

183024

PATENTE DE INVENCION.

I.C.I. - CASE 8.925

183024



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 del caucho, y para la obtención de otros compuestos orgánicos, por ejemplo, nuevos uretanos aromáticos, y nuevas aril-ureas. Los nuevos isocianatos aromáticos preparados de acuerdo con este invento, son tricarbimidas aromáticas monocíclicas y, por tanto, tienen un número de grupos carbimido, soldados a un núcleo aromático, superior al de cualquiera de los isocianatos aromáticos hasta ahora

5.

10.

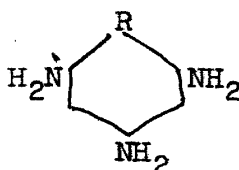


183024

conocidos.

De acuerdo con este invento, las tricarbimidas aromáticas monocíclicas se preparan haciendo pasar fosgeno en una suspensión, en un diluyente volátil orgánico e

15. inerte, de un tricloruro de un compuesto triamino-aromático primario, de la fórmula general



20. en la que R es hidrógeno, un grupo alkilo o un grupo éter, a una temperatura no inferior a unos 90°C., en condiciones favorables para la eliminación del cloruro de hidrógeno desprendido, hasta que se haya terminado la formación de la tricarbimida.

25. Con preferencia, la temperatura de reacción está comprendida entre 90 y 130°C.

Preferentemente, el disolvente volátil e inerte, se separa del producto resultante, por destilación.

30. Debe tenerse presente que al aplicar en la práctica la preparación de la tricarbimidas aromáticas monocíclicas, hay que adoptar medidas para excluir la humedad de la mezcla de reacción.

35. Las tricarbimidas aromáticas monocíclicas preparadas de acuerdo con este invento, son sólidas a la temperatura ordinaria y hierven a temperaturas superiores a 200°C. Pueden destilarse con poca descomposición, a presión reducida, y pueden purificarse de este modo o por recristalización, dado que son solubles en los disolventes orgánicos e inertes comunes.

40. La reacción se verifica escalonadamente, con



183024

formación intermedia de cloruros de amino-aril cloro-carbámidas, y una aril tricloro carbamida, que no son fácilmente solubles en los diluyentes orgánicos usados. La terminación de la reacción, por tanto, se evidenciará corrientemente por formar la mezcla de reacción una solución clara de la tricarbimida. Si se desea, la eliminación del cloruro de hidrógeno puede facilitarse haciendo pasar a través de la mezcla de reacción, un gas inerte junto con el fosgeno.

Para facilitar la separación de la tricarbimida del disolvente volátil citado, éste, con preferencia, tiene un punto de ebullición no superior a 160°C aproximadamente. El diluyente inerte, ha de ser inerte no solamente para el triamino-compuesto primario y para el fosgeno, sino también para los productos de la reacción, y puede ser, por ejemplo, un hidrocarburo, un hidrocarburo halogenado, o un éter, por ejemplo tolueno, xileno, ligroina, tetracloro-etano, orto cloro-tolueno, anisol, dioxano, monocloro-benceno, o una mezcla de uno de estos diluyentes con bicloruro de etileno o benceno, por ejemplo.

Las tricarbimidas aromáticas monocíclicas, obtenidas de acuerdo con este invento, son compuestos altamente reactivos. Reaccionan con alcoholes para formar uretanos nuevos; con agua para formar amino-compuestos aromáticos primarios, y con amoníaco o con aminas alifáticas primarias, en ausencia de agua, para dar aril-ureas o aril-alkil-ureas nuevas. Cuando se aplican a la celulosa, en ausencia de humedad, con tratamiento térmico subsiguiente, dan lugar a una reacción química que modifica las propiedades superficiales del tejido.

Los tricloruros de los compuestos triamino-aro



183024

máticos primarios, empleados como materiales de partida, tienden a disociarse en parte durante la conservación, y si se desea, antes de empezar la reacción con el fosgeno a temperatura elevada, puede introducirse en la suspensión del tricloruro en el diluyente inerte volátil, cloruro de hidrógeno seco, por ejemplo, a la temperatura ambiente.

75.

Este invento se aclara en los siguientes ejemplos, en los que las partes son en peso.

EJEMPLO 1 - Se suspenden 10 partes de tricloruro de 1:3:5-

80.

triaminobenceno en 100 partes de monoclorobenceno a 95°C. y se hace pasar una suave corriente de fosgeno seco a través de la mezcla, que se mantiene agitada, y la temperatura se eleva lentamente a 120°C. Después de 2 a 3 horas de tratamiento, el sólido suspendido desaparece. El cloruro

85.

de hidrógeno desprendido, se elimina. El monoclorobenceno se extrae por destilación de la solución resultante, si se desea a presión reducida, y el residuo de benceno-1:3:5-tricarbimida, se destila a unos 20 mm. de presión. Al enfriarlo, el destilado da agujas largas e incoloras de un punto de fusión de 85°C. con un rendimiento de alrededor del 60% del teórico.

90.

Quando la benceno-1:3:5-tricarbimida se disuelve en alcohol absoluto hirviendo y la solución se deja enfriar, se obtienen cristales del triuretano correspondiente

95.

que funden a 192°C. Cuando la benceno-1:3:5-tricarbimida se disuelve en éter anhidro exento de alcohol y se añade a la solución un exceso de amoníaco anhidro en forma de una solución en el mismo disolvente, se obtiene la tricarbimida correspondiente, que funde a una temperatura superior a 350°C. Ambos compuestos son nuevos.

100.



EJEMPLO 2 - Se substituye el cloruro de 1:3:5-triamino-benceno, empleado en el Ejemplo 1, por tricloruro de 2:4:6-triamino-tolueno, pero por lo demás, la preparación se realiza como en el caso anterior. La tolueno-2:4:6-tricarbimida resultante destilada, cristaliza, al refrigerar, en agujas incoloras que funden a 79°C. y el rendimiento es el 73% del teórico. El triuretano correspondiente, obtenido del modo indicado en el Ejemplo 1, funde a 200°C., y la carbamida correspondiente, obtenida por tratamiento con amoníaco anhidro en solución en éter anhidro exento de alcohol, funde a 306°C. después de recristalización en agua. Estos dos compuestos son nuevos.

105.

110.

EJEMPLO 3 - El tricloruro de 1:3:5-triaminobenceno empleado en el Ejemplo 1, se substituye por tricloruro de 2:4:6-triamino-etil-benceno, pero por lo demás la preparación se realiza como en el primer caso. La etil-benceno-2:4:6-tricarbimida resultante forma cristales incoloros que funden a 49°C. y se obtiene un rendimiento del 78%.

115.

El triuretano y la tricarbamida correspondiente obtenidos de dicho cuerpo, del modo indicado en el Ejemplo 1, que son compuestos nuevos, son sólidos que funden a 226°C. y 290°C. respectivamente.

120.

EJEMPLO 4 - Se suspenden 5,8 partes de cloruro de 2:4:6-triaminoanisol en 400 partes de mono-cloro-benceno y se hace pasar una corriente de fosgeno a través de la suspensión, que se calienta gradualmente a 105°C. y se mantiene a esta temperatura durante unas 2 horas a la vez que se conserva la corriente de fosgeno. Se elimina el cloruro de hidrógeno desprendido. Al cabo de este tiempo, la suspensión debe de haberse aclarado. El disolvente se extrae

125.

130.



183024

por destilación a presión reducida, y el residuo se destila de nuevo a 20 mm. de presión. Así se obtiene el 77% del rendimiento teórico de metoxibenceno-2:4:6-tricarbimida, que funde a 83,5°C.

135. Por tratamiento con amoníaco del modo descrito en el Ejemplo 1, se obtiene metoxibenceno-2:4:6-tricarbamida, en forma de largas placas incoloras, de un punto de fusión de 284°C.; ambos compuestos son nuevos.

140. El cloruro de 2:4:6-triamino-anisol, se obtiene por reducción catalítica de una solución de 2:4:6-trinitro-anisol, en acetato de etilo, con hidrógeno en presencia de níquel Raney, e introducción subsiguiente de cloruro de hidrógeno en la solución del producto, como se describe en la Solicitud N° 13,882/47.

145. EJEMPLO 5 - Por el interior de una suspensión de 9,6 partes de tricloruro de 2:4:6-triamino-1-fenoxibenceno en 450 partes de monoclorobenceno, se hace pasar una corriente de fosgeno a una temperatura de 105-110°C. durante 3 horas, al cabo de las cuales el sólido se ha disuelto por completo.

150. El cloruro de hidrógeno y el monoclorobenceno, se eliminan, y el residuo se destila como los Ejemplos anteriores, dando el 71% del rendimiento teórico, de 1-fenoxibenceno-2:4:6-tricarbimida, en forma de un sólido cristalino incoloro que funde a 78-78,5°C. La tricarbamida correspondiente, obtenida del modo descrito en el Ejemplo 1, por cristalización en agua, presenta la forma de cristales incoloros que funden a 272°C.

155. De los nuevos compuestos preparados de acuerdo con los Ejemplos 1 a 4, se obtuvieron los análisis siguientes:

160.



183024

		C	H	N
		%	%	%
	Benceno-1:3:5-tricarbimida			
	Calculado para $C_9H_3N_3O_3$	53,7	1,5	20,9
	Encontrado	53,6	1,5	21,0
165.	Benceno-1:3:5-triuretano			
	Calculado para $C_{15}H_{21}N_3O_6$	53,1	6,2	12,4
	Encontrado	52,74	6,18	11,8
	Benceno-1:3:5-tricarbamida			
	Calculado para $C_9H_{12}N_6O_3$	42,86	4,76	33,3
170.	Encontrado	42,6	4,5	33,26
	Tolueno-2:4:6-tricarbimida			
	Calculado para $C_{10}H_5N_3O_3$	55,8	2,32	19,5
	Encontrado	55,8	2,42	19,9
	Tolueno-2:4:6-triuretano			
175.	Calculado para $C_{16}H_{23}N_3O_6$	54,4	6,5	11,9
	Encontrado	54,2	6,3	11,8
	Tolueno-2:4:6-tricarbamida			
	Calculado para $C_{10}H_{14}N_6O_3$	45,1	5,26	31,6
	Encontrado	45,5	5,29	30,3
180.	Etil-benceno-2:4:6-tricarbimida			
	Calculado para $C_{11}H_7N_3O_3$	57,6	3,05	18,3
	Encontrado	57,73	3,2	18,29
	Etil-benceno-2:4:6-triuretano			
	Calculado para $C_{17}H_{25}N_3O_6$	55,58	6,8	11,44
185.	Encontrado	55,33	6,8	11,2
	Etil-benceno-2:4:6-tricarbamida			
	Calculado para $C_{11}H_{16}N_6O_3$	47,1	5,7	30,0
	Encontrado	46,1	5,66	29,9
	Metoxi-benceno-2:4:6-tricarbimida			
190.	Calculado para $C_{10}H_5N_3O_4$	51,9	2,16	18,18
	Encontrado	51,9	2,24	18,22



		C	H	N
	Metoxi-benceno-2:4:6-triuretano	%	%	%
	Calculado para $C_{16}H_{23}N_3O_7$	52,03	6,23	11,38
195.	Encontrado	52,1	6,24	10,7

- N O T A -

Habiendo ya descrito ampliamente la naturaleza del 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 principio 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 N° 13,884, acogién-

200.

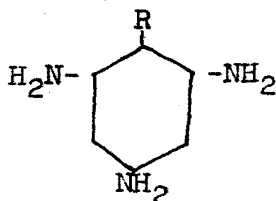
205.

210.

do 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:

1° - Perfeccionamientos en la obtención de compuestos nitrogenados aromáticos que incluyen un procedimiento para la preparación de tricarbimidas aromáticas monocíclicas que comprende el hacer pasar fosgeno por el interior de una suspensión, en un diluyente volátil orgánico e inerte, de un tricloruro de un triamino-compuesto aromático primario de la fórmula general

215.



220.



en la que R es hidrógeno, un grupo alkilo, o un grupo éter, a temperaturas no inferiores a unos 90°C., en condiciones que faciliten la eliminación del cloruro de hidrógeno desprendido, hasta completarse la formación de la tricarbimida.

225. 2º - Perfeccionamientos en la obtención de compuestos nitrogenados aromáticos, que incluyen un procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1, en el que la temperatura de reacción está comprendida entre 90 y 130°C.

230. 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 el diluyente volátil inerte se separa de la tricarbimida resultante, por destilación.

235. 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 las tricarbimidas obtenidas se purifican por destilación a presión reducida.

240. 5º - Perfeccionamientos en la obtención de compuestos nitrogenados aromáticos, que incluyen un procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones 1 a 3, en el que las tricarbimidas resultantes se purifican por recristalización en soluciones en disolventes orgánicos inertes comunes.

245. 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 el disolvente volátil inerte tiene un punto de ebullición no superior a 160°C.



aproximadamente.

255. 7º - Perfeccionamientos en la obtención de compuestos nitrogenados aromáticos, que incluyen un procedimiento para la preparación de tricarbimidas monocíclicas, prácticamente tal como se ha descrito y con referencia a los Ejemplos anteriores.

260. 8º - Perfeccionamientos en la obtención de compuestos nitrogenados aromáticos, que incluyen las tricarbimidas monocíclicas siempre que se preparen por el procedimiento especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

265. 9º - Perfeccionamientos en la obtención de compuestos nitrogenados aromáticos; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria, que consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 24 de Marzo de 1948

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES, LIMITED,

Por Poder de J. GÓMEZ ACEBO

