



71968

27 JUN 1945

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UREAS SUBSTITUIDAS",  
a favor de la firma suiza J. R. GEIGY A.-G., domiciliada en  
Basilea (Suiza).-

171968

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Las ureas substituidas en el nitrógeno, en general no pueden ser aciladas de un modo unitario con haluros de ácido sulfónico. Por esta causa, ha sido propuesto en la literatura más antigua, preparar combinaciones de esta índole por transformación de isocianatos de sulfonilo con aminas. Este procedimiento, no obstante, no se puede realizar universalmente debido a que la preparación de isocianatos de sulfonilo, en técnicamente gran escala, presenta dificultades demasiado grandes. Por lo tanto, se han propuesto diversas maneras indirectas para la producción de estos cuerpos. Así se ha descrito en la patente alemana Nº 741.533, la conversión de haluros de ácido sulfónico con éteres alquílicos de isourea, en los correspondientes éteres alquílicos de N-sulfón-isourea y la saponificación de los mismos, mediante haluro de hidrácido concentrado y acuoso en ureas N-sulfónicas. En las patentes suizas
- 5.
  - 10.
  - 15.

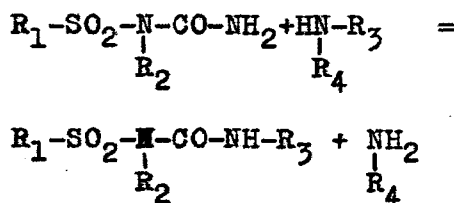


Nº 224.638 y Nº 227.035, se menciona la transformación de sulfonamidas con ácido cianúrico, o respectivamente, derivados de ácido isociánúrico, vg., isocianato de alquilo, o respectivamente, cloruro de ácido alquilaminocarbónico. Sin embargo, todos

5. estos procedimientos resultan complicados o requieren un método de trabajo vinculado con el muy tóxico fosgeno.

Ahora bien, se ha encontrado que tales ureas sustituidas, son fácilmente obtenibles, si se hace reaccionar ureas N-sulfónicas con aminas, o respectivamente, sus sales, de la

10. manera siguiente:



15.

en lo cual significa

- R<sub>1</sub> un radical aromático o aralifático,
- R<sub>2</sub> hidrógeno o un radical orgánico,
- R<sub>3</sub> un radical orgánico, y
- 20. R<sub>4</sub> hidrógeno o alquilo.

Es sorprendente la facilidad con la que se realiza la transformación, por ejemplo, con las sales de haluros hidrácidos de las aminas, o bien con las mismas bases libres, dado el caso en presencia de agentes de acción catalítica, como vg.: la

25.

Como ureas N-sulfónicas aromáticas, o respectivamente, aralifáticas, adecuadas para la condensación, se citan, vg.: Urea benzolsulfónica, urea p-toluolsulfónica, urea p-clorobenzolsulfónica, urea p-nitrobenzolsulfónica, urea p-aminobenzol-

30.



27 DIC

171968

5. sulfónica, ureas p-acilaminobenzolsulfónicas, urea 3,4-dimetilbenzolsulfónica, urea 3,4-diclorobenzolsulfónica, urea  $\alpha$ -naftalinasulfónica, urea  $\beta$ -naftalinasulfónica, urea difenilsulfónica, urea 4-fenoxi-benzolsulfónica, urea bencilsulfónica, urea benzolsulfonmetílica, urea clorobenzolsulfonmetílica, urea toluolsulfonmetílica, etc.

10. Como componentes que forman parte de la reacción, han de reseñarse, muy en general, las aminas, a saber: alifáticas, alicíclicas, aralifáticas, aromáticas y heterocíclicas; se prestan con preferencia las aminas primarias, o respectivamente, sus sales. Por condensación, se transforman en derivados de urea con formación de amoníaco, o respectivamente, de una sal amónica. Pero las aminas secundarias, asimismo, son capaces de reaccionar con disociación de una sal amónica.

15. El nuevo procedimiento se lleva a cabo de manera que se calientan, vg., las ureas sulfónicas, o respectivamente, sus sales, dado el caso en estado finamente dispersado, o en diluentes anodinos, como vg.: benzol, toluol, xilol, clorobenzol, bencina, clorohidrocarburos, etc., diluídas o suspendidas con sales de aminas. Asimismo, según el caso, se puede trabajar en marcha acuosa o en disolución alcohólica. La urea sulfónica se puede también, vg., diluir en dimetilanilina, llevándola con la amina libre directamente a la condensación.

25. El procedimiento es universalmente aplicable y conduce a materias que encuentran empleo, por ejemplo, en la fabricación de medios auxiliares textiles y de reservación, desinfección, y para combatir parásitos, vg., como medios de protección contra la polilla y, asimismo, como agentes reblandecedores en las industrias de la laca y de telas artificiales.

30. Algunas de estas materias poseen propiedades terapéuticas,



171968

o pueden ser empleadas en la técnica como productos intermedios.

EJEMPLO 1.

5. 21,5 partes de urea 4-aminobenzolsulfónica y 11 partes de bencilamina son calentadas en 50 partes de dimetilamina durante 15 horas a 100-110°. La solución reaccional es vertida en ácido acético diluido, con lo cual se va segregando la urea N-(4-aminobenzolsulfon)-N'-bencílica. Reprecipitada de amoníaco diluido y recristalizada de alcohol, acusa un punto de fusión  
10. de 213-216°.

EJEMPLO 2.

7,2 partes de clorhidrato de bencilamina y 12,3 partes de urea 4-nitrobenzolsulfónica, son calentadas en 100 partes de clorobenzol seco, durante 12 horas a 90-100°. El producto  
15. reaccional es destilado con vapor de agua; el residuo es diluido en sosa caliente, diluida, filtrado y acidificado. Por recristalización de alcohol, se obtiene la urea N-(4-nitrobenzolsulfon)-N'-bencílica del p.f. 226-232°.

La reducción suministra la urea N-(4-aminobenzolsulfon)-  
20. -N'-bencílica.

EJEMPLO 3.

12,8 partes de urea 4-acetilaminobenzolsulfónica y 7,3 partes de clorhidrato de bencilamina, son calentadas en 30 partes de alcohol durante 20 horas bajo reflujo. El producto de reacción es diluido en sosa diluida, filtrado y acidificado. Después de recristalizada de alcohol, se funde la urea  
25. N-(4-acetilamino-benzolsulfon)-N'-bencílica a 216-218°.

Por acidificación con lejía de sosa, al 15 %, se obtiene la urea N-(4-aminobenzolsulfon)-N'-bencílica del punto de  
30. fusión 214-217°.



171968

EJEMPLO 4.

12,8 partes de urea 4-acetilaminobenzolsulfónica y 7,9 partes de clorhidrato de bencil-metilamina, son calentadas en 30 partes de dimetilanilina, durante 20 horas a 100°. Se recoge en ácido clorhídrico diluído, se separa el residuo por filtración y se purifica por reprecipitación de disolución de sosa diluída. La urea N-(4-acetilaminobenzolsulfon)-N'-bencílica, funde a 216-218°.

De ésta se obtiene, por saponificación con lejía de sosa al 15 %, la urea N-(4-aminobenzolsulfon)-N'-bencílica.

EJEMPLO 5.

12,9 partes de urea 4-acetilaminobenzolsulfónica son calentadas con 6,5 partes de clorhidrato de anilina, en 30 partes de dimetilanilina durante 20 horas, a 100-105°. Se recoge en ácido clorhídrico diluído y se reprecipita el residuo de amoníaco diluído. Después de recristalizarse del alcohol, funde la N-(4-cetilaminobenzolsulfon)-N'-fenílica a 198-200° con descomposición.

EJEMPLO 6.

12,9 partes de urea 4-acetilaminobenzolsulfónica son calentadas con 6,4 partes de bromhidrato de etilamina, en 50 partes de dimetilanilina, durante 15 horas a 100°. Después de terminada la elaboración usual, se obtiene la urea N-(4-acetilaminobenzolsulfon)-N'-etílica, que recristalizada de alcohol, funde a 222-224°.

EJEMPLO 7.

En forma análoga, se obtiene de 12,9 partes de urea 4-acetilaminobenzolsulfónica y 6,2 partes de clorhidrato de n-amilamina en 50 partes de dimetilanilina, por calentamiento durante 15 horas a 100°, la urea N-(4-acetilaminobenzolsulfon)-

171968



-N'-(n-amflica) del punto de fusión 195-197°.

EJEMPLO 8.

5. 23,4 partes de urea 4-clorobenzolsulfónica, se calientan con 12 partes de bencilamina y 50 partes de formilmetilanimina, durante 20 horas a 100°. Se recoge en éter y se extrae, con disolución de sosa diluída a fondo, la urea N-(4-clorobenzolsulfon)-N'-bencflica. Los extractos acuosos unidos son acidificados y el producto precipitado de alcohol es recrystalizado, p.f. 208-211°.

10. EJEMPLO 9.

10,7 partes de urea 4-metilbenzolsulfónica, 4,9 partes de anilina y 50 partes de dimetilanimina son calentadas, durante 20 horas, a 100°. La elaboración ulterior da la urea N-(4-metilbenzolsulfon)-N'-fenflica, del punto de fusión 175-177°.

15. EJEMPLO 10.-

20. 11,7 partes de urea 4-clorobenzolsulfónica y 9 partes de clorohidrato de  $\alpha$ -naftilamina finamente pulverizado, son calentadas, durante 20 horas, en 50 partes de dimetilamina dimetilanimina, a 110°. La urea N-(4-clorobenzolsulfon)-N'-( $\alpha$ -naftflica) de élllo lograda, funde, recrystalizada de alcohol, a 290° bajo descomposición.

EJEMPLO 11.

25. Si se calientan 12,8 partes de urea  $\alpha$ -naftilsulfónica y 7,4 partes de clorohidrato de bencilamina, en 30 partes de dimetilanimina, durante 15 horas a 100°, se obtiene, después de terminada la elaboración usual, la urea N-( $\alpha$ -naftilsulfon)-N'-bencflica.

EJEMPLO 12.

30. Por calentamiento durante 15 horas, de 10,7 partes de urea 4-metilbenzolsulfónica y 9,5 partes de dodecilamina, en



171968

30 partes de dimetilanilina, a 100°, se obtiene la urea N-(4-metilbenzolsulfon)-N'-dodecífica, del punto de fusión 90-92°.

5. Como es natural, queda sobreentendido que la protección que se recaba para la invención, no queda limitada a los ejemplos de ejecución práctica indicados en la descripción, pues la protección se extiende a todas aquellas formas equivalentes de ejecución basadas en la solución lograda por el invento.

NOTA

10. Hecha la descripción del presente invento, se hace constar que esta solicitud se acoge a la prioridad de la patente Nº 99.153, depositada en Suiza el 28 de Diciembre de 1944, y se declaran como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:

15. 1ª.- Procedimiento para la preparación de ureas substituídas, caracterizado esencialmente porque las ureas N-sulfónicas aromáticas, o respectivamente, aralifáticas, llegan a transformación con aminas, o respectivamente, las sales de las mismas.

20. 2ª.- Procedimiento para la preparación de ureas substituídas.

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

25. Madrid, a 27 de Diciembre de 1945.

J.R. FEIGY A.-G.

p.a.