

183023

183023

PATENTE DE INVENCION

I.C.I. CASE 8.924.

183023



MEMORIA DESCRIPTIVA

SOBRE:

"PERFECCIONAMIENTOS EN LA OBTENCION DE COMPUESTOS  
NITROGENADOS AROMATICOS".

---

SOLICITANTES: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,  
residentes en: Imperial Chemical House,  
Millbank, LONDRES, S.W.1. - Inglaterra.

---

Este invento se relaciona con la fabricación de una nueva serie de isocianatos aromáticos, que tienen aplicaciones útiles como agentes auxiliares en las industrias de tejidos y de caucho, y que pueden usarse para la preparación de otros compuestos orgánicos, por ejemplo, nuevos uretanos aromáticos y nuevas ureas aromáticas substituidas.

5.

La nueva serie de isocianatos aromáticos preparados de acuerdo con este invento, son tricarbimidas aromáticas monocíclicas y, por tanto, tienen un número de grupos carbimido unidos a un núcleo aromático, mayor que ninguno de los isocianatos aromáticos conocidos.

10.



- Las monocarbimidas aromáticas, corrientemente llamadas aril-isocianatos, se han preparado calentando los cloruros de varios amino-compuestos aromáticos primarios con fosgeno, a temperatura elevada. Se han preparado también, con buen rendimiento, dirigiendo una corriente de fosgeno a temperatura elevada al interior del mono-amino-compuesto aromático libre, ventajosamente en solución en un disolvente común inerte para el fosgeno, con la siguiente eliminación del cloruro de hidrógeno desprendido, y destilación del disolvente. Pueden apreciarse dos etapas de la reacción, a saber, una reacción en la que solo se produce una mol de cloruro de hidrógeno y se produce una aril-cloro-carbamida, y una descomposición de la aril-cloro-carbamida con desprendimiento de una segunda mol de cloruro de hidrógeno y formación de la aril-carbimida. La aril-cloro-carbamida puede reaccionar con una ulterior cantidad de amino-compuesto aromático primario libre, con la formación de una diaril-urea, pero esta reacción no se presenta en grado elevado con los mono-derivados, con las condiciones de reacción citadas en que se opera.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

- Cuando se hace reaccionar un triamino-compuesto aromático primario con fosgeno, para la obtención de una aril-tricarbimida, es por tanto necesario practicar la reacción en condiciones especialmente controladas, con objeto de evitar una seria pérdida de rendimiento, ocasionada por reacciones análogas a la antes mencionada, que da lugar a la formación de diaril-ureas.
- 35.

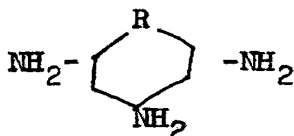
- De acuerdo con este invento, el procedimiento para la preparación de tricarbimidas aromáticas monocíclicas
- 40.



183023

comprende el hacer reaccionar una proporción molecular de un triamino-compuesto aromático primario, de la fórmula general

45.



en la que R es hidrógeno, un grupo alkilo o éter, disuelto en un disolvente orgánico volátil e inerte para aquél, con 1,5 proporciones moleculares, por lo menos, de fosgeno di-

50.

suelto en un disolvente orgánico volátil e inerte para el mismo y en calentar la suspensión resultante a una temperatura no inferior a unos 90°C., a la vez que se hace pasar en el interior de la misma una corriente de fosgeno en condiciones que favorezcan la eliminación del cloruro de hidró-

55.

geno desprendido, hasta terminar la formación de la tricarbimida aromática monocíclica correspondiente.

Durante la etapa de la reacción en que el fosgeno atraviesa la mezcla de reacción calentada, se desprende gran cantidad de cloruro de hidrógeno y, si se desea, puede emplearse un gas inerte diluyente, junto con el fosgeno, para favorecer su eliminación.

60.

La suspensión resultante, con preferencia, se calienta a una temperatura comprendida entre 100 y 130°C., mientras se hace pasar a través de aquélla la corriente de fosgeno indicada.

65.

A continuación puede eliminarse el disolvente volátil, por destilación, y la tricarbimida puede purificarse por destilación, con preferencia sometida a presión reducida, o por recristalización.

70.

El disolvente o disolventes volátiles e iner-



183023

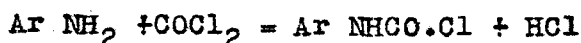
tes, han de ser inactivos con respecto al compuesto aromático primario utilizado, al fosgeno, a la tricarbimida y a los productos intermedios que se formen de estructura cloro-carbamida. Pueden emplearse ventajosamente como disolventes los hidrocarburos e hidrocarburos halogenados, o el éter, y se comprenderá que la reacción ha de realizarse con exclusión de humedad. Los puntos de ebullición de las tricarbamidas aromáticas monocíclicas resultantes, a la temperatura atmosférica, son superiores a 200°C., y, con objeto de favorecer su separación, los disolventes se caracterizan con preferencia por hervir a temperaturas que no excedan de unos 160°C., a la presión ordinaria. Pueden usarse convenientemente tolueno, xileno, dioxano, monoclorobenceno, ortoclorotolueno o mezclas de éstos con bicloruro de benceno o de etileno. Los compuestos intermedios de estructura cloro-carbamida, obtenidos en forma de cloruros en la primera etapa de la reacción, son prácticamente insolubles en los disolventes inertes corrientes y, por tanto, se precipitan en esta etapa de la reacción. Las tricarbimidas, en cambio, son fácilmente solubles en los disolventes inertes comunes, y la clarificación de la suspensión proporcionará corrientemente la evidencia de que la reacción ha terminado en la segunda etapa de la preparación. La primera etapa de ésta, sin embargo, se lleva a cabo con preferencia a las temperaturas ambiente o por debajo de ellas. Es ventajosa la refrigeración, por ejemplo, a temperaturas de 0 a 5°C., aproximadamente, ya que permite conseguir concentraciones más elevadas de fosgeno.

La conversión de un amino-grupo aromático primario, por reacción con fosgeno, en un grupo carbimido aromático



183023

tico se realiza en dos etapas, con formación intermedia de una aril-cloro-carbamida, como puede representarse por las ecuaciones:



105.

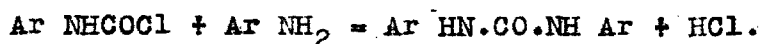


en la que Ar representa un radical arilo. La formación de la aril-cloro-carbamida, puede verificarse a la temperatura ambiente, pero su descomposición, para dar la carbamida, precisa una temperatura más elevada. Esta descomposición no

110.

es la única reacción que puede experimentar, sin embargo, y si las condiciones son favorables, puede reaccionar con un amino-compuesto aromático primario para formar un compuesto de la estructura de la diaril-urea, de acuerdo con la ecuación:

115.



El desarrollo de esta reacción reduce el rendimiento de la carbamida deseada y, por tanto, es indeseable.

En el caso de triamino-compuestos aromáticos primarios, las oportunidades para el desarrollo de reaccio-

120.

nes de este tipo, son elevadas, a causa de la relativa abundancia de amino-grupos en el compuesto y debido al hecho de que la conversión de amino-grupos en grupos cloro-carbamida se verifica a su vez escalonadamente, de modo que pueden hallarse presentes una diamino-mono-cloro-carbamida y una mono-

125.

amino-dicloro-carbamida, así como una tri-cloro-carbamida.

El proceso de este invento, sin embargo, asegura que los amino-grupos que no han tomado parte en la formación de compuestos de la estructura cloro-carbamida, tienen la oportunidad de reaccionar con el cloruro de hidrógeno resul-

130.

tante de la formación de dichos compuestos y de convertirse



de este modo en grupos sales, en lugar de entrar en reacción con grupos cloro-carbamida.

Los grupos cloruro de amina resultantes, pueden todavía entrar en reacción con fosgeno, de modo que prácticamente todos los grupos primitivamente presentes se transforman en grupos cloro-carbamida y, por tanto, en grupos carbamida, en último resultado. La conversión de por lo menos la mitad del número primitivamente disponible de amino-grupos del triamino-compuesto, en grupos cloro-carbamida, es necesaria para suministrar cloruro de hidrógeno suficiente para convertir los amino-grupos restantes en sus cloruros y, de acuerdo con este invento se consigue ésto por la presencia, desde el principio, de, por lo menos, 1,5 mol de fosgeno por mol de aril-triamino-compuesto primario.

Las tricarbimidas aromáticas monocíclicas, pueden convertirse en los correspondientes triuretanos y triureidos (tricarbimidos).

EJEMPLO 1 - En 100 partes de bicloruro de etileno se disuelven 10 partes de 2:4:6-triamino-tolueno y la solución se añade, con enérgica agitación mecánica, a una solución de 22 partes de fosgeno seco en 150 partes de mono-clorobenceno, de 0 a 3°C. Inmediatamente se precipita un sólido. A continuación la mezcla se calienta gradualmente a 120°C. durante 1 a 2 horas, con el paso de una lenta corriente de fosgeno; como resultado de ello se desprende cloruro de hidrógeno y el precipitado se disuelve gradualmente. El bicloruro de etileno que destila durante esta etapa, se condensa y recupera. Se separa el disolvente restante, ventajosamente con ayuda de presión reducida, y el residuo se destila a presión reducida por cuyo medio se obtiene tolueno-2:4:6-tri-



183023

- carbimida, en forma de un aceite que por refrigeración se solidifica en largas agujas incoloras, que funden de 78 a 79°C. El rendimiento es alrededor del 62% del teórico. Disolviendo la tolueno-2:4:6-tricarbimida en alcohol absoluto corriente y enfriando la solución, se obtienen, con buen rendimiento cristales de tolueno-2:4:6-triuretano, que funden a 200°C. Disolviendo la tolueno-2:4:6-tricarbimida en éter anhidro exento de alcohol, y añadiendo la solución a un exceso de una solución de amoníaco seco en el mismo disolvente, se obtienen cristales de la tolueno-2:4:6-tricarbimida correspondiente. Después de recristalización en agua, estos cristales funden a 306°C.

- EJEMPLO 2 - En 150 partes de mono-clorobenceno a 100°C., se disuelven 2,6 partes de 2:4:6-triamino-tolueno y la solución se añade, en caliente, a una solución de 4,5 partes de fosgeno seco en 150 partes de mono-cloro-benceno, mantenida a 0-3°C. La suspensión resultante se calienta luego de 100 a 115°C. durante 3 horas mientras se hace pasar a su través una suave corriente de fosgeno. Al final de este período se ha formado una solución clara y el disolvente se destila a presión reducida. La destilación del residuo a presión reducida proporciona un rendimiento de 90% de tolueno-2:4:6-tricarbimida.

- Los nuevos compuestos descritos en los Ejemplos 1 y 2 dan el análisis siguiente: Tolueno-2:4:6-tricarbimida.

Calculado para  $C_{10}H_5N_3O_3$  C=55,8%, H=2,32%, N=19,5%  
 Encontrado C=55,8%, H=2,42%, N=19,9%

Tolueno-2:4:6-triuretano

- Calculado para  $C_{16}H_{23}N_3O_6$  C = 54,4%, H = 6,5%, N = 11,9%  
 190. Encontrado C = 54,2%, H = 6,3%, N = 11,8%



183023

Tolueno-2:4:6-tricarbamida

Calculado para  $C_{10}H_{14}N_6O_3$  C = 45,1%, H = 5,26%, N = 31,6%

Encontrado C = 45,5%, H = 5,29%, N = 30,3%

EJEMPLO 3 - Se disuelven 3,2 partes de 1:3:5-triamino-ben

195. ceno en 40 partes de bicloruro de etileno y la solución se añade con intensa agitación mecánica a una solución de 5,5 partes de fosgeno seco en 400 partes de mono-cloro-benceno a 5°C. Se precipita un sólido. La mezcla se calienta luego a 110°C. y se mantiene a esta temperatura durante unas 3

200. horas, mientras se hace pasar por su interior una corriente de fosgeno seco; el cloruro de hidrógeno desprendido, se separa. Al cabo de este tiempo el precipitado debe de haberse disuelto. Se eliminan los disolventes y el residuo se destila a presión reducida, como se describe en el Ejem-  
205. plo 1, con un rendimiento de 50% del teórico aproximadamen-

te, de benceno-1:3:5-tricarbimida, que funde a 84,5-85°C.

Calculado para  $C_9H_3N_3O_3$  C = 53,7%, H = 1,5%, N = 20,9%

Encontrado C = 53,6%, H = 1,5%, N = 21,0%

El benceno-1:3:5-triuretano preparado del modo

210. descrito en el Ejemplo 1 tratando el producto con alcohol caliente, funde a 192°C.

Calculado para  $C_{15}H_{21}N_3O_6$  C = 53,1%, H = 6,2%, N = 12,4%

Encontrado C = 52,74%, H = 6,18%, N = 11,8%

La benceno-1:3:5-tricarbamida preparada partien-

215. do de la benceno-1:3:5-tricarbimida por tratamiento con amoníaco etéreo, de acuerdo con lo descrito en el Ejemplo 1, funde a una temperatura superior a 350°C.

Calculado para  $C_9H_{12}N_6O_3$  C = 42,86%, H = 4,76%, N = 33,3%

Encontrado C = 42,6%, H = 4,5%, N = 33,26%

220. EJEMPLO 4 - Se disuelven 4,5 partes de 2:4:6-triaminofene-



133023

- tol en 200 partes de xileno a 90°C. y la solución se añade con intensa agitación, a una solución de 6 partes de fosgeno en 200 partes de xileno a 10°C., como resultado de lo cual se forma un precipitado. La mezcla se calienta
225. luego a 110°C. y se mantiene a esta temperatura durante unas 2 horas, mientras se hace pasar por su interior una corriente de fosgeno; al cabo de este tiempo el precipitado debe de haberse disuelto. Después de eliminar el disolvente y de destilar el residuo a 20 mm. de presión se
230. obtiene el 70% de la cantidad teórica de etoxi-benceno-2:4:6-tricarbimida en cristales que funden a 49°C. El etoxi-benceno-2:4:6-triuretano preparado de este producto por tratamiento con alcohol, de acuerdo con lo descrito en el Ejemplo 1, se obtiene en masas incoloras de cristales en
235. forma de agujas, que funden de 134 a 135°C.; y la etoxi-benceno-2:4:6-tricarbamida preparada del mismo, de acuerdo con lo descrito en Ejemplo 1, por tratamiento con amoníaco etéreo se obtiene en cristales en forma de varillas que funden a 264°C.
240. El 2:4:6-triamino-fenetol, que es un compuesto nuevo, puede obtenerse reduciendo 2:4:6-trinitro-fenetol en solución en acetato etílico, con hidrógeno, en presencia de un catalizador de níquel Raney, como se describe en la solicitud nº 13,882/47.

245. - N O T A -

Habiéndose ya descrito ampliamente la naturaleza de este invento, así como la manera de llevarlo a cabo en la práctica, se hace constar que los procedimientos anteriormente descritos son susceptibles de ligeras modificaciones de detalle, sin que por ello se altere el prin-

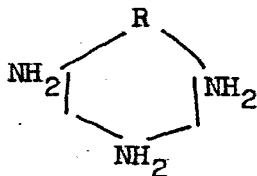
250.



183023

255. cipio fundamental del invento. También se hace constar que dicho invento se refiere a una Patente presentada en Inglaterra con fecha 23 de Mayo de 1947, bajo el Nº 13,883, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia de dicho invento y por lo que se solicita Patente de Invención por veinte años en España: "Perfeccionamientos en la obtención de compuestos nitrogenados aromáticos"; caracterizándose por lo siguiente:

260. 1º - Perfeccionamientos en la obtención de compuestos nitrogenados aromáticos, que incluyen un procedimiento para la preparación de tricarbimidas aromáticas monocíclicas, que comprende el hacer reaccionar una proporción molecular de un triamino-compuesto aromático primario de la fórmula general



270. en la que R es hidrógeno, un grupo alkilo o éter, disuelto en un disolvente orgánico volátil e inerte para aquél, con 1,5 proporciones moleculares, por lo menos de fosgeno disuelto en un disolvente orgánico volátil e inerte para el mismo, y en calentar la suspensión resultante a una temperatura no inferior a unos 90°C., a la vez que se hace pasar por el interior de la misma una corriente de fosgeno en condiciones que favorezcan la eliminación del cloruro de hidrógeno desprendido, hasta completar la formación de la correspondiente tricarbimida aromática monocíclica.

280. 2º - Perfeccionamientos en la obtención de compuestos nitrogenados aromáticos, que incluyen un procedi-



miento, según lo especificado en la reivindicación 1, en el que la corriente de fosgeno que se hace pasar por el interior de la suspensión calentada a una temperatura no inferior a 90°C., se emplea junto con un gas diluyente  
285. inerte.

3º - Perfeccionamientos en la obtención de compuestos nitrogenados aromáticos, que incluyen un procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1 o 2, en el que la calefacción de la suspensión resultante se realiza a temperaturas comprendidas entre 100 y 130°C.  
290. aproximadamente.

4º - Perfeccionamientos en la obtención de compuestos nitrogenados aromáticos, que incluyen un procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la reacción entre la solución del triamino-compuesto aromático primario y la solución de fosgeno, se realiza a temperaturas ambientes o por debajo de ellas.  
295.

5º - Perfeccionamientos en la obtención de compuestos nitrogenados aromáticos, que incluyen un procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 4ª, en el que dichas temperaturas están comprendidas entre 0 y 5°C.  
300.

6º - Perfeccionamientos en la obtención de compuestos nitrogenados aromáticos, que incluyen un procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que después de la formación completa de la correspondiente tricarbimida aromática monocíclica, se destila el disolvente volátil.  
305.

7º - Perfeccionamientos en la obtención de compuestos nitrogenados aromáticos, que incluyen un procedi-  
310.



183023

miento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la tricarbimida aromática monocíclica se purifica por destilación.

315. 8º - Perfeccionamientos en la obtención de compuestos nitrogenados aromáticos, que incluyen un procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 7, en el que la destilación se lleva a cabo a presión reducida.

320. 9º - Perfeccionamientos en la obtención de compuestos nitrogenados aromáticos, que incluyen un procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la tricarbimida aromática monocíclica se purifica por recristalización.

325. 10º - Perfeccionamientos en la obtención de compuestos nitrogenados aromáticos, que incluyen un procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el disolvente o disolventes volátiles e inertes, son inertes con respecto al compuesto aromático primario, al fosgeno y a la tricarbimida.

330. 11º - Perfeccionamientos en la obtención de compuestos nitrogenados aromáticos, que incluyen un procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 10, en el que dichos disolventes se caracterizan por hervir, a la presión ordinaria, a temperaturas no superiores a unos 160ºC.

340. 335. 12º - Perfeccionamientos en la obtención de compuestos nitrogenados aromáticos, que incluyen un procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los disolventes volátiles inertes son tolueno, xileno, dioxano, mono-clorobenceno u ortoclorotolueno.



183023

13º - Perfeccionamientos en la obtención de compuestos nitrogenados aromáticos, que incluyen un procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 12, en el que uno o más de dichos disolventes están mezclados con  
345. benceno.

14º - Perfeccionamientos en la obtención de compuestos nitrogenados aromáticos, que incluyen un procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 12, en el que uno o más de dichos disolventes están mezclados  
350. con bicloruro de etileno.

15º - Perfeccionamientos en la obtención de compuestos nitrogenados aromáticos, que incluyen un procedimiento para la preparación de tricarbimidas aromáticas monocíclicas, prácticamente tal como se ha descrito con  
355. referencia a los Ejemplos anteriores.

16º - Perfeccionamientos en la obtención de compuestos nitrogenados aromáticos, que incluyen las tricarbimidas aromáticas monocíclicas siempre que se preparen por el procedimiento especificado en cualquiera de las  
360. reivindicaciones anteriores.

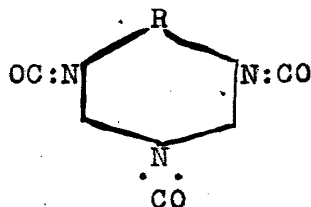
17º - Perfeccionamientos en la obtención de compuestos nitrogenados aromáticos, que incluyen los uretanos de las tricarbimidas aromáticas monocíclicas especificadas en la reivindicación 16.  
365.

18º - Perfeccionamientos en la obtención de compuestos nitrogenados aromáticos, que incluyen los ureidos de las tricarbimidas aromáticas monocíclicas, especificadas en la reivindicación 16.

19º - Perfeccionamientos en la obtención de compuestos nitrogenados aromáticos, que incluyen las tricarbimidas aromáticas monocíclicas.  
370.



bimidias aromáticas monocíclicas de la fórmula general



375. en la que R es hidrógeno, o un grupo alquilo o etéreo.

20º - Perfeccionamientos en la obtención de compuestos nitrogenados aromáticos, que incluyen los triuretanos de las tricarbimidias aromáticas monocíclicas especificadas en la reivindicación 19.

380. 21º - Perfeccionamientos en la obtención de compuestos nitrogenados aromáticos, que incluyen los triureidos de las tricarbimidias aromáticas monocíclicas especificados en la reivindicación 19.

385. 22º - Perfeccionamientos en la obtención de compuestos nitrogenados aromáticos; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria, que consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 24 de Marzo de 1948,

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,

Por Poder de J. SÓMEZ ACEBO

