

151103



C E R T I F I C A D O  
D E  
A D I C I O N

a la patente Núm. 148.409, a favor de la razón social suiza  
J. R. GEIGY A.-G., residente en BASILEA (Suiza), por "MEJO-  
RAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL" .-

-.-

MEMORIA DESCRIPTIVA

En la patente Núm. 148.409 (Caso 281) se ha descri-  
to un procedimiento para la obtención de ácidos acilaminosul  
fónicos de la serie aromática, substituido por halógeno, ca-  
racterizado por que ácidos aminosulfónicos aromáticos son  
5 transformados con derivados de ácido carbonílico respectiva-  
mente thiocarbonílico capaces de reaccionar en ácidos acilami  
nosulfónicos, siendo elegidos los componentes de reacción de  
manera que en el producto final se halle presente a lo menos  
un átomo halogenado. Entre ellos se citan, entre otros los  
10 ácidos aminosulfónicos, ácidos halogenanilinsulfónicos aromá  
ticos como ácido 3,4-diclor-anilín-6-sulfónico y ácido 3'-ami  
nobenzoil-3,4-dicloranilín-6-sulfónico.

Ahora bien, se ha encontrado que se pueden obtener  
igualmente ácidos acilaminosulfónicos valiosos substituidos  
15 por halógeno de la serie aromática cuando se transforman ácidos

151163



aminosulfónicos de la serie del benzol que contienen hidrógeno  
substituible en el átomo de nitrógeno con ácidos de la serie  
de éteres difenílicos respectivamente sulfito difenílicos,  
siendo elegidos los componentes de reacción de manera que se  
20 halle presente en el producto final a lo menos un átomo de ha-  
lógeno.

Como ácidos de los éteres difenílicos respectivamente  
sulfito difenílicos se prestan los ácidos carbonílicos libres,  
y muy especialmente sus derivados capaces de reaccionar como  
25 los cloruros o ésteres; los cloruros de ácido sulfónico corres-  
pondientes también entran en consideración de la misma manera.  
Como especialmente valiosos entran en consideración ácidos di-  
feniléter halogenados en el núcleo y respectivamente o alquili-  
lizados, respectivamente ácidos difenilsulfidcarbonílicos o  
30 sulfónicos.

Son obtenibles fácilmente según procedimientos conoci-  
dos. Así por ejemplo, se pueden obtener fácilmente con nitri-  
lox los ácidos carbonílicos partiendo de éteres aminodifeníli-  
cos o sulfitos difenílicos. Los ácidos sulfónicos correspon-  
35 dientes se obtienen por ejemplo por oxidación de los ácidos  
sulfínicos que a su vez se recuperan de éteres aminodifeníli-  
cos diazozatos mediante dióxido de azufre. Es evidente que  
pueden ser empleados también los productos de sulfonización  
obtenibles de éteres difenílicos del modo conocido con medios  
40 sulfonizantes, lo mismo que ácidos sulfónicos así como sus  
cloruros.

Como ácidos aminosulfónicos se prestan por ejemplo  
ácido o-anílico, ácido 3,4-dicloranilinsulfónico, ácido 4-clor  
anilín-2-sulfónico, ácido bencidilsulfónico, ácido m-fenilen  
45 diaminsulfónico, etc. Lo mismo que los componentes de la pa-

151103



tente principal y de la primera patente de adición, los com-  
puestos para los fines requeridos son apropiados para los más  
diversos empleos, más especialmente para su aplicación como in-  
secticida contra la polilla.

50

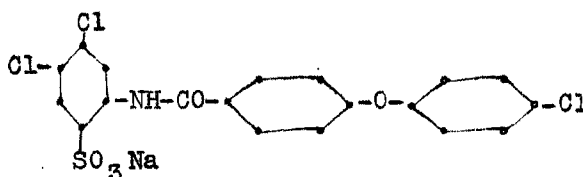
EJEMPLO 1.-

55

60

24 partes de ácido 3,4-dicloranilín-6-sulfónico se  
suspenden en 100 partes en volumen de piridina, se mezclan a  
20° con 30 partes de cloruro de ácido 4-cloro-1,1'-difeníléter-  
4'-carbonílico, punto de ebullición 0,5 mm 185° (obtenido del  
modo conocido de ácido 4-cloro-1,1'-difeníléter-4'-carbonílico  
y fosforpentacloruro) removiendo durante 10 horas a temperatu-  
ra ordinaria. Luego se destila con vapor, se mezcla con solu-  
ción de bicarbonato, se recoge en agua caliente y se filtra.  
Del filtrado caliente se separa el producto de condensación  
en forma cristalina por evaporación de las aguas madres. Se  
absorbe, se lava con agua fría y se seca en el vacío. Posee la  
constitución siguiente:

65



70

75

En lugar del ácido 3,4-dicloranilina-6-sulfónico, tam-  
bien se puede emplear el ácido 4-cloranilina-6-sulfónico. El  
ácido 4-cloro-1,1'-difeníléter-4'-carbonílico.F.168° es obteni-  
do por saponificación del éter 4-cloro-ciano-1,1'-difenílico,  
punto de ebullición 0,6 mm 160°, F = 81-83°, mediante lejía de  
sosa cáustica al 20% acuosa hirviendo. El compuesto de cianuro  
puede ser recuperado según procedimientos conocidos de éter  
4-cloro-4'-amino-1,1'-difenílico diazotato.

151103

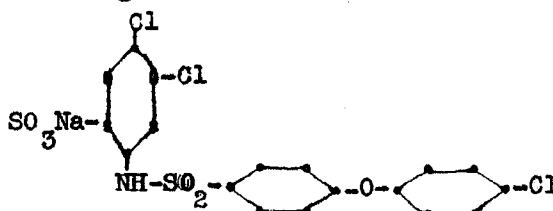


En vez del cloruro de ácido 4-cloro-1,1'-difeniléter-4'-carbonílico, también puede servir el 2',4-dicloro-1,1'-difeni-  
 niléter-4'-carbonílico, punto de ebullición  $_{13 \text{ mm}} 281^{\circ}$  (obte-  
 nido del ácido libre mediante fosforpentacloruro); este últi-  
 80 mo es recuperado del éter 2',4-dicloro-4'-amino-1,1'-difeni-  
 léter, punto de ebullición  $_{0,8 \text{ mm}} 203^{\circ}$  según procedimientos  
 conocidos sobre el éter 2',4-dicloro-4'-ciano-1,1'-difenílico,  
 punto de ebullición  $_{2 \text{ mm}} 250^{\circ}$ .

También entra en consideración por ejemplo, el cloruro  
 85 de ácido 2,4-dicloro-1,1'-difeniléter-4'-carbonílico, punto  
 de ebullición  $_{12 \text{ mm}} 225^{\circ}$ . Se recupera del éter 2,4-dicloro-  
 4'-amino-1,1'-difenílico, punto de ebullición  $_{1 \text{ mm}} 200^{\circ}$  sobre  
 el éter 2,4-dicloro-4'-ciano-1,1'-difenílico, punto de ebulli-  
 ción  $_{1 \text{ mm}} 195^{\circ}$ , según procedimientos conocidos.

90 EJEMPLO 2.-

24,2 partes de ácido 3,4-dicloranilina-6-sulfónico  
 se suspenden en 100 partes en volumen de piridina, se mezclan  
 con 30 partes de cloruro de ácido 4-cloro-1,1'-difeniléter-4'-  
 sulfónico, punto de ebullición  $_{0,8 \text{ mm}} 198-199^{\circ}$ , F.57-59 $^{\circ}$  (ob-  
 95 tenido de sodio 4-cloro-1,1'-difeniléter-4'-ácido sulfónico  
 con fosforpentacloruro en cloruro de benzol hirviendo), remo-  
 viendo durante varias horas a 90-95 $^{\circ}$ . Después se elimina la  
 piridina con vapor de agua; al enfriar, el producto de conden-  
 sación se precipita de la solución acuosa en forma cristalina.  
 100 La fórmula es la siguiente:



105 En lugar del ácido 3,4-dicloranilina-6-sulfónico, también se



151103

puede emplear el ácido 2,3-dicloranilina-5-sulfónico, lo mismo que una mezcla de ambos ácidos dicloranilinsulfónicos mencionados que se produce por sulfonación y nitración de o-di clorbenzol y reducción subsiguiente.

110 El ácido 4-cloro-1,1'-difeniléter-4'-sulfónico se prepara del modo siguiente: se diazota 4-cloro-4'-amino-1,1'-difetiléter y se trata en presencia de sulfato de cobre con dióxido de azufre, con lo cual se separa el ácido sulfínico libre. Su sal sódica se oxida en ácido sulfónico en solución acuosa  
115 con permanganato.

En lugar del cloruro de ácido 4-cloro-1,1'-difetiléter, también se puede recurrir al cloruro de ácido 1,1'-difetiléter-4-sulfónico, punto de ebullición 0,6 mm 163°, F. 42-43°. Este se prepara de un modo apropiado.

120

N O T A

Se reivindica como objeto del presente certificado de adición que se solicita a la patente Núm. 148.409 : -

125 1.- Modificación del procedimiento para la preparación de ácidos acilaminosulfónicos substituidos por halógeno, según la patente principal Núm. 148.409, caracterizada porque en este caso se transforman ácidos sulfónicos y carbonílicos de la serie de éteres difenílicos, respectivamente sulfito difenílico, respectivamente sus derivados capaces de reaccionar conteniendo ácidos aminosulfónicos de la serie del benzol  
130 con hidrógeno sustituible en el átomo de nitrógeno, siendo los componentes de reacción elegidos de modo que en el producto final se halle presente a lo menos un átomo de halógeno.

2.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal.

135

La pre-



151103

sente memoria consta de seis hojas foliadas y mecanografiadas  
por una sola cara.

Madrid, a 13 de Diciembre de 1940.

J. R. GEIGY A.-G.

p. a.

JAIME ISERN MIRALLES

P. P.

