



147.698

~~147.400~~

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ACIDOS ACILAMINO-SULFONICOS SUBSTITUIDOS DE HALOGENOS", a favor de la razón social suiza J. R. GEIGY, A.G., residente en Basel, Suiza.

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Se ha encontrado que se obtienen ácidos acilamino-sulfónicos valiosos substituídos de halógenos de la serie aromática y heterocíclica cuando se transforman derivados de ácido carbónico respectivamente thiocarbónico capaces
5. de reaccionar o materias respectivamente mezclas de éstas que forman tales compuestos con ácidos aminosulfónicos que contienen hidrógeno iso- respectivamente heterocíclico, sustituible en el átomo de nitrógeno, siendo elegidos los componentes de reacción de manera que en el producto final
10. se halle presente a lo menos un átomo de halógeno.



- Como derivados de ácido carbónico respectivamente thiocarbónico que pueden ser empleados para la condensación, se prestan cloruros respectivamente ésteres, amidas, imidas o anhídridos del ácido carbónico respectivamente thiocarbónico, entiéndense bajo cloruros de ácido carbónico respectivamente thiocarbónicos: cloruro carbonílico, cloruro thiocarbonílico, cloruros de ácido carbamino alifáticos, aralifáticos, alifático-aromáticos, aromáticos y heterocíclicos, más también ésteres de cloruro de ácido carbónico.
- 15.
20. Han demostrado ser especialmente valiosos cloruros de ácido carbamínico sustituidos de halógeno y/o alquilo aromáticos, alifático-aromáticos y heterocíclicos, así como ésteres de ácido cloruro carbónico sustituidos de halogenuro y/o alquilo aromáticos.
25. Estos productos de condensación reivindicados también pueden ser obtenidos por adaptación de isocianatos, particularmente ésteres de ácidos isociánico aromáticos sustituidos de halógeno y/o alquilo, a ácidos aminosulfónicos aromáticos o heterocíclicos. Se obtienen cuerpos parecidos en la adaptación de ácidos de ácido carbamínico-cloruro sulfónico respectivamente ácidos isocianatsulfónico a aminas aromáticas o heterocíclicas apropiadas. Además, la adaptación de ésteres de ácido isothiociánico saturados o no saturados alifáticos, aralifáticos y aromáticos, muy
- 30.
35. especialmente de aceites de mostaza sustituidos de halógeno a ácidos amino sulfónicos aromáticos y heterocíclicos, particularmente sustituidos de halógeno y/o de alquilo conduce a productos interesantes, solubles en el agua. No obstante, también otros métodos, como por ejemplo la transformación de carbono sulfurado con los ácidos aminosulfónicos
- 40.



- cos mencionados en presencia de catalizadores apropiados, por ejemplo de bióxido de hidrógeno o azufre, conduce a derivados de ácido thiocarbónicos solubles en el agua. Es evidente que por calentamiento, respectivamente fundición en medios de disolución o de suspensión apropiados de los ácidos aminosulfónicos con urea respectivamente thiourea o uretanos bajo separación de amoníaco o alcohol pueden conseguirse productos parecidos. Por otra parte, también mediante sulfonización ulterior de ureas, thioureas y uretanos completamente condensados, difícilmente solubles o insolubles, que contengan a lo menos un átomo de halógeno, se pueden obtener ácidos sulfónicos con propiedades sorprendentemente excelentes. También los ácidos de ácido carbonalquilo y arilo producen en la condensación con ácidos aminosulfónicos bajo desarrollo de nitrógeno a derivados de urea.
- 45.
- 50.
- 55.

En todos estos métodos, la sustitución de los componentes debe tener lugar de modo que en el producto final se halle presente a lo menos un halógeno. Este puede encontrarse en cada uno de los componentes de reacción o también en ambos a la vez.

60.

Los cloruros de ácido carbamínico, ésteres de ácido clorocarbónico, ésteres de ácido isociánico y aceites de mostaza, empleados como material de partida, pueden ser obtenidos según procedimientos conocidos. Por transformación de aminas primarias o secundarias alifáticas, alifático-aromáticas, aromáticas, heterocíclicas, aralifáticas, aralifáticas-aromáticas, como anilina, toluidina, 4-cloranilina, 3,4-dicloranilina, 2,5-dicloranilina, 2,4-dicloranilina, 5,8-diclor-1-naftilamina, 3-cloro-4-metil-6-metoxi-

65.

70.



- anilina, 3-cloro-4-metilo-6-aetoxianilina, 3,4-dicloro-6-metoxianilina, 4-nitranilina, etil-anilina, 4-laurilanilina, alurilfenilamina, difenilamina, 4,4'-éter diclor-2-amino-difenílico, 4'-cloro-4-sulfonaminodifenílico, 2-aminobenz-
75. thiazol, 3,4,5-tricloranilina, 2,4,5-tricloranilina, laurilamina,  $\alpha$ -dodecibencilamina, etc., con fosgeno, se producen en reacción simple los cloruros de ácido carbamínico. Por transformaciones apropiadas, conocidas en sí estas últimas, recuperadas de las aminas primarias correspondientes, se dejan transformar fácilmente en ésteres de
80. ácido isociánico. Por transformación de alcoholes, por ejemplo alcohol dodecílico o fenoles, particularmente fenoles sustituidos de halógeno como 4-clorfenol, 3,4-diclorfenol, 3-metil-4-clorfenol, 2,4-diclorfenol, 4-nitrofenol,
85. etc., con fosgeno en presencia de bases terciarias, se producen los ésteres de cloruro de ácido carbónico capaces de reaccionar. Por otra parte, se pueden recuperar isothiocianatos, según procedimientos conocidos, de aminas, de un modo especial resultan accesibles y valiosos aquellos
90. que por transposición son obtenidos de éster del ácido thiociánico. Los halogenuros bencílicos, halogenuros bencílicos halogenados en núcleo, más también halogenuros alquílicos saturados o no saturados, forman un material de partida apropiado.
95. Como ácidos aminosulfónicos aromáticos de los difenil-les amínicos, de los éteres difenilamínicos, metanos aminodifenílicos, sulfuros aminodifenílicos, óxidos sulfoaminodifenílicos, sulfones aminodifenílicos, aminodifenilaminas, quetonas aminodifenílicas, anilidas aminobenzóicas, ureas
100. aminodifenílicas, thioureas aminodifenílicas, pero también



ácidos sulfónicos simples de la anilina, de la naftilamina, de la anisidina, del nitranilina, etc., son valiosos. Para ello se prestan especialmente derivados sustituidos de halógeno y/o de alquilo de los ácidos aminosulfónicos

105. o poliaminosulfónicos antes mencionados como 3,4-dicloranilina-6-ácido sulfónico, 4-cloranilin ácido sulfónico, 4,4'-diclor-2-amino-1,1'-éter difenílico-2'-ácido sulfónico, 4-cloro-4'-amino-1,1'-éter difenílico-2'-ácido sulfónico, 4,2'-dicloro-4'-amino-1,1'-éter difenílico-2-ácido sulfónico,

110. 3-metil-4-cloro-4'-amino-1,1'-éter difenílico-2'-ácido sulfónico, 3,4-dicloro-4'-amino-1,1'-sulfuro difenílico-2'-ácido sulfónico, 3,4-dicloro-2'-amino-1,1'-sulfuro difenílico-4'-ácido sulfónico, 4-cloro-4'-amino-1,1'-sulfóxido difenílico-2'-ácido sulfónico, 4-cloro-4'-sulfonaminodifenílico-2'-ácido sulfónico,

115. 3,4-dicloro-4'-aminodifenilamina-2-ácido sulfónico, 4,4'-dicloro-2-amino-1,1'-difenilmetano-2'-ácido sulfónico, 4-cloro-4'-aminodifenilquetona-3-ácido sulfónico, 3'-aminobenzoil-3,4- dicloranilida-6-ácido sulfónico, etc. De los ácidos aminosulfónicos heterocíclicos se mencionan los ácidos aminobenzthiazolsulfónicos, los ácidos aminocarbazolsulfónicos, los ácidos aminoacilcarbazolsulfónicos, los ácidos aminodifenilenoxydsulfónicos, los ácidos aminofenothioxinsulfónicos, etc.; también en este caso han manifestado ser especialmente valiosos los productos sustituidos de halógeno.

120.

125.

Por elección apropiada de los sustituyentes es posible elaborar productos con uno o varios ácidos sulfónicos. Así, por ejemplo, por reacción de fosgeno, thiofosgeno o carbono sulfurado sobre ácidos aminodifeniletermonosulfónicos halogenados se producen ureas respectivamente

130.



thioureas con dos grupos de ácido sulfónico. Por otra parte, por reacción, por ejemplo de cloruros de ácido carbamínico mencionados, especialmente de cloruros de ácido carbamínico halogenados, alifatoaromáticos y heterocíclicos sobre ácidos aminosulfónicos se producen ureas con un grupo de ácido sulfónico. El invento requiere, pues, ácidos sulfónicos de urea- y thiourea tanto simétricos como simétricos, lo mismo que los que en el nitrógeno se presentan más o menos completamente alquilados, aralquilados o arilados. Por condensación de ácidos aminosulfónicos o ácidos alquilaminosulfónicos con cloruros de ácido carbamínico N-primarios o secundarios, se hace posible obtener ureas di-, tri- y tetrasustituídas. Por transformación de ácidos aminosulfónicos y ácidos alquilaminosulfónicos con urea nítrica o cianato, se obtienen derivados de urea asimétricos mono- y di-sustituídos. Estos últimos pueden ser condensados ulteriormente con cloruros ácidos, cloruros alquílicos, aldehidos, etc. Sin embargo, siempre es condición primordial que después de la condensación esté presente en el producto de reacción, a lo menos, un átomo de halógeno.

Los ácidos sulfónicos requeridos simétricos y particularmente asimétricos de urea, respectivamente thiourea así como uretanos, se prestan prominentemente para proteger lana, plumas, pieles, pelos, papel, material textil, cuero, fibras naturales o artificiales u objetos que contengan estas materias, contra la polilla y otras parásitos de materias textiles, Muy especialmente se llama la atención sobre la conocida resistencia al lavado



y enfurtido de los productos empleados. Por sustitución apropiada, se prestan además como medios de desinfección, bactericidas, fungicidas e insecticidas, como cáustico excelente, libre de mercurio para simientes, luego como 165. medios valiosos contra parásitos sanguíneos y también como medios para la industria textil.

Ejemplo 1.

16 partes de 4'-amino-4'-cloro-5'-metil-1,1'-éter difenílico-2-ácido sulfónico se ponen en solución en 170. 250 partes de agua con la cantidad necesaria de solución de sosa al 10 %. A esta solución se añaden 30 partes de acetato sódico cristalizado y se introduce fosgeno a 40-50° C, hasta que una prueba no indique ya ninguna amina libre. Luego la solución es neutralizada con exactitud 175. mediante sosa, la urea, una urea N, N'-4,4'-(3",3" - dimetil-4",4" -diclordifeniloxi)-3,3'-disulfondifenílico se precipita en forma de masa pastosa, se la separa, seca, tritura, resultando un polvo claro, fácilmente soluble en el agua. El rendimiento es el cuantitativo.

180. En lugar del 4-amino-4'-cloro-5'-metil-1,1'-difenil-éter-2-ácido sulfónico, también puede ser empleado el 4-amino-4'-amil-6'-cloro-1,1'-éter difenílico-2-ácido sulfónico, el 4-amino-2',4',5'-tricloro-1,1'-éter difenílico-2-ácido sulfónico, el 2-amino-2',4',5'-tricloro-1,1'-éter difenílico-4-ácido sulfónico, el 2-amino-5,4'-dicloro-1,1'-éter difenílico-4-ácido sulfónico, el 2-amino 5,4'-dicloro-5'-metil-1,1'-éter difenílico-4-ácido sulfónico, el 4-amino-2'-cloro-1,1'-éter difenílico-2-ácido sulfónico, el 4-amino-4',6'-dicloro-1,1'-éter difenílico-2-ácido sulfónico, el 2-amino-4',6'-dicloro-1,1'-éter difenílico-4-190.



- ácido sulfónico, el 4-amino-4'-cloro-1,1'-éter difenílico-2-ácido sulfónico, el 2-amino-4'-cloro-1,1'-éter difenílico-4-ácido sulfónico, el 2-amino-4'-cloro-5'-metil-1,1'-éter difenílico-4-ácido sulfónico, el 4-amino-4',5'-dicloro-1,1'-éter difenílico-2-ácido sulfónico, el 4-amino-4'-cloro-3',5'-dimetil-1,1'-éter difenílico-2-ácido sulfónico, el 2-amino-4'-cloro-3',5'-dimetil-1,1'-éter difenílico-4-ácido sulfónico, el 4-amino-4'-cloro-3'-metil-6'-isopropil-1,1'-éter difenílico-2-ácido sulfónico, el 2-amino-4'-cloro-3'-metil-6'-isopropil-1,1'-éter difenílico-4-ácido sulfónico, el 2-amino-3',6'-dicloro-1,1'-éter difenílico-4-ácido sulfónico, el 4-amino-3',6'-dicloro-1,1'-éter difenílico-2-ácido sulfónico, o el 2-amino-4'-amil-6'-cloro-1,1'-éter difenílico-4-ácido sulfónico.
- 195.
- 200.
205. Estos ácidos difeniletersulfónicos son recuperados según procedimientos por condensación y reducción subsiguiente de ácidos p-clornitrobenzolsulfónicos respectivamente ácidos o-clornitrobenzolsulfónicos con fenoles correspondiente.
210. Ejemplo 2.
- 17,8 partes de sodio 2-amino-4,4'-dicloro-1,1'-éter difenílico-2'-ácido sulfónico, obtenido por sulfuración suave de 2-amino-4,4'-dicloro-1,1'-éter difenílico, se disuelven en 200 partes de agua, se añaden 30 partes de acetato de sodio cristalizado y se introduce fosgeno a 40-50°C; el producto separado es recogido en sosa y luego separado por salificación con solución de sal común saturada, después de lo cual se precipita en forma cristalina bonita la urea. El rendimiento en urea de N, N'-2, 2'-(4",4"-dicloro-2",2"-disulfodifenoxi)-5,5'-diclordife-
- 215.
- 220.



nílica es el teórico.

- En lugar del ácido sulfónico arriba mencionado, pueden ser empleados otros ácidos difeniletersulfónicos, y eso tales que pueden ser obtenidos por sulfuración ulterior de éteres difenílicos no sulfurados, por ejemplo,
- 225.- 4-amino-4'-cloro-1,1'-éter difenílico-2'-ácido sulfónico, 4-amino-4'-cloro-5'-metil-1,1'-éter difenílico-2'-ácido sulfónico, 4-amino-2,4'-dicloro-1,1'-éter difenílico-2'-ácido sulfónico, 2-amino-4,4'-dicloro-5'-metil-1,1'-éter difenílico-2'-ácido sulfónico, 4-amino-2,4'-dicloro-5'-metil-1,1'-éter difenílico-2'-ácido sulfónico, 2-amino-4,4',5'-tricloro-1,1'-éter difenílico-2'-ácido sulfónico, 4-amino-2,4',5'-tricloro-1,1'-éter difenílico-2'-ácido sulfónico, 2-amino-4,2'-dicloro-1,1'-éter difenílico-4'-ácido sulfónico, 4-amino-4',6'-dicloro-1,1'-éter difenílico-2'-ácido sulfónico, 2-amino-4,4',6'-tricloro-1,1'-éter difenílico-2'-ácido sulfónico, 2-amino-4',6'-dicloro-1,1'-éter difenílico-2'-ácido sulfónico, 2-amino-4,4',5-tricloro-5'-metil-1,1'-éter difenílico-2'-ácido sulfónico, 2-amino-4,4',5-tricloro-1,1'-éter difenílico-2'-ácido sulfónico, 2-amino-4-cloro-4'-amil-1,1'-éter difenílico-2'-ácido sulfónico o 4-amino-2-cloro-4'-amil-1,1'-éter difenílico-2'-ácido sulfónico.

Ejemplo 3.

245. 20 partes de 3-amino-4'-cloro-4-(4"-cloro-5"-metil-2"-fenoxiácidosulfónico)-1,1'-sulfonodifenílico, obtenidos por condensación de 4,4'-dicloro-3-nitro-1,1'-sulfono difenílico y 3-metil-4-clorofenol mediante legía de cal a 120-150<sup>o</sup>, reducción y sulfonación del producto de condensación a 95<sup>o</sup>C, con monohidrato durante 3 horas,
- 250.



se disuelven en 250 partes de agua con ayuda de sosa, se añaden 30 partes de acetato sódico y se introduce a 40-50°C fosgeno, hasta que ya no se percibe amina; eventualmente hay que añadir, además, acetato. En la acidificación se precipita el ácido thiourea sulfónico en forma pastosa. Se le separa por prensado y se seca. El rendimiento es el cuantitativo.

También pueden ser empleados otros ácidos fenoxi-difenilsulfon-sulfónicos, como 3-amino-4'-cloro-2-(4"-cloro-3"-metil-2"-fenoxi ácido sulfónico)-1,1'-sulfono difenílico o 3-amino-4',5'-dicloro-4-(4"-cloro-3"-metil-2"-fenoxi ácido sulfónico)-1,1'-sulfono difenílico.

Ejemplo 4.

17 partes de sodio 2-amino-4'-cloro-1,1'-sulfuro difenílico-4-ácido al sulfono, obtenido por condensación y reducción subsiguiente de 4-clorthiofenol y o-ácido cloro-nitrobenzolsulfónico, se disuelven en 250 partes de agua, se añaden 30 partes de acetato sódico cristalizado, y se introduce fosgeno a 40-50°C., hasta que no aparezca ya amina. La masa pastosa disgregada es separada, transformada en la sal sódica y concentrada por vaporación en el vacío. La urea presenta un polvo de coloración clara que se disuelve claro en agua. El rendimiento es el cuantitativo.

En lugar del ácido 2-amino-4'-cloro-1,1'-sulfuro difenílico-4-sulfónico, también puede ser empleado el 4-amino-4'-cloro-1,1'-sulfuro difenílico-2-ácido sulfónico, el 2-amino-4',5'-dicloro-1,1'-sulfuro difenílico-4-ácido sulfónico, el 4-amino-4',5'-dicloro-1,1'-sulfuro difenílico-2-ácido sulfónico, el 4-amino-3',6'-dicloro-1,1'- sulfu-



- ro difenílico-2-ácido sulfónico, el 2-amino-3',6'-dicloro-1,1'-sulfuro difenílico-4-ácido sulfónico, el 4-amino-4'-bromo-1,1'-sulfuro difenílico-2-ácido sulfónico, el 2-amino-4'-bromo-1,1'-sulfuro difenílico-4-ácido sulfónico, 285. el 4-amino-5'-cloro-6'-metil-1,1'-sulfuro difenílico-2-ácido sulfónico, el 4-amino-3'-cloro-6'-metoxi-1,1'-sulfuro difenil-2-ácido sulfónico, el 4-amino-3',4',6'-tricloro-1,1'-sulfuro difenil-2-ácido sulfónico, el 2-amino-3',4',6'-tricloro-1,1'-sulfuro difenil-4-ácido sulfónico, 290. el 4-amino-2'-4'-dicloro-1,1'-sulfuro difenil-2-ácido sulfónico, o el 2-amino-2'-4'-dicloro-1,1'-sulfuro difenil-4-ácido sulfónico.

Ejemplo 5.

- 10 partes de 4-amino-4'-cloro-1,1'-difenilamina-2-ácido sulfónico obtenido según procedimientos conocidos de p-cloro-anilina y p-ácido clornitrobenzolsulfónico se disuelven en 150 partes de agua y la cantidad necesaria de sosa, se añaden 25 partes de acetato sódico cristalizado, introduciendo a 30-40°C fosgeno hasta que no quede ya presente amina. La masa precipitada con ácido es separada, transformada con sosa en la sal sódica y extraída por salificación con sal común. El producto secado en el vacío, 300. el polvo pardo, se disuelve claro en el agua. El rendimiento es excelente.

305. En lugar del ácido difenilaminosulfónico indicado, también puede ser empleado otro ácido, como por ejemplo, 4-amino-3',4'-dicloro-1,1'-difenilamina-2-ácido sulfónico o 4-amino-4',6'-dicloro-1,1'-difenilamina-2-ácido sulfónico.

310. Ejemplo 6.



315. 20 partes de 4-amino-4'-cloro-1,1'-difenilsulfono-2-ácido sulfónico se disuelven en 250 partes de agua con la cantidad necesaria de sosa, se añaden 30 partes de acetato sódico, introduciendo fosgeno a 40-50°C. Cuando ya no hay presente amina, el ácido sulfónico precipitado es transformado en la sal sódica secándola en el vacío. El rendimiento es el cuantitativo.

320. En lugar de 4-amino-4'-cloro-1,1'-difenilsulfono-2-ácido sulfónico, también puede ser empleado el 2-amino-4'-cloro-1,1'-difenilsulfono-4-ácido sulfónico, el 4-amino-3',4'-di-cloro-1,1'-difenilsulfono-2-ácido sulfónico, o el 2-amino-3',4'-dicloro-1,1'-difenilsulfono-4-ácido sulfónico.

Ejemplo 7.-

325. 103 partes en peso de nitro-p-cloruro clorbenzílico, punto de ebullición, 11 mm 160-170°C obtenido por nitrificación de p-cloruro clorbenzílico, se remueven con 300 partes en volúmen de cloruro de benzol y 100 partes de cloruro de aluminio a 25°C hasta que haya terminado el desarrollo de ácido clorhídrico. El cloruro del benzol sobrante después de la descomposición del cloruro de aluminio con hielo, es expulsado con vapor; el radical es separado por eterificación, secado y destilado en el vacío.

330. El producto de condensación, probablemente el 2-nitro-4,4'-dicloro-1,1'-difenilmetano hierve a p.e.<sub>15</sub> 220-230°C.

335. Por reducción con hierro, se obtiene el 2-amino-4,4'-dicloro-1,1'-difenilmetano, punto de ebullición 15 mm 220-230°C.

340. 55 partes de esta base se introducen en 500 partes de monohidrato y se remueven durante 2 horas; luego se



enfría, se vierte sobre hielo, se absorbe, se lava con agua y se seca. El 2-amino-4,4'-dicloro-1,1'-difenilmetano-2'-ácido sulfónico presenta un polvo blanco de sabor dulce intenso.-10 partes de este ácido difenilmetansulfónico se disuelven mediante sosa en 150 partes de agua, se mezclan con la cantidad necesaria de acetato sódico cristalizado introduciendo fosgeno a 30-40°C hasta que haya desaparecido la reacción azoica. La urea difenilmetánica es tratada como en el ejemplo 1. Después del secado en el vacío presenta un polvo claro que se disuelve claro en el agua.

Ejemplo 8.

22 partes de 4-amino-4'-cloro-1,1'-éter difenílico y 19 partes de 3,4-diclorfenilisocianato, punto de ebullición<sub>18</sub> 118-120°, Smp.45-46°C, preparado de 3,4-dicloranilina y fosgeno, según procedimiento conocidos, se mezclan a fondo y se calientan a 120°C. A esta temperatura inicia la reacción, la temperatura aumenta por sí misma a 145°C. Después se sigue calentando durante 3 horas a 160-170°, dejando enfriar. Se obtienen 39 partes de un derivado de urea asimétrica.- 39 partes de esta N'-(4"-clorfenoxi)-fenil-N-3,4-urea diclorfenílica se introducen a 10°C en 200 partes en peso de monohidrato. Luego se enfría a -10 hasta -5°C, añadiendo a esta temperatura a gotas 35 partes en peso de óleo al 25 %, removiéndolo a esta temperatura hasta que una prueba resulte soluble en álcali diluido. Después se vierte sobre hielo, se neutraliza el ácido separándolo por salificación. El rendimiento es de 41 partes de un producto que se disuelve claro en el agua. Probablemente se ha obtenido una N'-4'-(2"-sulfo-4"-clorfenoxi)-fenil-N'-3,4-urea diclorfenílico.



Ejemplo 9.-

375. 44 partes de 4-amino-4'-cloro-1,1'-éter difenílico se mezclan con 50 partes en volumen de alcohol, 50 partes en volumen de carbono sulfonado y 0,3 partes en peso de azufre, calentando hasta hervir durante 6 horas en el refrigerador de reflujo; se escapan corrientes de hidrógeno sulfonado. La N,N'-(4",4"" -diclordi-fenoxi)-thiourea difenílica es absorbida y lavada nuevamente con un poco de alcohol. Representa escamas de brillo argentino con p.e. 380. m. de 192°.

385. 43 partes de N,N'-4,4'-(4",4"" -diclordifenoxi)-thiourea difenílica se introducen a unos 10°C en 200 partes de monohidrato, calentando lentamente a 20°C hasta que una prueba se disuelve clara en agua. La masa de sulfonización es vertida sobre hielo y extraída por salificación. La N,N'-4,4'-(2",2"" -disulfo-4",4""-diclordifenoxi)-thiourea difenílica se separa con ella.

Ejemplo 10.-

390. 16,5 partes del 2-amino-4,4'-dicloro-1,1'-difenilmetano-2'-ácido sulfónico descrito en el ejemplo 7, se disuelven en 100 partes en volumen de piridina seca, introduciendo en esta solución, en porciones reducidas, a 10° hasta 15°, bajo removido fuerte, 10 partes de diclorfenilisocianato. Después de 1 hora habrá desaparecido la 395. reacción azoica; la mezcla de reacción es tratada luego con vapor de agua hasta que no se presente ya ninguna piridina. El residuo es recogido en un litro de agua y filtrado en caliente. Del filtrador caliente se disgrega al enfriarse la N-2'-(4"-cloro-2"-sulfobencil)-5'-clorfenil-N'-3,4- 400. urea diclorfenílica en copos blancos. Estos son absorbidos,



lavados con poca agua y secados en el vacío. El rendimiento es el cuantitativo.

En lugar de 3,4-diclorfenilisocianato, también pueden ser empleados 4-clorfenilisocianato, 3-clorfenilisocianato, 2-clorfenilisocianato, 4-nitrofenilisocianato, 2,4-diclorfenilisocianato, 2,5-diclorfenilisocianato, 2,4,5-triclorfenilisocianato, 3,4,5-triclorfenilisocianato.

Ejemplo 11.

23 partes de 4-amino-4'-cloro-1,1'-éter difenil-2'-sulfonato de sodio (al 70 %) se suspenden en 100 partes en volumen de piridina seca añadiendo a 20°C bajo removido fuerte 10 partes del aceite de mostaza fenílico. La temperatura aumenta lentamente por sí misma hasta 35°C, pasando el ácido sulfónico lentamente en solución. Después de una hora no queda presente amina alguna; la solución es entonces mezclada con algo de bicarbonato, siendo expulsada la piridina con vapor de agua. Habiendo añadido 250 partes de agua caliente se lleva nuevamente a la cocción filtrando después en caliente. Del filtrato claro es precipitado mediante una solución de sal común en forma de resina espesa el producto de condensación, una N-4'(4"-cloro-2"-sulfofenoxi)-fenil-N'-thiourea fenólica. Se la seca en el vacío formando luego una masa quebradiza fácilmente soluble en el agua.

En lugar del 4-amino-4'-cloro-1,1'-éter difenil-2'-ácido sulfónico, también puede ser empleado un ácido sulfónico, como se mencionan en el ejemplo 1. A parte de aceite de mostaza fenílico, también pueden servir aceite de mostaza alílico, aceite de mostaza bencílico, aceite de mostaza 4-clorbencílico, aceite de mostaza 3,4-diclor-



bencílico, aceite de mostaza 2-clorbencílico, aceite de mostaza 3-clorfenílico.

Ejemplo 12.-

435. 15 partes de 4-amino-4'-cloro-1,1'-éter difenílico-2'-sulfonato de sodio se suspenden en 150 partes en volumen de acetona y después se añaden 3 partes de carbono sulfurado. A 10-15°C se añaden bajo removido fuerte y a gotas 50 partes en peso de bióxido de hidrógeno (al 3 %). Luego se remueve durante 3 horas a 15-20°C; si después de este tiempo, la reacción azoica aun no resultase negativa, se mezcla nuevamente con 3 partes de carbono sulfurado y después con 50 partes en peso de bióxido de hidrógeno, siguiendo removiendo durante una hora más. A continuación se vierte en una solución de sal común concentrada, se separa 445. la resina disgregada, destilando con vapor de agua. El residuo de la destilación es liberado de algo de azufre y el filtrato claro se mezcla con agua salada con lo cual el producto de condensación se desprende en forma de resina gris rojiza. Se la separa y seca en el vacío, donde se 450. solidifica en forma de una masa gris quebradiza, que al ser triturada, se transforma en un polvo claro. El producto se disuelve claro en agua.

En lugar del 4-amino-4'-cloro-1,1'-éter difenil-2'-ácido sulfónico, pueden servir también otros ácidos 455. sulfónicos de la serie de éter difenílico, como por ejemplo, los mencionados en el ejemplo 1 y 2.

Ejemplo 13.

460. 9 partes en peso de 2-amino-4,4'-dicloro-1,1'-éter difenil-2'-ácido sulfónico se disuelven en 50 partes en volumen de piridina seca. La solución es mezclada bajo



removido fuerte a 10-15<sup>o</sup> en pequeñas porciones con 10 partes de 3,4-dicloro-cloruro de ácido fenilcarbámico, y después de haber introducido todo el ácido de cloruro carbámico, se sigue calentando aun durante una hora a 465. 40-50<sup>o</sup>C. Luego se mezcla con 100 partes en volumen de solución de sosa al 10 % tratando la mezcla con vapor de agua hasta que haya desaparecido toda la piridina. El radical es enfriado, la resina disgregada es separada y recogida en 500 partes de agua caliente, se filtra en caliente, 470. precipitándose del filtrato la N-2'-(4"-cloro-2"-sulfofenoxi)-5'-cloro-N'-3,4-urea diclorfenílica con un poco de solución de sal común en forma de resina espesa de color claro. Se la separa de la capa acuosa secando en el vacío con lo que se obtiene el producto como masa quebradiza 475. clara. El rendimiento es el cuantitativo.

En lugar del 2-amino-4,4'-dicloro-1,1'-éter difenil-2'-ácido sulfónico, también pueden ser empleados otros ácidos sulfónicos de la serie de éteres difenílicos, verbigracia 4-amino-4'-cloro-5'-metil-1,1'-éter difenil-2-ácido sulfónico, 4-amino-4'-amil-6'-cloro-1,1'-éter difenil-2-ácido sulfónico, el 4-amino-2,4',5'-tricloro-1,1'-éter difenil-2'-ácido sulfónico, el 4-amino-4',6'-dicloro-1,1'-éter difenil-2-ácido sulfónico, el 2-amino-4',6'-dicloro-1,1'-éter difenil-4-ácido sulfónico, el 4-amino-480. 4',5'-dicloro-1,1'-éter difenil-2-ácido sulfónico. Más también los sulfuros aminodifenílicos, como el 4-amino-4',5'-dicloro-1,1'-sulfuro difenil -2-ácido sulfónico se 485. condensa cuantitativamente con 3,4-cloruro de ácido diclorofenilcarbámico. En vez del 3,4-cloruro de ácido diclorofenilcarbámico, puede ser transformado con los ácidos 490.



aminosulfónicos enumerados la cantidad equivalente de 3,4-diclorfenilisocianato.

Ejemplo 14.

495. 12 partes de 1-amino-3,4-diclorbenzol-6-ácido sulfónico se disuelven en 75 partes en volumen de piridina seca. Después se introducen bajo removido a 10-15°C en porciones pequeñas 15 partes de 3,4-cloruro de ácido diclorfenilcarbámico, removiendo durante una hora a 40-50°C. Cuando ya no queda perceptible ninguna amina

500. libre, se mezcla con solución de sosa y se trata la mezcla de reacción con vapor de agua hasta que no pasa ya piridina alguna. El residuo se cuece con agua, se le filtra y mezcla con alguna solución de sal común. El producto de condensación, la N-3,4-dicloro-6-sulfofenil-N'-3',4'-

505. urea diclorfenílica es obtenido en bonitas pequeñas hojas, que después del lavado y secado en el vacío, presentan el análisis siguiente:

Gef. Cl : 31,67 %      S : 7,06 % rendimiento muy bueno.  
 Ber. Cl : 31,5 %      S : 7,08 %

510. En lugar del 1-amino-3,4-diclorbenzol -6-ácido sulfónico, también puede valer otro ácido anilinsulfónico, por ejemplo, 4-ácido cloranilinsulfónico - o 2,4-ácido dicloranilin-5-sulfónico.

Ejemplo 15.

515. 10 partes de ácido metanílico se disuelven en 75 partes en volumen de piridina seca, mezclando la solución lentamente a 5-10°C bajo removido fuerte con la cantidad equivalente de 3-cloro-6-(4'-clorfenoxi)-cloruro de ácido fenilcarbámico obtenido de 2-amino-4,4'-dicloro-1,1'-

520. éter difenílico y fosgeno, según procedimientos conocidos.



Después se sigue removiendo durante una hora, se mezcla con sosa y se elimina la piridina según el ejemplo 1,- El residuo es recogido en agua caliente y filtrado, siendo mezclado el filtrato claro con un poco de solución de sal común. Con ello se disgrega la N-3'-cloro-6'-(4"-clorfenoxi)-fenil-N'-3-urea sulfofenólica. Se la separa, se seca en el vacío representando luego un polvo de color rosa claro muy soluble en agua.

Ejemplo 16.

530. 44 partes de 4-amino-4'-cloro-1,1'-éter difenílico se mezclan íntimamente con 7 partes de urea calentando lentamente a 160-170°C hasta que no se desprenda ya amoníaco, lo que por regla general ocurre al cabo de tres horas. El rendimiento en N,N'-4,4'-(4",4"- diclordifenoxi)urea difenólica importa 46 partes.

535. La urea indicada es introducida a 10°C en 200 partes de monohidrato, luego se enfría a -10°C y se añaden a gotas 65 partes de oleum al 26 %. Al cabo de media hora una prueba resulta fácilmente soluble en el agua; la mezcla de reacción es vertida sobre hielo y separada por salificación. Después del secado en el vacío se obtienen 48 partes de un ácido disulfónico soluble en el agua.

Ejemplo 17.-

545. 1/20 molécula de m-aminobenzoil-3,4-dicloramilin-6-ácido sulfónico se disuelven en 100 partes en volumen de piridina seca, mezclándose la solución lentamente bajo removido y enfriamiento a 10-15°C con 10 partes de 3,4-cloruro de ácido diclorfenilcarbámico. Después de esto, se sigue removiendo aún durante una hora y media hasta que desaparezca la reacción azoica. Luego se mezcla con algo

550.



de sosa expulsando después la piridina con vapor de agua. El residuo es recogido en un litro de agua caliente, se le recuece rápidamente, se filtra en caliente mezclando el filtrato con agua salada. El producto de condensación se precipita en forma de resina gris; se la separa y seca en el vacío.

Se obtiene m-aminobenzoil-3,4-dicloranilin-6-ácido sulfónico por transformación de 3-cloruro nitrobenzoílico con 1-amino-3,4-diclorobenzol-6-ácido sulfónico en piridina. El cuerpo nitroso es reducido, según procedimientos conocidos, con hierro y es precipitado con ácido clorhídrico del producto de la filtración sosa-alcalino obtenido.

Ejemplo 18.-

1/20 mol. del 4-amino-4'-amil-1,1'-éter difenil-2-ácido sulfónico se disuelve en 200 partes en volumen de piridina seca o acetona, mezclando bajo removido a 10-15°C en porciones con 10 partes de 3,4-éster del ácido diclorfenilisociánico, se sigue removiendo a temperatura ordinaria hasta que haya desaparecido la reacción azoica. Después de añadir 50 partes de solución de sosa al 10 %, se expulsa la piridina o acetona con vapor de agua, se recuece el residuo con 2 litros de agua bajo introducción de vapor, se filtra en caliente y se precipita del filtrato, con agua salada, el producto de condensación en forma de resina espesa. Se la separa y seca en el vacío. La N-4'-(4"-amilfenoxi)-5'-sulfofenil-N'-3,4-urea diclorfenílica es fácilmente soluble en agua caliente.

Ejemplo 19.-

18 partes de 2-amino-4,4'-dicloro-1,1'-éter difenil-2'-ácido sulfónico (1/20 mol.) se disuelven en 100 par-



tes de volumen de piridina seca y se mezclan bajo removido a 5-10°C con 20 partes de 2,5-cloruro de ácido diclorfenil-carbamínico. Después de la reacción primera se sigue removiendo a 40-50°C, tratando, después, según se ha indicado en el ejemplo 1. La N-2'-(4"-cloro-2"-sulfofenoxi)-5'-clorfenil-N'-2,5-urea diclorfenílica es fácilmente soluble en agua caliente.

En lugar del 2,5-cloruro de ácido diclorfenilcarbamínico, también puede ser empleado el cloruro de ácido difenilcarbamínico o el N-cloruro de ácido laurilfenilcarbamínico.

Ejemplo 20.-

10 partes de 4-amino-4'-cloro-1,1'-éter difenil-2-ácido sulfónico se disuelven mediante sosa en 150 partes de agua y se tratan con algo de thiofosgeno sobrante en presencia de acetato. La temperatura es mantenida a 40-50°C con lo que desaparece poco a poco la reacción azoica, pues de otro modo se añaden nuevamente acetato y un poco de thiofosgeno. Después se enfría, se acidifica con ácido clorhídrico aislando la thiourea. Se recoge otra vez en sosa y se precipita con agua salada, se filtra y seca en el vacío.

Ejemplo 21.

18 partes de 2-amino-4,4'-dicloro-1,1'-éter difenil-2'-sulfonato de sodio se disuelven en 200 partes de agua, añadiendo a gotas a temperatura ordinaria 11 partes de 4-cloruro de clorofenol y ácido carbónico obtenido según la DRP 516285; el ácido clorhídrico producido se neutraliza con sosa. El ácido sulfónico de uretano se precipita en forma pastosa, se le separa y seca en el vacío,



formando entonces un polvo muy difícilmente soluble en agua.

También pueden ser empleados otros ésteres.

- . -

#### N O T A

615. Hecha la descripción de la presente invención, se declara como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:

620. 1. Procedimiento para la obtención de ácidos acilaminosulfónicos sustituidos de halógenos, de la serie aromática y heterocíclica, caracterizado en que derivados de ácido carbónico resp. thiocarbónico capaces de reaccionar, o materias respectivamente mezclas de éstas que forman tales compuestos se transforman con ácidos aminosulfónicos que contienen hidrógeno iso-respectivamente heterocíclico sustituible en el átomo de nitrógeno, siendo elegidos los componentes de reacción de modo que en el producto final se halle presente, a lo menos, un átomo de halógeno.

630. 2. Una forma de ejecución especial, según la reivindicación 1, caracterizada en que para la condensación se emplean aminas iso, respectivamente heterocíclicas no sulfonizadas, que contienen hidrógeno sustituible en el átomo de nitrógeno, y por introducción de los grupos de ácido sulfónico en el producto final por tratamiento ulte-



rior con medios sulfonizantes.

635. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porqué los átomos de halógeno están presentes ya sea en el derivado del ácido carbónico, respectivamente thiocarbónico, ya sea en la amina o también en ambos componentes a la vez.

640. 4. Procedimiento para la obtención de ácidos acilaminosulfónicos substituídos de halógenos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de veintitrés hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Barcelona, a 15 de junio de 1939. Año de la Victoria.

J. R. GEIGY, A.G.

p.a.