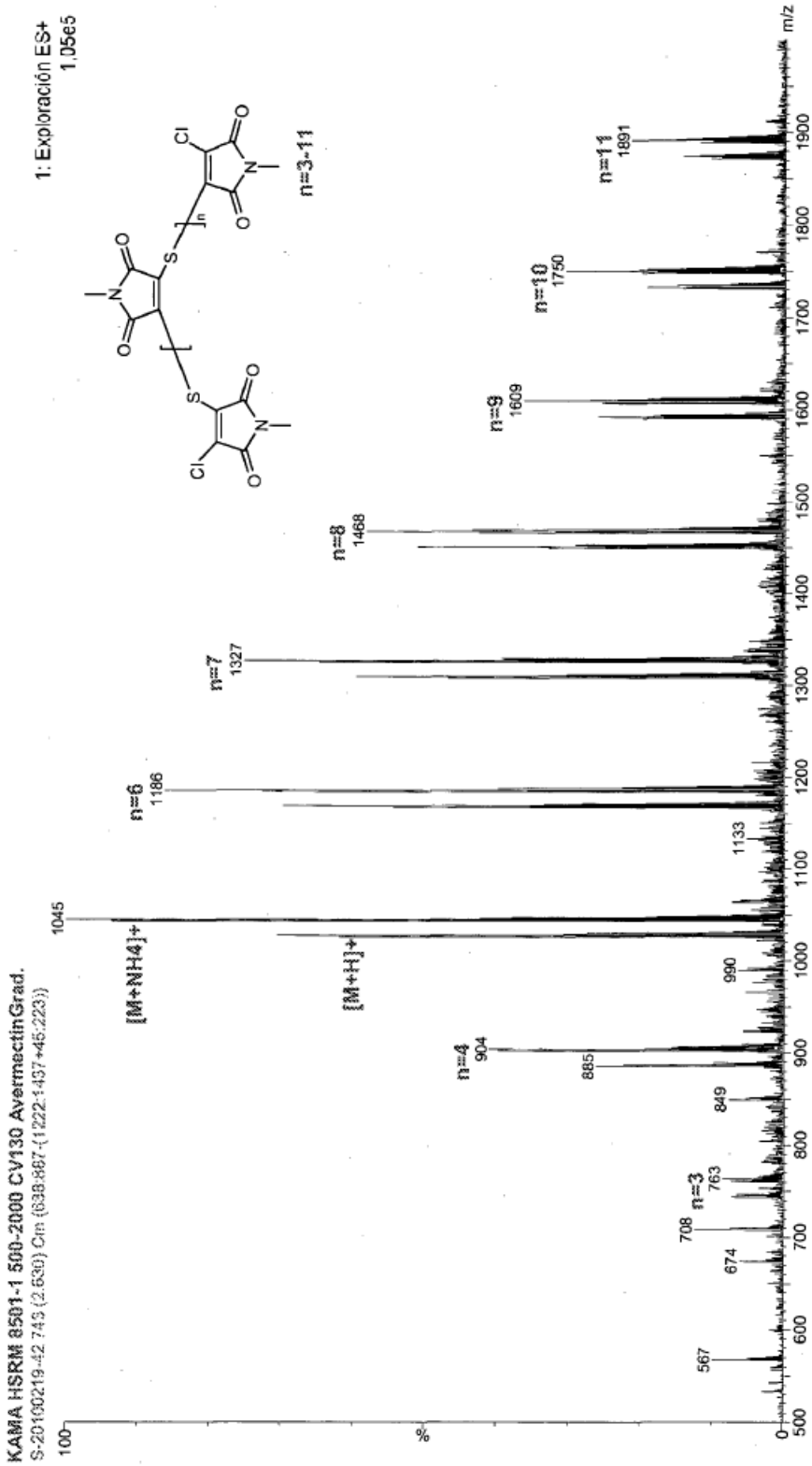

20100125 FAST SPEEDY SAUER [modificado por ZFDEB]
HMT 7063-103-1
UV_VIS_2
WVL:270 nm
mAU
min

Figura 2


1: Exploración ES+
1,05e5
n=3-11
KAMA HSRM 8501-1 500-2000 CV130 AvermectinGrad.
S-20160219-42 743 (2.630) Cm (638:887-(1222:1437+45:223))
[M+NH4]+
[M+H]+
n=3
n=4
n=6
n=7
n=8
n=9
n=10
n=11
1045
1186
1327
1468
1609
1750
1891
m/z
%