

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
23. Juli 2015 (23.07.2015)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2015/106959 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07D 275/04 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2015/000033

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. Januar 2015 (12.01.2015)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
14000160.3 16. Januar 2014 (16.01.2014) EP

(71) Anmelder: THOR GMBH [DE/DE]; Landwehrstrasse 1,
67346 Speyer (DE).

(72) Erfinder: BAUM, Rüdiger; Goethestrasse 29, 68753
Waghäusel (DE).

(74) Anwalt: APENBERG, Stefan; Thor GmbH,
Landwehrstrasse 1, 67346 Speyer (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,

KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

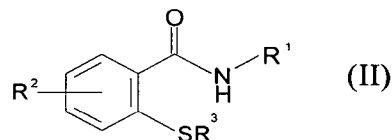
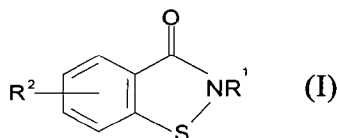
— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING N-ALKYL-1,2-BENZISOTHIAZOLIN-3-ONES

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON N-ALKYL-1,2-BENZISOTHIAZOLIN-3-ONEN



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing N-alkyl-1,2-benzisothiazolin-3-ones according to general formula (I), wherein R^2 is a hydrogen atom, an alkyl group having 1 to 4 carbon atoms, an alkoxy group having 1 to 4 carbon atoms, a nitro group or an ester thereof, or a halogen atom, and R^1 is a straight-chain alkyl group having 1 to 6 carbon atoms, said method including the reaction of 2-(alkylthio)benzoalkylamide according to general formula (II), wherein R^3 is a straight-chain alkyl group having 1 to 6 carbon atoms, and R^1 and R^2 are defined as above, with a peroxo compound and an acid or a halogenating agent in the presence of water.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von N-Alkyl-1,2-Benzisothiazolin-3-onen gemäß der allgemeinen Formel (I), wobei R^2 ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Nitrogruppe oder ein Ester davon, oder ein Halogenatom bedeutet, und R^1 eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet, umfassend die Umsetzung von 2-(Alkylthio)benzoalkylamid gemäß der allgemeinen Formel (II), worin R^3 eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet, und R^1 und R^2 wie vorstehend definiert sind, mit einer Peroxoverbindung und einer Säure oder einem Halogenierungsmittel in Anwesenheit von Wasser.

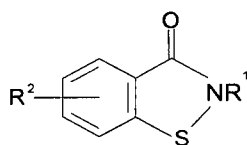


WO 2015/106959 A1

Verfahren zur Herstellung von N-Alkyl-1,2-Benzisothiazolin-3-onen

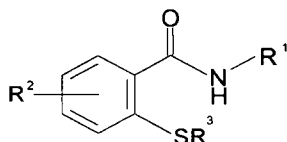
5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von N-Alkyl-1,2-Benzisothiazolin-3-onen gemäß der allgemeinen Formel (I):



(I)

10 wobei R² ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Nitrogruppe oder ein Ester davon, oder ein Halogenatom bedeutet, und R¹ eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet, umfassend die Umsetzung von 2-(Alkylthio)benzoalkylamid gemäß der allgemeinen Formel (II):

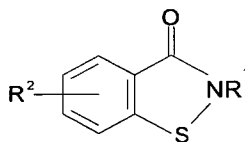


15

(II)

worin R³ eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet, und R¹ und R² wie vorstehend definiert sind, mit einer Peroxoverbindung und einer Säure oder einem Halogenierungsmittel in Anwesenheit von Wasser unter Bildung eines 1,2-Benzisothiazolin-3-ons, dargestellt durch die folgende Formel (I):

20



(I)

worin R¹ und R² wie vorstehend definiert sind.

25 Bei N-Alkyl-1,2-Benzisothiazolin-3-onen handelt es sich um Biozide, die als Konservierungsmittel in Dispersionsfarben, Lacken, Klebstoffen, Kosmetika,

Waschmitteln, Treibstoffen und in der Papierherstellung eingesetzt werden. Zur Gebindekonservierung in Farben wird dabei bevorzugt das N-Methyl-1,2-Benzisothiazolin-3-on eingesetzt.

- 5 Aus dem Stand der Technik sind verschiedenartige Verfahren für die Herstellung von N-Alkyl-1,2-Benzisothiazolin-3-onen bekannt:

In der japanischen Druckschrift von Uchida *et al.*, The Thermal Decomposition of N, O-Diacyl-Nt-butylhydroxylamines. III. Novel Routes to 2-Substituted 1, 2-Benzisothiazol-3-(2H)-ones (Bull. Chem. Soc. Japan, 55, 1183-1187 (1982)) wird ein Verfahren zur
10 Herstellung von N-Alkyl-1,2-Benzisothiazolin-3-onen offenbart, in dessen Rahmen 2-(Methylthio)benzamid aus 2-(Methylthio)-benzoylchlorid hergestellt wird, mit Periodsäure zu 2-(Methylsulfinyl)benzamid oxidiert wird, und daraufhin in Gegenwart von Thionylchlorid cyclisiert wird, um das N-Alkyl-1,2-Benzisothiazolin-3-on zu erhalten.

15 Gemäß der Offenbarung der deutschen Offenlegungsschrift DE 3 500 577 (1986) lassen sich N-Alkyl-1,2-Benzisothiazolin-3-one unter Verwendung von Thiosalicylsäure als Ausgangsmaterial und Natriumhydroxid im finalen Cyclisierungsschritt erhalten.

- 20 Die oben geschilderten, aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren zur Herstellung von N-Alkyl-1,2-Benzisothiazolin-3-onen, beziehungsweise von Derivaten dieser Verbindungen weisen jedoch eine Reihe von Nachteilen auf:

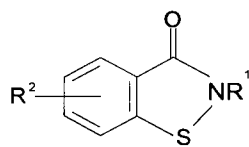
So wird in dem Verfahren von Uchida *et al.* das 2-(Methylthio)benzoylchlorid als
25 Ausgangsmaterial eingesetzt, welches aufwändig in der Herstellung ist, und eine geringe Stabilität aufweist. Ferner erfordert dieses Verfahren den Umgang mit Periodsäure und Thionylchlorid, die gefährlich in der Handhabung sind.

Das in der deutschen Offenlegungsschrift DE 3 500 577 offenbarte Verfahren erfordert die
30 Verwendung von teurer bzw. aufwändig herzustellender Thiosalicylsäure als Ausgangsmaterial und ist für die industrielle Anwendung nicht zufriedenstellend.

Im Lichte des vorstehend diskutierten Stands der Technik liegt die Aufgabe der vorliegenden Erfindung in der Bereitstellung eines einfachen und wirtschaftlichen

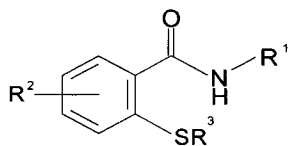
Verfahrens zur Herstellung von N-Alkyl-1,2-Benzisothiazolin-3-onen in industriellem Maßstab, wobei auf die die Verwendung von Ausgangsmaterialien, die kostspielig und/oder gefährlich in der Handhabung sind, weitgehend verzichtet wird.

- 5 Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung von N-Alkyl-1,2-Benzisothiazolin-3-onen gemäß der allgemeinen Formel (I):



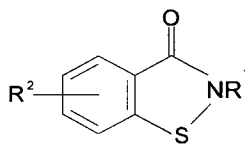
(I)

- wobei R² ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Nitrogruppe oder ein Ester davon, oder
10 ein Halogenatom bedeutet, und R¹ eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet, umfassend die Umsetzung von 2-(Alkylthio)benzoalkylamid gemäß der allgemeinen Formel (II):



(II)

- 15 worin R³ eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet, und R¹ und R² wie vorstehend definiert sind, mit einer Peroxoverbindung und einer Säure, oder einem Halogenierungsmittel in Anwesenheit von Wasser unter Bildung eines 1,2-Benzisothiazolin-3-ons, dargestellt durch die folgende Formel (I):

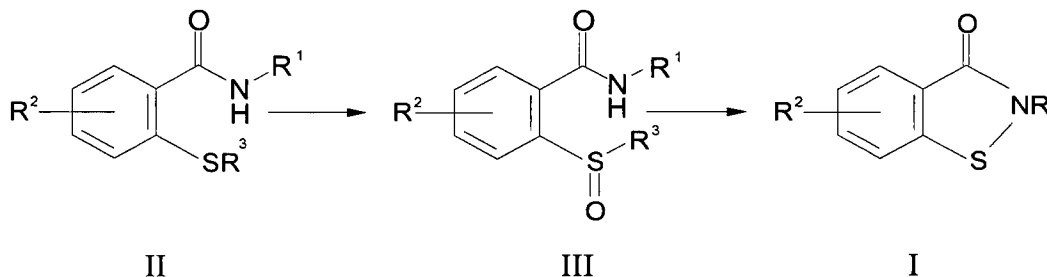


(I)

worin R¹ und R² wie vorstehend definiert sind.

- Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens lassen sich somit N-Alkyl-1,2-Benzisothiazol-3-one, bevorzugt N-Methyl-1,2-Benzisothiazolin-3-on und n-Butyl-1,2-Benzisothiazolin-3-on in hoher Ausbeute in einem wirtschaftlichen Verfahren erhalten.

Die vorliegende Erfindung betrifft gemäß einer Ausführungsform ein Verfahren zur Herstellung von N-Alkyl-1,2-Benzisothiazolin-3-onen, bei dem ein 2-(Alkylthio)benzoalkylamid, dargestellt durch die allgemeine Formel (II), mit einer Peroxoverbindung unter Bildung eines 2-(Alkylsulfoxy)benzoalkylamids, dargestellt durch die allgemeine Formel (III), umgesetzt wird, und daran anschließend das 2-(Alkylsulfoxy)benzoalkylamid mit einer Säure unter Bildung des N-Alkyl-1,2-Benzisothiazolin-3-ons umgesetzt wird.



Die erfindungsgemäße Verfahrensweise ist dadurch gekennzeichnet, dass ein N-Alkyl-1,2-Benzisothiazolin-3-on auf einfache Art und Weise und in hoher Ausbeute hergestellt werden kann.

R¹ steht in den allgemeinen Formeln (I), (II) und (III) für eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen. Beispiele für Alkylgruppen, die durch R¹ dargestellt werden, sind Methyl-, Ethyl-, n-Propyl- und n-Butylgruppen, wobei Methyl- und n-Butylgruppen bevorzugt sind.

R² steht in den allgemeinen Formeln (I), (II) und (III) für ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Nitrogruppe, eine Carboxylgruppe oder einen Ester davon, oder ein Halogenatom. Beispiele für Alkylgruppen, die durch R² dargestellt werden, sind Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, sek-Butyl- und tert-Butylgruppen. Alkoxygruppen, die durch R² dargestellt werden, sind beispielsweise Methoxy-, Ethoxy-, Propoxy- und Butoxygruppen. Beispiele für Ester von Carboxylgruppen, die durch R² dargestellt werden, sind Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl und Butoxycarbonyl, Halogenatome, die durch R² dargestellt werden, sind beispielsweise ein Chloratom und ein Bromatom. Bevorzugte Beispiele für R² umfassen ein Wasserstoffatom, eine Methylgruppe, eine Ethylgruppe, eine

tert-Butylgruppe, eine Methoxygruppe, eine Methoxycarbonylgruppe, eine Ethoxycarbonylgruppe, eine Propoxycarbonylgruppe, ein Chloratom und eine Nitrogruppe.

5 R^3 steht in den allgemeinen Formeln (I), (II) und (III) für eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen. Beispiele für Alkylgruppen, die durch R^3 dargestellt werden, sind Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, sec-Butyl-, tert-Butylgruppen, wobei Methyl-, Ethyl-, n-Propyl- und tert-Butylgruppen bevorzugt sind, und Methylgruppen besonders bevorzugt sind. Verfahren zur Herstellung des 2-(Alkylthio)benzoalkylamides, dargestellt durch die allgemeine Formel (II), sind den
10 Fachleuten bekannt.

Bevorzugte Beispiele für 2-(Alkylthio)benzoalkylamide, dargestellt durch die allgemeine Formel (II) umfassen: 2-(Methylthio)benzomethylamid, 2-(Ethylthio)benzomethylamid, 2-(n-Propylthio)benzomethylamid, 2-(Methylthio)benzo(n-butyl)amid, 2-(Ethylthio)benzo(n-
15 butyl)amid und 2-(n-Propylthio)benzo(n-butyl)amid bevorzugt, da diese Verbindungen leicht verfügbar sind und als Endprodukte N-Alkyl-1,2-Benzisothiazolin-3-one mit hoher biozider Wirksamkeit liefern.

Nun folgend wird das erfindungsgemäße Verfahren beschrieben, wobei N-Alkyl-1,2-Benzisothiazolin-3-one, ausgehend von einem 2-(Alkylthio)benzoalkylamid unter Verwendung wenigstens einer Peroxoverbindung und anschließender säureinduzierter Zyklisierung erhalten werden:
20

In einem ersten Verfahrensschritt wird dabei ausgehend von einem 2-(Alkylthio)benzoalkylamid unter Verwendung wenigstens einer Peroxoverbindung ein 2-(Alkylsulfoxy) benzoalkylamid hergestellt.
25

Unter Peroxoverbindungen versteht man im Rahmen der vorliegenden Erfindung solche Verbindungen, in denen eine Gruppe -O- durch die Gruppe -O-O- ersetzt ist. Der
30 einfachste und bevorzugte Vertreter dieser Gruppe ist das Wasserstoffperoxid (H_2O_2). Weitere Vertreter der Peroxoverbindungen sind die Metallperoxide, insbesondere die Alkali- und Erdalkali-Peroxide, wie Natriumperoxid und Kaliumperoxid; die Peroxohydrate, d.h. die Wasserstoffperoxid-Anlagerungsverbindungen an Borate, Carbonate, Harnstoff und Phosphate, wie Natriumborat-Peroxohydrat (auch als

Natriumperborat bekannt), Natriumcarbonat-Peroxohydrat (auch als Natriumpercarbonat bekannt), Harnstoff-Peroxohydrat und Phosphat-Peroxohydrat; Peroxosäuren, wie Peroxobenzoesäure, *meta*-Chlorperoxobenzoesäure, Peroxophosphorsäure und Peroxoschwefelsäure. Durch den Begriff "Peroxoverbindungen" sollen ferner auch
5 organische Persäuren, wie Peressigsäure, Perameisensäure bzw. Perpropionsäure mit erfasst werden, die gewöhnlich als Peroxyverbindungen bezeichnet werden. Weiterhin sollen auch Alkylhydroperoxide, wie *tert*-Butylhydroperoxid als Peroxoverbindung verstanden werden.

10 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird bei der Herstellung des 2-(Alkylsulfoxy)benzoalkylamids das 2-(Alkylthio)benzoalkylamid vorzugsweise vor der Mischung mit dem Oxidationsmittel in einer Carbonsäure wie beispielsweise Essigsäure, Ameisensäure, Maleinsäure, Benzoesäure, *meta*-Chlorbenzoesäure, Adipinsäure, Ölsäure, Buttersäure, Zitronensäure und Acrylsäure, besonders bevorzugt in Essigsäure und
15 Ameisensäure gelöst. Um die Gleichgewichtseinstellung zu beschleunigen, kann in katalytischen Mengen Schwefelsäure dazugegeben werden. Neben der Schwefelsäure können auch andere geeignete Säuren verwendet werden. Alternativ können Persäuren auch direkt als Oxidationsmittel verwendet werden, einfacher ist jedoch häufig deren *in situ* Herstellung.

20 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die Peroxoverbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Peressigsäure, Perameisensäure, Natriumperoxid, Kaliumperoxid und Wasserstoffperoxid, wobei Peressigsäure, Perameisensäure und Wasserstoffperoxid unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten
25 besonders bevorzugt sind. Gemäß einer am meisten bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird als Peroxoverbindung Wasserstoffperoxid verwendet.

Bei der „einen Peroxoverbindung“ kann es sich gemäß der vorliegenden Erfindung sowohl um eine Peroxoverbindung in reiner Form als auch um ein Gemisch mehrerer
30 Peroxoverbindungen gemäß der vorstehenden Definition handeln.

Wird als bevorzugte Peroxoverbindung Wasserstoffperoxid eingesetzt, so wird dies gemäß einer allgemeinen Ausführungsform der Erfindung in Form einer Wasserstoffperoxidlösung eingesetzt. Obwohl die Konzentration der Peroxidlösung nicht

kritisch ist, wird diese so gewählt, dass man möglichst wenig Wasser in das Reaktionsmedium einbringt. Im Allgemeinen verwendet man eine wässrige Wasserstoffperoxidlösung mit mindestens 20 Gew.-% H_2O_2 , vorzugsweise eine solche mit 50 Gew.-%.

5

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung wird im Rahmen der Herstellung des 2-(Alkylsulfoxy)benzoalkylamids ausgehend von dem 2-(Alkylthio)benzoalkylamid ein möglichst wasserfreies Oxidationsmittel, d.h. mit einem möglichst geringem Wassergehalt, eingesetzt. Die Verwendung eines solchen Oxidationsmittels ermöglicht es, die zur
10 Weiterreaktion des 2-(Alkylsulfoxy)benzoalkylamids zu dem N-Alkyl-1,2-Benzisothiazolin-3-on gegebenenfalls notwendige Menge an Wasser so hinzuzugeben, dass die Bildung von Nebenprodukten weiter minimiert wird, wodurch das N-Alkyl-1,2-Benzisothiazolin-3-on in noch höherer Ausbeute hergestellt werden kann.

15 Die Peroxoverbindung wird normalerweise in einer Menge von 0,8 bis 1,6 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 1,4 Mol, pro Mol 2-(Alkylthio)benzoalkylamid, verwendet. Wenn die Menge der Peroxoverbindung weniger als 0,8 Mol des 2-(Alkylthio)benzoalkylamids beträgt, besteht die Tendenz zu einem Anwachsen der Menge an nicht umgesetztem 2-(Alkylthio)benzoalkylamid. Wenn andererseits die Menge an verwendeter
20 Peroxoverbindung 1,6 Mol übersteigt, treten Nebenreaktionen auf und die Ausbeute an 2-(Alkylsulfoxy)benzoalkylamid, und somit die Ausbeute an N-Alkyl-1,2-Benzisothiazolin-3-on, wird deutlich verringert.

Das Verfahren zur Herstellung des 2-(Alkylsulfoxy)benzoalkylamids ist dadurch
25 gekennzeichnet, dass die Reaktion in einem heterogenen System in Anwesenheit wenigstens einer Peroxoverbindung durchgeführt wird. Die Reaktion des als Edukt verwendeten 2-Alkylthiobenzoalkylamids mit der Peroxoverbindung wird bevorzugt in einem Zweiphasen-System durchgeführt, da das 2-Alkylthiobenzoalkylamid in Wasser unlöslich ist. In diesem Falle wird vorzugsweise ein Phasentransfer-Katalysator zu dem
30 Lösungsmittelsystem zugesetzt, um die Reaktion zu fördern. Phasentransfer-Katalysatoren, die für diesen Zweck verwendet werden können, umfassen quaternäre Ammoniumsalze, wie Benzyltriethylammoniumbromid, Benzyltrimethylammoniumchlorid, Hexadecyltriethylammoniumbromid, Hexadecyltrimethylammoniumchlorid, Dodecyltrimethylammoniumchlorid, Octyltriethylammoniumbromid, Tetra-n-

butylammoniumbromid, Tetra-n-butylammoniumchlorid, Tetra-n-butylammoniumhydrogensulfat, Tetraethylammoniumchlorid und Trioctylmethylanmoniumchlorid; quaternäre Phosphoniumsalze, wie Hexadecyltriethylphosphoniumbromid, Hexadecyltributylphosphoniumchlorid, Tetra-n-butylphosphoniumbromid, Tetra-n-butylphosphoniumchlorid, Trioctylethylphosphoniumbromid und Tetraphenylphosphoniumbromid; und Kronenether wie 18-Crown-6, Dibenzo-18-crown-6 und Dicyclohexyl-18-crown-6.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Phasentransfer-Katalysator ausgewählt aus der Gruppe der quaternären Ammoniumsalze, wie Tetra-n-butylammoniumbromid, Tetra-n-butylammoniumhydrogensulfat und Tetra-n-butylammoniumchlorid. Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Phasentransfer-Katalysator Tetra-n-butylammoniumhydrogensulfat.

Im Falle der Verwendung eines Phasentransfer-Katalysators liegt die verwendete Menge des Phasentransfer-Katalysators normalerweise beim 0,005- bis 0,5-fachen, bevorzugt beim 0,01- bis 0,2-fachen des Gewichts des 2-Alkylthiobenzoalkylamids. Wenn die Menge des verwendeten Phasentransfer-Katalysators weniger als das 0,005-fache des Gewichts des 2-Alkylthiobenzoalkylamids beträgt, kann ein entsprechender katalytischer Effekt nicht erzielt werden. Selbst wenn die Menge des Phasentransfer-Katalysators, die verwendet wird, das 0,5-fache des Gewichts des verwendeten 2-Alkylthiobenzoalkylamids überschreitet, kann kein zusätzlicher Effekt erwartet werden und daher ist dies aus wirtschaftlichen Gründen nicht vorteilhaft.

Die Herstellung des 2-(Alkylsulfoxy)benzoalkylamids kann gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung in einem Lösungsmittel durchgeführt werden. Gemäß einer alternativen Ausführungsform jedoch auch ohne Zusatz eines Lösemittels nur unter Verwendung der zur Herstellung notwendigen Komponenten (2-Alkylthiobenzoalkylamid, Wasser und Oxidationsmittel) erfolgen.

Lösungsmittel, die bei dem Verfahren zur Herstellung des 2-(Alkylsulfoxy)benzoalkylamids verwendet werden, unterliegen keiner speziellen Beschränkung, solange sie gegenüber der Reaktion inert sind. Beispiele für bei der Reaktion verwendbaren Lösungsmittel umfassen Kohlenwasserstoffe, wie n-Hexan, n-

Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol und Xylol, sowie halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, 1,2-Dichlorethan und Chlorbenzol. Als besonders bevorzugt hat sich im Rahmen der Erfindung das Chlorbenzol erwiesen. Die Menge des verwendeten Lösungsmittels liegt normalerweise beim 0,1- bis 30-fachen des Gewichts des 2-(Alkylthio)benzoalkylamids.

Die Reaktionstemperatur liegt bei der Herstellung des 2-(Alkylsulfoxy)benzoalkylamids normalerweise im Bereich von 0 bis 90°C, vorzugsweise bei Temperaturen unter 50°C. Die Reaktionszeit variiert mit der Reaktionstemperatur und dem Reaktionslösungsmittel und liegt normalerweise im Bereich zwischen 1 und 40 Stunden.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Oxidation des wie vorstehend beschriebenen 2-(Alkylthio)benzoalkylamids in Anwesenheit eines Katalysators durchgeführt. Als Katalysator kommen dabei alle dem Fachmann bekannten, bei der Oxidation von Alkylthioethern einsetzbaren Katalysatoren in Frage. Der Katalysator ist dabei bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phosphonsäuren, wie Phenylphosphonsäure, Wolfram- und Molybdänkatalysatoren, wie Na_2WO_4 ; Vanadiumkatalysatoren, wie NaVO_3 , NH_4VO_3 und V_2O_5 ; H_2SO_4 und Titankomplexen. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Katalysator eine Phosphonsäure oder eine Mischung mehrerer Phosphonsäuren, gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Katalysator eine Phenylphosphonsäure.

Die Menge an eingesetztem Katalysator beträgt allgemein etwa 0,01 bis 10 Mol.-%, bevorzugt etwa 0,05 bis 5 Mol.-%, besonders bevorzugt etwa 0,1 bis 0,5 Mol.-%, bezogen auf ein Mol 2-(Alkylthio)benzoalkylamid.

Das in dem ersten Verfahrensschritt hergestellte 2-(Alkylsulfoxy)benzoalkylamid kann mit oder ohne vorherige Aufbereitung in dem zweiten Verfahrensschritt weiter zu dem N-Alkyl-1,2-Benzisothiazolin-3-on umgesetzt werden. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird das 2-(Alkylsulfoxy)benzoalkylamid ohne weitere Aufbereitung weiter zu dem N-Alkyl-1,2-Benzisothiazol-3-on umgesetzt.

In dem auf die Herstellung des 2-(Alkylsulfoxy)benzoalkylamids folgenden zweiten Verfahrensschritt wird dann ausgehend von einem wie vorstehend beschrieben hergestellten 2-(Alkylsulfoxy)benzoalkylamid unter Verwendung wenigstens einer Säure das N-Alkyl-1,2-Benzisothiazolin-3-on hergestellt:

5

Beispiele für die bei diesem Verfahrensschritt verwendbaren Säuren umfassen sämtliche, dem Fachmann bekannten starken Säuren. Die Säuren können sowohl in reiner Form als auch in Form ihrer Gemische eingesetzt werden. Vorzugsweise werden die Säuren in reiner Form eingesetzt.

10

Als Säure geeignet sind Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Iodwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Chromsäure, Methansulfonsäure, Trifluormethansulfonsäure, Trichloressigsäure, Dichloressigsäure, Bromessigsäure, Chloressigsäure, Cyanessigsäure, 2-Chlorpropansäure, 2-Oxobutansäure, 2-Chlorbutansäure, 4-Cyanobutansäure, Perchlorsäure und Phosphorsäure. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird Salzsäure als Säure verwendet. Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung können auch saure Ionentauscher an Stelle einer Säure verwendet werden.

Die Säure wird üblicherweise in einer Menge von 0,8 bis 3,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 2,0 Mol, pro Mol 2-(Alkylsulfoxy)benzoalkylamid, verwendet. Die Zugabe der Säure kann dabei ein- oder auch mehrstufig erfolgen. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden in einer ersten Stufe 5 bis 15 %, bevorzugt 10% der Säure, und in einer zweiten Stufe weitere 85 bis 120%, bevorzugt 100% der Säure zugegeben.

25

So werden gemäß dieser Ausführungsform beispielsweise 0,05 bis 0,15 Mol-Äquivalente, bevorzugt 0,1 Mol-Äquivalente (Säure zu Benzoalkylamid) Säure zu Beginn der Reaktion, und weitere 0,95 bis 1,2 Mol-Äquivalente, bis 1,0 Mol-Äquivalente zu einem späteren Zeitpunkt, also nach Hinzugabe des Oxidationsmittels, hinzugegeben.

30

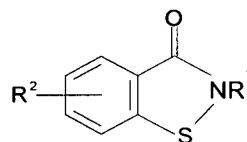
Lösungsmittel, die bei dem Verfahren zur Herstellung des N-Alkyl-1,2-Benzisothiazolin-3-ons ausgehend von dem 2-(Alkylsulfoxy)benzoalkylamid verwendet werden, unterliegen keiner speziellen Beschränkung, solange sie gegenüber der Reaktion inert sind. Beispiele für bei der Reaktion verwendbare Lösungsmittel umfassen Kohlenwasserstoffe, wie n-

Hexan, n-Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol und Xylol, sowie halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, 1,2-Dichlorethan Chlorbenzol und Dichlorbenzol. Als besonders bevorzugt hat sich im Rahmen der Erfindung das Chlorbenzol erwiesen. Die Menge des verwendeten Lösungsmittels liegt normalerweise
5 beim 1- bis 30-fachen des Gewichts des 2-(Alkylsulfoxy)benzoalkylamids.

Die Reaktionstemperatur des zweiten Verfahrensschritts, in dessen Rahmen das N-Alkyl-1,2-Benzisothiazolin-3-on ausgehend von 2-(Alkylsulfoxy)benzoalkylamid hergestellt wird, liegt üblicherweise im Bereich von 50 bis 90°C, vorzugsweise bei Temperaturen im
10 Bereich von 70 bis 80°C. Die Reaktionszeit variiert mit der Reaktionstemperatur und dem Reaktionslösungsmittel und liegt normalerweise im Bereich zwischen 1 und 40 Stunden.

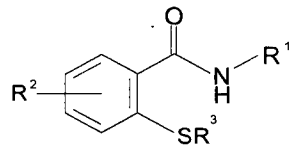
Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das 2-(Alkylthio)benzoalkylamid in einer one pot Synthese zu dem N-Alkyl-1,2-Benzisothiazolin-3-on umgesetzt. Gemäß dieser Ausführungsform legt man das 2-(Alkylthio)benzoalkylamid und die wenigstens eine starke Säure vor, und gibt bei
15 Temperaturen im Bereich von -10 bis 20 °C, bevorzugt im Bereich von 0 bis 10 °C die wenigstens eine Peroxoverbindung zu, um das N-Alkyl-1,2-Benzisothiazolin-3-on zu erhalten. Bezüglich der weiteren Verfahrensparameter, wie Lösemittel und Einsatzmengen, wird auf die vorstehenden Ausführungen verwiesen.
20

Gemäß einer alternativen Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Verfahren von N-Alkyl-1,2-Benzisothiazolin-3-onen gemäß der allgemeinen Formel (I):



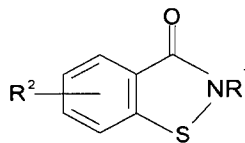
(I)

wobei R² ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Nitrogruppe oder ein Ester davon, oder ein Halogenatom bedeutet, und R¹ eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 6
30 Kohlenstoffatomen bedeutet, umfassend die Umsetzung von 2-(Alkylthio)benzoalkylamid gemäß der allgemeinen Formel (II):



(II)

worin R³ eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet, und R¹ und R² wie vorstehend definiert sind, mit einem Halogenierungsmittel in Anwesenheit von Wasser
5 unter Bildung eines 1,2-Benzisothiazolin-3-ons, dargestellt durch die folgende Formel (I):



(I)

10 worin R¹ und R² wie vorstehend definiert sind.

Die vorliegende Erfindung umfasst daher auch ein Verfahren zur Herstellung eines N-Alkyl-1,2-Benzisothiazolin-3-ons, bei dem ein 2-(Alkylthio)benzoalkylamid, dargestellt durch die allgemeine Formel (II) mit einem Halogenierungsmittel in Anwesenheit von
15 Wasser in einer Stufe unter Bildung des N-Alkyl-1,2-Benzisothiazolin-3-ons umgesetzt wird.

Die erfindungsgemäße Verfahrensweise ist dadurch gekennzeichnet, dass ein N-Alkyl-1,2-Benzisothiazolin-3-on auf einfache Art und Weise durch zyklisieren eines 2-(Alkylthio)benzoalkylamids mit einem Halogenierungsmittel und in Anwesenheit von
20 Wasser hergestellt werden kann.

Das Verfahren ist gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung auch dadurch gekennzeichnet, dass es die Herstellung eines N-Alkyl-1,2-Benzisothiazolin-3-ons in einem Eintopfverfahren durch die Stufen der Durchführung einer Reaktion zwischen einem 2-Halogenbenzoalkylamid und einem Alkanthiol in Anwesenheit einer Base in einem
25 heterogenen Lösungsmittelsystem, das ein in Wasser unlösliches Lösungsmittel enthält, unter Bildung eines 2-(Alkylthio)benzoalkylamids, Abtrennen der Phase, die das 2-(Alkylthio)benzoalkylamid enthält, von der wässrigen Phase, Umsetzen des 2-

(Alkylthio)benzoalkylamids mit einem Halogenierungsmittel in Anwesenheit von Wasser, unter Bildung eines N-Alkyl-1,2-Benzisothiazols-3-ons.

Das Halogenierungsmittel, das bei der Herstellung der N-Alkyl-1,2-Benzisothiazolin-3-one eingesetzt wird ist allgemein ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Chlor, Brom, Sulfurylchlorid und Sulfurylbromid, wobei Chlor und Sulfurylchlorid bevorzugt sind. Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird als Halogenierungsmittel Chlor eingesetzt.

Das Halogenierungsmittel wird üblicherweise in einer Menge im Bereich von 0,8 bis 3,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 2,0 Mol, pro Mol 2-(Alkylthio)benzoalkylamid, verwendet.

Wasser wird bei dem Verfahren zur Bildung eines N-Alkyl-1,2-Benzisothiazol-3-ons üblicherweise in einer Menge im Bereich von 0,8 bis 5,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 3,0 Mol pro Mol 2-(Alkylthio)benzoalkylamid zugesetzt. Wenn die Wassermenge weniger als 0,8 Mol oder mehr als 5,0 Mol beträgt, treten Nebenreaktionen auf, die zu einer Verringerung der Ausbeute an N-Alkyl-1,2-Benzisothiazol-3-on führen.

Lösungsmittel, die bei dem Verfahren zur Herstellung von N-Alkyl-1,2-Benzisothiazolin-3-onen verwendet werden, unterliegen keiner speziellen Beschränkung, solange sie gegenüber der Reaktion inert sind. Beispiele für bei der Reaktion verwendbaren Lösungsmittel umfassen Kohlenwasserstoffe, wie n-Hexan, n-Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol und Xylol; und halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, 1,2-Dichlorethan und Chlorbenzol. Die Menge des verwendeten Lösungsmittels liegt normalerweise beim ein bis dreißigfachen des Gewichts des 2-(Alkylthio)benzoalkylamids.

Die Reaktionstemperatur des Verfahrens liegt üblicherweise im Bereich von 50 bis 90°C, vorzugsweise im Bereich von 70 bis 80°C. Die Reaktionszeit variiert mit der Reaktionstemperatur und dem Reaktionslösungsmittel und liegt üblicherweise im Bereich zwischen 1 und 40 Stunden.

Das Isolieren des N-Alkyl-1,2-Benzisothiazolin-3-ons aus dem nach dem vorstehenden Verfahren erhaltenen Reaktionsgemisch kann durch übliche Trennverfahren, wie Extraktion, Filtration und Destillation erfolgen.

- 5 Beispiele für bevorzugte N-Alkyl-1,2-Benzisothiazolin-3-one, dargestellt durch die allgemeine Formel (I), die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhalten werden können, umfassen das N-Methyl-1,2-Benzisothiazolin-3-on oder das n-Butyl-1,2-Benzisothiazolin-3-on.

- 10 **Die folgenden Beispiele dienen zur weiteren Veranschaulichung der vorliegenden Erfindung:**

- Beispiel 1: Herstellung von N-Methyl-1,2-Benzisothiazolin-3-on (M-BIT) ausgehend
15 von 2-(Methylthio)benzomethylamid

- In einen 500 ml Glasreaktor mit Blattrührer werden unter Rühren und Stickstoffspülung 225 g Chlorbenzol, 90,5 g (0,5 mol) 2-(Methylthio)benzomethylamid, 1 g Ameisensäure, 0,165 g $\text{Na}_2\text{O}_4\text{W} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, 0,08 g Phenylphosphonsäure und 0,75 g
20 Tetrabutylammoniumhydrogensulfat vorgelegt, und das Reaktionsgemisch wurde auf 5°C mit Hilfe eines Eisbades abgekühlt.

Daran anschließend wurden 58,9 g (0,5 mol) Salzsäure (31%ig) hinzugegeben und über einen Zeitraum von 3 Stunden 51,0 g (0,525 mol) H_2O_2 (35%ig in Wasser) hinzugegeben. Die Temperatur wurde mittels Kühlung bei 5 bis 10°C gehalten.

- 25 Daran anschließend wurde das Eisbad entfernt. Über einen Zeitraum von 3 Stunden erwärmte sich die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur (22°C).

Unter vermindertem Druck von 670 mbar erwärmte man dann die Reaktionsmischung auf einen Temperaturbereich von etwa 70 bis 80°C für 3 Stunden.

- 30 Der Ansatz wurde unter Rühren auf Raumtemperatur gekühlt, 2 mal mit 250 ml 1%iger Sodalösung im Scheidetrichter gewaschen und getrennt. Die organische Phase wurde bei 20 mbar und max. 90°C eingeeengt. Erhalten wurden 75,0 g Produkt mit 96%iger Reinheit, was einer Ausbeute an N-Methyl-1,2-Benzisothiazolin-3-on von 87,3% entspricht.

Beispiel 2: Herstellung von N-Methyl-1,2-Benzisothiazolin-3-on (M-BIT) ausgehend von 2-(Methylthio) benzomethylamid in zweistufiger Fahrweise

- 5 In einem 200 ml Glasreaktor mit Magnetrührer werden 36,2 g (0,2 mol) 2-(Methylthio) benzomethylamid, 0,066 g Natriumwolframat, 0,032 g Phenylphosphonsäure und 0,3 g tetra Butylammoniumhydrogensulfat vorgelegt und auf 35 °C erwärmt.
- Innerhalb von 30 min werden 20,4 g (0,21 mol) Wasserstoffperoxid zugetropft und die Temperatur unter Kühlung bei 32 bis 38 °C gehalten. Es wurde weitere 3 Stunden
- 10 nachgerührt und anschließend bei 20 mbar und max. 90°C Wasser abdestilliert. Das erhaltene Methylsulfinylbenzomethylamid weist eine Reinheit per GC von 93,2 area% auf.

- Der gesamte Ansatz wurde mit 90 g Chlorbenzol verdünnt und auf 5 °C gekühlt. Innerhalb von 30 min wurden 25,9 g (0,22 mol) Salzsäure 31% unter Kühlung bei 5 bis 10 °C
- 15 zugetropft und weitere 30 min bei dieser Temperatur nachgerührt. Anschließend wurde auf 75 bis 80 °C erwärmt und 2 h bei dieser Temperatur gerührt.

- Der Ansatz wurde unter Rühren auf Raumtemperatur gekühlt, 2 mal mit 100 ml 1%iger Sodalösung im Scheidetrichter gewaschen und getrennt. Die organische Phase wurde bei
- 20 20 mbar und max. 90°C eingengt. Erhalten wurden 28,7 g Produkt mit 95,3%iger Reinheit, was einer Ausbeute an N-Methyl-1,2-Benzisothiazolin-3-on von 82,9% entspricht.

- 25 Beispiel 3: Herstellung von N-Methyl-1,2-Benzisothiazolin-3-on (M-BIT) ausgehend von 2-(Methylthio)benzomethylamid unter Verwendung von Sulfurylchlorid in Anwesenheit von Wasser

- In einen 500 ml Vierhalskoben, ausgerüstet mit einem Rührer, Thermometer und Kühler,
- 30 wurden 36,2 g (0,2 Mol 2-(Methylthio)benzomethylamid, 100 g Monochlorbenzol und 4,32 g (0,24 Mol) Wasser gegeben.

Anschließend wurden 29,7 g (0,22 Mol) Sulfurylchlorid unter Rühren bei einer Temperatur von 5 bis 15°C zugegeben und auf eine Temperatur von 70 bis 80°C erwärmt. Die Reaktion konnte über einen Zeitraum von einer Stunde erfolgen.

Der Ansatz wurde unter Rühren auf Raumtemperatur gekühlt, 2 mal mit 100 ml 1%iger Sodalösung im Scheidetrichter gewaschen und getrennt. Die organische Phase wurde bei 20 mbar und max. 90°C eingengt. Erhalten wurden 31,0 g Produkt mit 94,0%iger
5 Reinheit, was einer Ausbeute an N-Methyl-1,2-Benzisothiazolin-3-on von 88,3% entspricht.

Beispiel 4: Herstellung von N-Methyl-1,2-Benzisothiazolin-3-on (M-BIT) ausgehend
10 von 2-(Methylthio)benzomethylamid unter Verwendung von Chlor in Anwesenheit von
Wasser

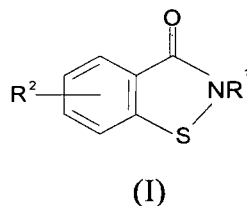
In einen 500 ml Vierhalskoben, ausgerüstet mit einem Rührer, Thermometer, Gaseinleitung und Kühler, wurden 36,2 g (0,2 Mol 2-(Methylthio)benzomethylamid, 100 g
15 Monochlorbenzol und 4,32 g (0,24 Mol) Wasser gegeben.

Anschließend wurden 14,2 g (0,2 Mol) Chlor unter Rühren bei einer Temperatur von 5 bis 15°C eingeleitet und auf eine Temperatur von 70 bis 80°C erwärmt. Die Reaktion konnte über einen Zeitraum von einer Stunde erfolgen.

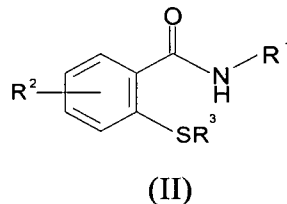
20 Der Ansatz wurde unter Rühren auf Raumtemperatur gekühlt, 2 mal mit 100 ml 1%iger Sodalösung im Scheidetrichter gewaschen und getrennt. Die organische Phase wurde bei 20 mbar und max. 90°C eingengt. Erhalten wurden 29,8 g Produkt mit 96,5%iger Reinheit, was einer Ausbeute an N-Methyl-1,2-Benzisothiazolin-3-on von 87,1%
25 entspricht.

Patentansprüche

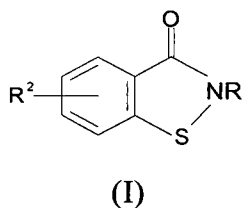
1. Verfahren zur Herstellung von N-Alkyl-1,2-Benzisothiazolin-3-onen gemäß der allgemeinen Formel (I):



wobei R^2 ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Nitrogruppe oder ein Ester davon, oder ein Halogenatom bedeutet, und R^1 eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet, umfassend die Umsetzung von 2-(Alkylthio)benzoalkylamid gemäß der allgemeinen Formel (II):

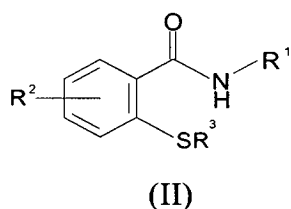


worin R^3 eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet, und R^1 und R^2 wie vorstehend definiert sind, mit einer Peroxoverbindung und einer Säure oder einem Halogenierungsmittel in Anwesenheit von Wasser unter Bildung eines 1,2-Benzisothiazolin-3-ons, dargestellt durch die folgende Formel (I):

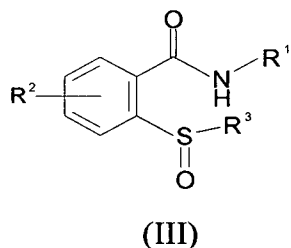


worin R^1 und R^2 wie vorstehend definiert sind.

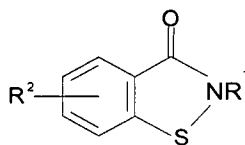
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die durch die allgemeine Formel (II) dargestellte Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 2-(Methylthio)benzomethylamid, 2-(Ethylthio)benzomethylamid, 2-(n-Propylthio)benzomethylamid, 2-(Methylthio)benzo(n-butyl)amid, 2-(Ethylthio)benzo(n-butyl)amid und 2-(n-Propylthio)benzo(n-butyl)amid.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Peroxoverbindung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Peressigsäure, Perameisensäure und Wasserstoffperoxid.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Säure ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Methansulfonsäure und Chloressigsäure ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, umfassend die Umsetzung von 2-(Alkylthio)benzoalkylamid gemäß der allgemeinen Formel (II):



worin R^1 , R^2 und R^3 wie vorstehend definiert sind, mit einer Peroxoverbindung unter Bildung eines 2-(Alkylsulfoxy)benzoalkylamids der allgemeinen Formel (III):



worin R^1 , R^2 und R^3 wie vorstehend definiert sind, und anschließende Umsetzung des 2-(Alkylsulfoxy)benzoalkylamids mit einer Säure zu dem entsprechenden 1,2-Benzisothiazolin-3-on gemäß der allgemeinen Formel (I),



(I)

worin R² und R¹ wie vorstehend definiert sind.

- 5
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung des 2-(Alkylthio)benzoalkylamids mit der Säure in 2 Schritten vorgenommen wird, wobei in einem ersten Schritt 0,8 bis 3,0 Mol Säure je Mol 2-(Alkylsulfoxy)benzoalkylamid hinzugegeben werden, und in einem zweiten Schritt, nach der Zugabe der Peroxoverbindung, 1,0 bis 2,0 Mol Säure je Mol 2-(Alkylsulfoxy)benzoalkylamid hinzugegeben werden.
- 10
7. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Halogenierungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Chlor, Brom und Sulfurylchlorid.
- 15
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das hergestellte N-Alkyl-1,2-Benzisothiazolin-3-on N-Methyl-1,2-Benzisothiazolin-3-on oder n-Butyl-1,2-Benzisothiazolin-3-on ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/000033

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07D275/04
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	YUZURU UCHIDA ET AL: "The thermal decomposition of N,0-diacyl-N-t-butylhydroxylamines. II. Thermal rearrangement of 0-acyl-N-(2-(methylthio)-benzoyl)-N-t-butylhydroxylamines", BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN, CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN, TOKYO, JP, vol. 54, no. 6, 1981, pages 1781-1786, XP002726342, ISSN: 0009-2673, DOI: 10.1246/BCSJ.54.1781 Seite 1782, Schema 2, Verbindungen 6 und 8; Seite 1784, Schema 4, Verbindung 11; Seite 1785, linke Spalte, Zeilen 49-63; rechte Spalte, Zeilen 9-27 ----- -/--	1-3,5,8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 February 2015

Date of mailing of the international search report

06/03/2015

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hass, Christian

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	UCHIDA Y ET AL: "THE THERMAL DECOMPOSITION OF N,O-DIACYL-N-T-BUTYLHYDROXYLAMINES. III. NOVEL ROUTES TO 2-SUBSTITUTED 1,2-BENZISOTHIAZOL-3-(2H)-ONES", BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN, CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN, TOKYO, JP, vol. 55, no. 4, April 1982 (1982-04), pages 1183-1187, XP002736282, ISSN: 0009-2673, DOI: 10.1246/bcsj.55.1183 cited in the application Seite 1183, linke Spalte, Reaktionsschema 5a -> 4a; rechte Spalte, Reaktionsschema unten, Umsetzung Verbindung 8 -> 5; Seite 1185, rechte Spalte, Zeile 41 bis Seite 1186, linke Spalte, Zeile 46 -----	1-3,5,8
A	Y. Uchida et al.: "A Novel Route to 2-Substituted 1,2-Benzisothiazol-3(2H)-ones", Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1981, pages 510-511, XP002736279, ISSN: 0022-4936, DOI: 10.1039/c39810000510 Retrieved from the Internet: URL:http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/1981/C3/c39810000510#!divAbstract [retrieved on 2015-02-19] the whole document -----	1-3,5,8
A	E.A. Serebryakov et al.: "Selective Synthesis of 1,2-Benzisothiazol-3-one -1-Oxide Nitro Derivatives", Synthesis, no. 11 28 August 2001 (2001-08-28), pages 1659-1664, XP002736280, ISSN: 0039-7881, DOI: 10.1055/s-2001-16764 Retrieved from the Internet: URL:https://www.thieme-connect.de/DOI/DOI?10.1055/s-2001-16764 [retrieved on 2015-02-19] Seite 1659, Schema 1; Seite 1662, rechte Spalte, Zeilen 31-42 ----- -/--	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/000033

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ZLOTIN S G ET AL: "Synthetic utilization of polynitroaromatic compounds. 2. Synthesis of 4,6-dinitro-1,2-benzisothiazol-3-ones and 4,6-dinitro-1,2-benzisothiazoles from 2-benzylthio-4,6-dinitrobenzamides", THE JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, vol. 65, no. 25, 10 November 2000 (2000-11-10), pages 8439-8443, XP002718195, ISSN: 0022-3263, DOI: 10.1021/J0000480C [retrieved on 2000-11-10] Seite 8440, Schema 2; Seite 8442, linke Spalte, Zeilen 25-37 -----	1
A	DE 35 00 577 A1 (BASF AG [DE]) 10 July 1986 (1986-07-10) cited in the application claim 1 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/000033

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 3500577	A1	10-07-1986	CA 1269985 A1 05-06-1990
			DE 3500577 A1 10-07-1986
			EP 0187349 A2 16-07-1986
			HU 198029 B 28-07-1989
			JP S61161271 A 21-07-1986
			US 4736040 A 05-04-1988

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C07D275/04
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C07D

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	YUZURU UCHIDA ET AL: "The thermal decomposition of N,O-diacyl-N-t-butylhydroxylamines. II. Thermal rearrangement of O-acyl-N-(2-(methylthio)-benzoyl)-N-t-butylhydroxylamines", BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN, CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN, TOKYO, JP, Bd. 54, Nr. 6, 1981, Seiten 1781-1786, XP002726342, ISSN: 0009-2673, DOI: 10.1246/BCSJ.54.1781 Seite 1782, Schema 2, Verbindungen 6 und 8; Seite 1784, Schema 4, Verbindung 11; Seite 1785, linke Spalte, Zeilen 49-63; rechte Spalte, Zeilen 9-27 ----- -/-	1-3,5,8



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. Februar 2015

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

06/03/2015

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hass, Christian

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	UCHIDA Y ET AL: "THE THERMAL DECOMPOSITION OF N,O-DIACYL-N-T-BUTYLHYDROXYLAMINES. III. NOVEL ROUTES TO 2-SUBSTITUTED 1,2-BENZISOTHIAZOL-3-(2H)-ONES", BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN, CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN, TOKYO, JP, Bd. 55, Nr. 4, April 1982 (1982-04), Seiten 1183-1187, XP002736282, ISSN: 0009-2673, DOI: 10.1246/bcsj.55.1183 in der Anmeldung erwähnt Seite 1183, linke Spalte, Reaktionsschema 5a -> 4a; rechte Spalte, Reaktionsschema unten, Umsetzung Verbindung 8 -> 5; Seite 1185, rechte Spalte, Zeile 41 bis Seite 1186, linke Spalte, Zeile 46 -----	1-3,5,8
A	Y. Uchida et al.: "A Novel Route to 2-Substituted 1,2-Benzisothiazol-3(2H)-ones", Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1981, Seiten 510-511, XP002736279, ISSN: 0022-4936, DOI: 10.1039/c39810000510 Gefunden im Internet: URL:http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/1981/C3/c39810000510#!divAbstract [gefunden am 2015-02-19] das ganze Dokument -----	1-3,5,8
A	E.A. Serebryakov et al.: "Selective Synthesis of 1,2-Benzisothiazol-3-one -1-Oxide Nitro Derivatives", Synthesis, Nr. 11 28. August 2001 (2001-08-28), Seiten 1659-1664, XP002736280, ISSN: 0039-7881, DOI: 10.1055/s-2001-16764 Gefunden im Internet: URL:https://www.thieme-connect.de/DOI/DOI?10.1055/s-2001-16764 [gefunden am 2015-02-19] Seite 1659, Schema 1; Seite 1662, rechte Spalte, Zeilen 31-42 ----- -/--	1

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	ZLOTIN S G ET AL: "Synthetic utilization of polynitroaromatic compounds. 2. Synthesis of 4,6-dinitro-1,2-benzisothiazol-3-ones and 4,6-dinitro-1,2-benzisothiazoles from 2-benzylthio-4,6-dinitrobenzamides", THE JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, Bd. 65, Nr. 25, 10. November 2000 (2000-11-10), Seiten 8439-8443, XP002718195, ISSN: 0022-3263, DOI: 10.1021/J0000480C [gefunden am 2000-11-10] Seite 8440, Schema 2; Seite 8442, linke Spalte, Zeilen 25-37 -----	1
A	DE 35 00 577 A1 (BASF AG [DE]) 10. Juli 1986 (1986-07-10) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/000033

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 3500577	A1	10-07-1986	CA 1269985 A1 05-06-1990
			DE 3500577 A1 10-07-1986
			EP 0187349 A2 16-07-1986
			HU 198029 B 28-07-1989
			JP S61161271 A 21-07-1986
			US 4736040 A 05-04-1988
