

197758

27AE



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

a favor de

V A R I A P A T, A. G. - de nacionalidad suiza - domici-
liada en 12 Grosspeterstrasse, Basilea (Suiza),

por:

" Procedimiento para la preparación de productos de con-
densación "

====:OOO:=====

M e m o r i a D e s c r i p t i v a

Se ha encontrado que ciertos productos de con-
densación trifluorometilados, incoloros, solubles en agua,
de la serie aromática o de la serie heterocíclica, sirven

27 ABR. 19



197758

particularmente para proteger de modo permanente materias textiles de todo género, sobre todo lana, y también pieles, plumas, cueros, pelos, etc., así como artículos de uso confeccionados con estos materiales, contra los estragos causados por polillas y otros organismos nocivos.

Estos productos de condensación trifluormetilados de las series aromática y heterocíclica pueden obtenerse por reacción de cuerpos acilantes con ácidos aminosulfónicos aromáticos o heterocíclicos que contengan hidrógeno sustituible en el átomo de nitrógeno, eligiendo los reactivos de manera que el producto final comprenda por lo menos un grupo trifluormetilado, un grupo de ácido sulfónico y un radical difenilo, óxido de difenilo, sulfuro de difenilo, sulfóxido de difenilo, sulfona de difenilo, difenilmetano, urea de difenilo o estilbena.

Como agentes para acilar estos ácidos aminosulfónicos se pueden utilizar tanto ácidos sulfónicos como ácidos carboxílicos o sus derivados capaces de reaccionar. Por ácidos carboxílicos o sus derivados capaces de reaccionar han de entenderse tanto los ácidos carboxílicos monobásicos como los ácidos carboxílicos polibásicos y sus derivados. Además de estos ácidos o derivados normales, los diversos derivados del dióxido de carbono, del ácido tiocarbónico y del ácido cianúrico son particularmente apropiados para estas reacciones.

Los ácidos aminosulfónicos aromáticos o heterocíclicos mencionados, de grupos amino libres, pueden acilarse por medio de ácidos de las series alifática, aralifática, alicíclica, aromática y heterocíclica. Desde luego, los derivados funcionales de todos estos ácidos, tales como sus haluros, ésteres, anhídridos, etc., son aprovechables para

197758^{27AB}



el presente procedimiento, como ya es conocido en la acilación en general.

5 Enumeramos a título de ejemplo los ácidos carboxílicos o sulfónicos siguientes: cáprico, láurico, mirístico, palmítico, esteárico; ácido graso de nuez de palma, oleico, fenilacético, p-clorofenilacético, o-clorofenilacético, 3,4-diclorofenilacético, cinámico, p-clorocinámico, hidrocinámico, fenoxiacético; ácidos fenoxiacéticos sustituidos por halógenos o alquilos; ácidos hexahidrobenczoico, p-toluílico, 10 benzicoico, 3,4-dimetilbenzoico, 4-clorobenzicoico, 3,4-diclorobenzicoico o 2,4-diclorobenzicoico, 2-clorobenzicoico, malónico, succínico, adípico; ácidos ftálicos, sulfobenzicoicos, 3-trifluormetil-bencenocarboxílico, difenil-éter-4-carboxílico, 2',4-dicloro-1-1'-difeniléter-4'-carboxílico, 2,4-dicloro-1-1'-difeniléter-carboxílico, 4-cloro-1-1'-difeniléter-4'-carboxílico, 2-cloro-1-1'-difenil-éter-4'-carboxílico, 3-carboxílico del óxido de difenileno, 2-cloroquinolin-4-carboxílico, toluenosulfónico, 4-clorobencenosulfónico, 3,3-diclorobencenosulfónico, trifluormetil-bencenosulfónico, 1-trifluormetil-4-clorobenceno-3-sulfónico, difeniléter-4-sulfónico, 4-cloro-1-1'-difeniléter-4'-sulfónico.

25 Como derivados del dióxido de carbono y del ácido tiocarbónico apropiados para la condensación con los ácidos aminosulfónicos aromáticos o heterocíclicos, pueden emplearse halogenuros, ésteres, amidas, imidas o anhídridos del dióxido de carbono o del ácido tiocarbónico. Se entienden por haluros del dióxido de carbono o del ácido tiocarbónico los siguientes: cloruro de carbonilo, cloruro de tiocarbonilo, cloruros de los ácidos carbámicos alifáticos, 30 aralifáticos, alifáticos-aromáticos, aromáticos y heterocíclicos capaces de reaccionar, y también ésteres de ácido car-



197758

bónico clorado, alifáticos, aromáticos y aralifáticos. Han resultado particularmente útiles los cloruros aromáticos del ácido carbámico sustituidos por trifluometilo, halógenos o alquilos.

5 Los productos de condensación pueden prepararse asimismo con ayuda de otros derivados del ácido carbámico, por ejemplo, añadiendo anhídridos del ácido carbámico o agentes que cedan tales derivados del ácido carbámico. Se producen sustancias análogas por fijación de ácidos sulfónicos

10 de cloruros de ácido carbámico aromático o heterocíclico o de ácidos sulfónicos isocianatados sobre aminas aromáticas o heterocíclicas apropiadas. Por otra parte, la fijación de ésteres de ácido isotiocianico, saturados o no, alifáticos, aralifáticos o aromáticos, en particular de esencia de mostaza sustituida por halógenos, sobre ácidos aminosulfónicos aromáticos o heterocíclicos, proporciona productos

15 interesantes solubles en agua. También dan origen a derivados de tiourea otros procedimientos, tales como la transformación de sulfuro de carbono con los ácidos aminosulfónicos mencionados, en presencia de catalizadores apropiados, por

20 ejemplo, peróxido de hidrógeno o azufre. Por calefacción o fusión, o por calentamiento en disolventes o agentes de suspensión apropiados, de los ácidosaminosulfónicos con urea, tiourea o uretanos, con separación de amoníaco o de alcohol,

25 se pueden obtener productos similares.

Otra forma de realizar en dos operaciones el procedimiento de preparación de estos productos de condensación trifluormetilados solubles en agua consiste en hacer reaccionar aminas aromáticas o heterocíclicas, o sus ácidos sulfónicos,

30 con derivados de ácido carbónico capaces de doble reacción, por ejemplo, con ésteres de ácido carbónico halogenados,

197758

27A



5 derivados que reaccionan primero en parte solamente, y los productos de esta condensación primaria reaccionan, por ejemplo, con las aminas sustituidas por grupos trifluorometilo, para dar los productos de condensación trifluorometilados. Por otra parte, se puede partir de aminas trifluorometiladas para obtener, con derivados de ácido carbónico capaces de doble reacción, tales como ésteres fenílicos de ácido carbónico halogenados, los productos de condensación trifluorometilados primarios, que pueden ser transformados
10 con aminas sustituidas de un modo cualquiera, para obtener los productos de condensación trifluorometilados correspondientes.

También es posible obtener ácidos sulfónicos dotados de propiedades sorprendentemente ventajosas sulfonando ureas o tioureas ya condensadas, difícilmente solubles
15 o insolubles, que contengan por lo menos un grupo trifluorometilo. Igualmente, con nitrohidruros de ácido carboxílico alquilado o arilado, y con aminas de ácido carboxílico N-halogenado se obtienen los derivados de urea que se buscan, condensando tales substancias con ácidos aminosulfónicos, con separación de nitrógeno o de halogenuros de hidrógeno.
20 En todos estos procedimientos, los componentes deben sustituirse de modo que el producto final comprenda por lo menos un grupo trifluorometilo, aportado por uno sólo de los reactivos o por ambos.
25

Los haluros de ácido carbámico, los ésteres de ácido carbónico halogenados, los ésteres de ácido isocianico y las esencias de mostaza que se utilizan como productos de partida pueden prepararse conforme a procedimientos conocidos.
30 Se obtienen los cloruros de ácido carbámico haciendo reaccionar con fosgeno, en reacción simple, aminas primarias

197758



o secundarias alifáticas, alifáticas-aromáticas, aromáticas, heterocíclicas, aralifáticas, tales como anilina, toluidinas, xilidinas; anilinas trifluormetiladas tales como las siguientes: 1-amino-3-trifluormetilbenceno, 1-amino-4-trifluormetilbenceno, 1-amino-2-trifluormetilbenceno, 1-amino-2-metoxi-5-trifluormetilbenceno, 1-amino-2-cloro-5-trifluormetilbenceno, 1-amino-2-nitro-4-trifluormetilbenceno, 1-amino-3-5-bi-trifluormetilbenceno, 1-amino-2-5-bi-trifluormetilbenceno, 4-fluormetil-2-aminofenil-metilsulfona, 4-cloro-2-amino-3'-trifluormetil-1-1'-difeniléter, 2-amino-3'-trifluormetil-1-1'-difeniléter, 4-amino- o 2-amino-trifluormetil-sulfobenceno (preparado por reducción de p- u o-nitro-trifluormetil-sulfobenceno), 2,4-diclorofenil-6-amino-1-trifluormetilsulfona (preparada por reducción de 2,4-diclorofenil-6-nitro-1-trifluormetilsulfona), 2-metil-4-clorofenil-6-amino-1-trifluormetilsulfona (preparada por reducción de 2-metil-4-clorofenil-6-nitro-1-trifluormetilsulfona), 4-metilfenil-6-amino-1-trifluormetilsulfona (preparada por reducción de 4-metilfenil-6-nitro-1-trifluormetilsulfona), 4-cloranilina, 2-cloranilina, 3,4-diclororanilina, 2,5-diclororanilina, 2,4-diclororanilina, 4-cloro-2-aminofenil-metilsulfona, 5,8-dicloro-1-naftil-amina, 3-cloro-4-metil-6-metoxianilina, 3-cloro-4-metil-6-etoxianilina, 3,4-dicloro-6-metoxianilina, 4-nitroanilina, etil-anilina, 4-laurilanilina, laurilfenilamina, difenilamina, 2-aminobenzotiazol, 3,4,5-triclororanilina, 2,4,5, triclororanilina, laurilamina, α -dodecil-bencilamina, 4-amino-1-1'-difeniléter, 2-amino-1-1'-difeniléter, 4-amino-1-1'-difenilsulfuro, 4-amino-4'-cloro-1-1'-difeniléter, 4-amino-2'-cloro-difeniléter, 4-amino-2'-4'-dicloro-1-1'-difeniléter, 4-amino-3'-4'-dicloro-1-1'-difeniléter, 4-amino-3'-metil-4'-cloro-1-1'-



197758

difeniléter, 4-amino-3'-5'-dimetil-4'-cloro-1-1'-difeniléter, 4-amino-4'-metil-1-1'-difeniléter, 4-amino-4'-amil-1-1'-difeniléter, 2-cloro-4-amino-4'-cloro-1-1'-difeniléter, 2-cloro-4-amino-3'-4'-dicloro-1-1'-difeniléter, 2-cloro-4-amino-4'-cloro-1-1'-difenilsulfuro, 2-amino-4'-cloro-1-1'-difenilsulfuro, 2-amino-3'-4'-dicloro-1-1'-difenilsulfuro, 2-amino-4-4'-dicloro-1-1'-difeniléter, 2-amino-4-4'-dicloro-1-1'-difenilsulfuro, 2-amino-4-cloro-4'-metil-1-1'-difeniléter, 2-amino-4-3'-4'-tricloro-1-1'-difeniléter, 2-amino-3'-metil-4-4'-dicloro-1-1'-difeniléter, 2-amino-4'-cloro-4-trifluormetil-1-1'-difeniléter, 2-amino-4'-metil-4-trifluormetil-1-1'-difeniléter, 2-amino-4'-amilo-4-trifluormetil-1-1'-difeniléter, 2-amino-4'-cloro-4-trifluormetil-1-1'-difenilsulfuro, 4-amino-4'-cloro-difenilo, 4-amino-4'-acetil-aminodifenilo, 2-amino-3'-trifluormetil-1-1'-difeniléter, 2-amino-4-cloro-3'-trifluormetil-1-1'-difeniléter, 4-cloro-3'-aminodifenilóxido, 4-amino-4'-cloro-2-trifluormetil-1-1'-difeniléter, 4-amino-4'-metil-2-trifluormetil-1-1'-difeniléter, 4-amino-3-4'-dicloro-2-trifluormetil-1-1'-difeniléter, 4-amino-4'-cloro-2-trifluormetil-1-1'-difenilsulfuro, 4-amino-3'-metil-4'-cloro-2-trifluormetil-1-1'-difenilsulfuro, 4-amino-4'-amil-2-trifluormetil-1-1'-difeniléter, 4-amino-2'-4'-dicloro-2-trifluormetil-1-1'-difeniléter, etc. Los cloruros de ácido carbámico obtenidos por reacción de estas aminas primarias con fosgeno pueden transformarse fácilmente en ésteres del ácido isocianico.

Los isocianatos disimulados, es decir, las combinaciones capaces de ceder isocianatos tales como los compuestos de isocianato y bisulfito solubles en agua, etc., reaccionan del mismo modo. Por reacción de alcoholes como



197758

5 el metílico, el etílico, el bencílico, o de fenoles como los halogenados, el 3-trifluorometilfenol, el nitrofenol, etc., con fosgeno en presencia de bases terciarias, se obtienen los ésteres de ácido carbónico clorado capaces de reaccionar. Por otra parte, pueden obtenerse isocianatos, según procedimientos conocidos, a partir de aminas; los producidos por transformación de éster de ácido tiocarbónico parecen ser muy accesibles y precisos. Son productos iniciales apropiados los halogenuros de bencilo, incluso los halogenados en el núcleo, y también los haluros alquilados, saturados o no.

10 Otros agentes apropiados para acilar los ácidos amino-sulfónicos aromáticos o heterocíclicos son el ácido cianúrico, sus derivados capaces de reaccionar a los productos que reaccionan como ellos.

15 Se mencionarán como ejemplo el cloruro cianúrico o clorocianógeno, el bromuro cianúrico, los derivados capaces de reaccionar de tialquiltriazina, las cloro-diaminotriazinas, etc. Los ácidos aminosulfónicos aromáticos o heterocíclicos pueden transformarse en una sola fase, pero preferiblemente se transforman en dos fases, con el derivado de triazina capaz de reaccionar, y el último miembro capaz de reacción del radical triazina que eventualmente subsista puede mantenerse como tal o transformarse a voluntad con compuestos que contengan un átomo de hidrógeno capaz de reaccionar, como el amoníaco, las aminas, los alcoholes, los alcoholatos o los enolatos y los álcalis inorgánicos o los mercaptanes. El orden en que se introduzcan todos estos reactivos no tiene importancia para el efecto de estos productos de condensación. Sin embargo, debe entenderse siempre que habrá presente un reactivo trifluorometilado, un

197758



5 grupo sulfónico y un radical difenilo, óxido de difenilo, sulfuro de difenilo, sulfóxido de difenilo, sulfona, difenilo, difenilmetano, urea de difenilo o estilbeno. Cuando los productos son insolubles o difícilmente solubles en agua, es posible darles una forma soluble en agua sulfonándolos. Se obtienen estos nuevos productos de condensación según procedimientos conocidos, a propósito de los cuales se encontrarán indicaciones, por ejemplo, en Chemisches Zentralblatt, 1925 II, páginas 775 a 781. Como
10 agentes de fijación de los haluros de hidrógeno pueden servir el acetato sódico, los carbonatos alcalinos y los alcoholatos alcalinos.

Todos estos productos de condensación acilados trifluormetilados, solubles en al agua, no contienen grupos o sustituyentes auxocromos que pudieran colorear los
15 productos de condensación.

Por medios apropiados conocidos, pueden transformarse en productos de condensación acilados halogenados, o más intensamente halogenados, por halogenación subsiguiente.
20

Como ácidos aminosulfónicos aromáticos o heterocíclicos se pueden utilizar los ácidos sulfónicos de aminodifenilo, éteres de aminodifenilo, sulfuros de aminodifenilo, sulfóxidos de aminodifenilo, aminodifenilsulfonas, amino-difenilmetanos, aminodifenilureas o aminodifenil-
25 estilbenos, así como los ácidos sulfónicos de las aminodifeniltiureas, de las aminodifenilquetonas, de las aminobenzanilidas, o bien los ácidos sulfónicos simples de anilina, de anisidina, de anilinas halogenadas, etc. Los derivados alquilados o halogenados de los ácidos amino- o
30 poliaminosulfónicos, tales como los que se exponen a con-



197758

tinuación, se prestan muy bien para tales reacciones: áci-
dos aminobencidín-monosulfónico, 4-metil-2'-amino-1-1'-
difeníléter-4'-sulfónico, 4-metil-4'-amino-1-1'-difenílé-
ter-2'-sulfónico, 2-amino-1-1'-difeníléter-2'- o 4'-sulfó-
nico, 3,4-dimetil-4'-amino-1-1'-difeníléter-2'-sulfónico,
5 4-metil- o 3,4-dimetil-2'-amino-1-1'-difenílsulfuro-4'-
sulfónico, 4-metil- o 3,4-dimetil-2'-amino-1-1'-difeníl-
sulfóxido-4'-sulfónico, 3,4-dimetil-4-amino-1-1'-difeníl-
sulfon-2'-sulfónico, 4-amino-3'-5'-dimetil-1-1'-difenílé-
ter-2-sulfónico, 4-amino-4'-terciamil-1-1'-difeníléter-2-
10 sulfónico, 3'-metil-4-amino-1-1'-difeníléter-2'-sulfónico,
4-amino-1-1'-difeníléter-2'-sulfónico, 3-trifluormetil-2'-
amino-1-1'-difeníléter-4'-sulfónico, 3-trifluormetil-4'-
amino-1-1'-difeníléter-2-sulfónico, 4-trifluormetil-4'-
15 metil-2-amino-1-1'-difeníléter-2'-sulfónico, 4-trifluorme-
til-4'-terciamil-2-amino-1-1'-difeníléter-2'-sulfónico, 4-
trifluormetil-4'-butil-2-amino-1-1'-difeníléter-2'-sulfóni-
co, 4-trifluormetil-4'-cloro-2-amino-1-1'-difeníléter-2'-
sulfónico, 4-trifluormetil-4'-metoxi-a-amino-1-1'-difenílé-
ter-2'-sulfónico, 4-amino-2-trifluormetil-4'-metil-1-1'-
20 difeníléter-2'-sulfónico, 4-amino-2-trifluormetil-4'-clo-
ro-1-1'-difeníléter-2-sulfónico, 4,4'-dicloro-2-amino-1-1'-
difeníléter-2'-sulfónico, 4-cloro-4'-amino-1-1'-difenílé-
ter-2'-sulfónico, 4,2'-dicloro-4'-amino-1-1'-difeníléter-2-
25 sulfónico, 4-trifluormetil-3'-4'-dicloro-2-amino-1-1'-di-
feniléter-2'-sulfónico, 4-4'-5'-tricloro-2-amino-1-1'-di-
feniléter-2'-sulfónico, 3-metil-4-cloro-4'-amino-1-1'-di-
feniléter-2'-sulfónico, 3,4-dicloro-4'-amino-1-1'-difenílsul-
furo-2'-sulfónico, 3,4-dicloro-2'-amino-1-1'-difeníléter-
30 4'-sulfónico, 4-cloro-4'-amino-1-1'-difenílsulfóxido-2'-sul-
fónico, 4-cloro-4'-amino-1-1'-difenílsulfon-2'-sulfónico,

19775 27AB



4,4'-dicloro-2-amino-1-1'-difenilmetano-2'-sulfónico, 3'-aminobenzoil-3-4-dicloranilida-6-sulfónico, aminoestilbeno-disulfónico, etc.

5 En materia de ácidos aminosulfónicos heterocíclicos se mencionarán los ácidos aminobenzotiazolsulfónico, 3-amino-fenotioxina-x-sulfónico, 4-cloro-3'-amino-difenilóxido-x-sulfónico. Entre los ácidos aminosulfónicos aromáticos halogenados de la serie de los bencenos, los siguientes, por ejemplo, se prestan a la condensación con los

10 derivados del ácido carbónico de los aminodifeniléteres o de los amino-difenilsulfuros: ácidos 4-cloranilin-6-sulfónico, 4-bromanilin-6-sulfónico, 3,4-dicloranilin-6-sulfónico, 2,6-dicloranilin-4-sulfónico, 2-cloranilin-4-sulfónico, 2-cloro-4-toluidin-5-sulfónico, 1-amino-3-trifluor-

15 metilbenceno-4-sulfónico, 1-amino-4-trifluormetilbenceno-2-sulfónico, 1-amino-2-trifluormetilbenceno-4-sulfónico, 1-amino-2-cloro-5-trifluormetilbenceno-4-sulfónico, 1-amino-2-4-dicloro-3-trifluormetilbenceno-6-sulfónico, 1-amino-2-5-dicloro-3-trifluormetilbenceno-4-sulfónico, 1-amino-

20 2-bromo-5-trifluormetilbenceno-4-sulfónico, 1-amino-4-cloro-2-trifluormetilbenceno-6-sulfónico, 1-amino-4-cloro-3-trifluormetilbenceno-6-sulfónico, 1-amino-2-metoxi-5-trifluormetilbenceno-4-sulfónico, 1-amino-4-metoxi-5-trifluormetilbenceno-2-sulfónico, 1-amino-2-etoxi-5-trifluormetil-

25 benceno-4-sulfónico, 1-amino-3-5-bi-trifluormetilbenceno-4-sulfónico, 1-amino-3-trifluormetilbenceno-4-metilsulfon-6-sulfónico, etc.

30 Eligiendo bien los reactivos, es posible obtener productos con uno o más grupos de ácidos sulfónicos. Si se hace reaccionar, por ejemplo, fosgeno, tiofosgeno o sulfuro de carbono con ácidos aminodifeniléter-sulfónicos trifluormetilados, se forman ureas o tiureas con dos gru-



27 ABR. 1977 58

5 pos sulfónicos. En cambio, haciendo actuar cloruros de los ácidos carbámicos antes mencionados sobre ácidos amino-sulfónicos, se obtienen ureas con un grupo sulfónico. El grupo trifluorometilado puede estar contenido en uno solo de los reactivos, o simultáneamente en los dos. Las posibilidades de condensación por medio de cloruro de cianógeno son similares; eligiendo bien los componentes se pueden obtener productos de condensación simétricos o asimétricos con uno o varios grupos sulfónicos, y tienen especial importancia los productos de condensación con dos moléculas de ácidos aminodifenilétersulfónicos.

10 Ya es conocida la condensación del ácido 3,4-dicloranilin-6-sulfónico con derivados de ácidos carbámicos aromáticos halogenados. Estos productos de condensación no han encontrado, sin embargo, aplicación técnica, y su efecto es inferior al de los productos de condensación trifluorometilados.

15 Los ácidos aminocarilsulfónicos mencionados se prestan especialmente para la protección de lana, plumas, pieles, pelos, papel, tejidos, cueros, fibras naturales o artificiales, o artículos que contengan estas materias, contra la polilla y otros organismos nocivos. En particular es excelente la resistencia de estos productos al lavado y al batanado. Mediante sustituciones apropiadas, estos productos pueden también servir como desinfectantes, bactericidas, fungicidas e insecticidas, como líquido no mercurífero muy eficaz para proteger semillas, y como producto auxiliar en la industria textil.

EJEMPLO 1º

30 Se suspende en piridina seca 1 molécula-gramo de ácido 4-metil-4'-trifluorometil-2-amino-1-1'-difeniléter-

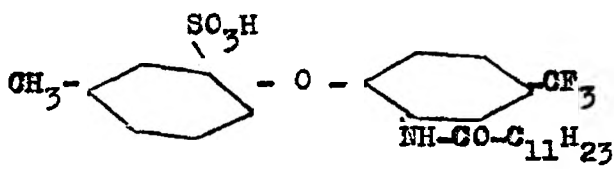
27 ABR.



197758

2-sulfónico, preparado por condensación de 1-cloro-2-nitro-4-trifluorometilbenceno y p-cresol, y por sulfonación débil y reducción subsiguiente del producto de condensación. A esta suspensión se añade gota a gota, a una temperatura de 20°C, la cantidad molecular de cloruro de ácido graso de nuez de palma (peso molecular 220), y se agita a 20-35°C hasta que una muestra no contenga ya aminoácido libre. Seguidamente se alcaliniza la mezcla (comprobando con fenoltaleína) por medio de carbonato sódico; se expulsa la piridina con vapor de agua, y la solución restante se acidifica después de fría con ácido clorhídrico. La masa que se separa se lava con éter de petróleo para eliminar el exceso de ácido graso de nuez de palma; así se obtiene, en estado puro, ácido 4-metil-4'-trifluorometil-2'-laurilamino-1-1'-difeníléter-2-sulfónico de la fórmula siguiente:

(1)



En lugar del ácido 4-metil-4'-trifluorometil-2'-amino-1-1'-difeníléter-2-sulfónico, se pueden emplear igualmente los ácidos 4-terciamil-4'-trifluorometil-2'-amino-1-1'-difeníléter-2-sulfónico, 4-metoxi-4'-trifluorometil-2'-amino-1-1'-difeníléter-2-sulfónico, 4-cloro-4'-trifluorometil-2'-amino-1-1'-difeníléter-2-sulfónico, 4-butil-4'-trifluorometil-2'-amino-1-1'-difeníléter-2-sulfónico, 4-cloro-5-metil-4'-trifluorometil-2'-amino-1-1'-difeníléter-2-sulfónico, 4,6-dicloro-4'-trifluorometil-2'-amino-1-1'-difeníléter-2-sulfónico, 4-terciamil-6-cloro-4'-trifluorometil-2'-amino-1-1'-difeníléter-2-sulfónico, 4,5-dicloro-4'-trifluorometil-2'-

197758^{27AB}



amino-1-1'-difeniléter-2-sulfónico, 4-cloro-4'-amino-2'-
 trifluormetil-1-1'-difeniléter-2-sulfónico, 4-metil-4'-
 amino-2'-trifluormetil-1-1'-difeniléter-2-sulfónico, 4-
 cloro-5-metil-4'-amino-2'-trifluormetil-1-1'-difeniléter-
 2-sulfónico.

5

Estos ácidos aminotrifluormetil-difeniléter-
 sulfónicos se preparan por procedimientos conocidos a
 partir de fenoles y de 1-cloro-2-nitro-4-trifluormetil-
 benceno o de 1-cloro-2-trifluormetil-4-nitrobenceno, sul-
 fonando y desoxidando los nitrodifeniléteres obtenidos.

10

EJEMPLO 2º.

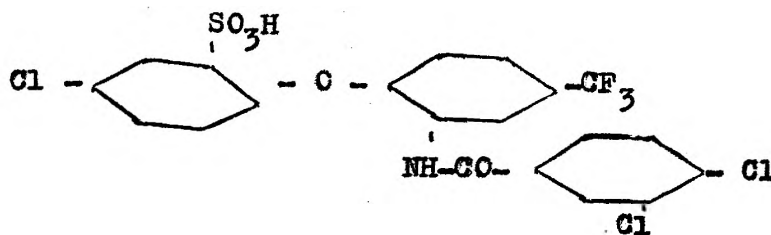
a) Se disuelven en agua, añadiendo sosa al
 10% y agitando con cloruro del ácido 3,4-diclorobenzoi-
 lico a 20-25°C durante cinco horas, cantidades molecula-
 res de ácido 4-cloro-4'-trifluormetil-2'-amino-1-1'-dife-
 niléter-2-sulfónico, preparadas por condensación de p-
 clorofenol y 1-cloro-2-nitro-4-trifluormetilbenceno, segui-
 da de sulfonación y desoxidación. Se calienta luego por
 espacio de una hora a 50-60°C, y ya no se descubre ningún
 grupo amino en libertad. La solución débilmente alcalina
 se enfría, se le añade solución salina, y el producto de
 condensación se precipita en forma resinosa. Se separa
 y concentra por evaporación en el vacío, y entonces se
 produce un polvo claro, soluble en el agua, de fórmula:

15

20

25

(2)



30

27 ABR.



197758

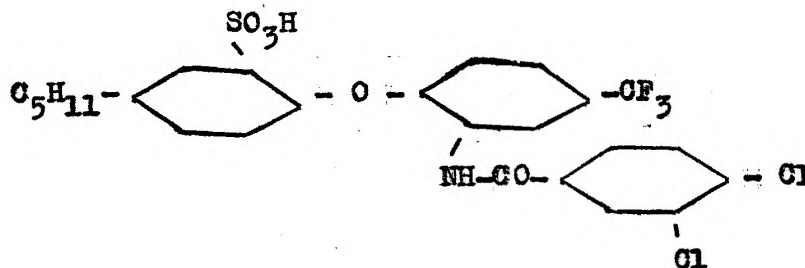
En lugar de cloruro del ácido 3,4-diclorobenzofílico se pueden utilizar también los cloruros de los ácidos 4-clorobenzofílico, 2,4-diclorobenzofílico y 2,5-diclorobenzofílico.

5

b) Por condensación del ácido 4-terciamil-4'-trifluormetil-2'-amino-1-1'-difeniléter-2-sulfónico con cloruro del ácido 3,4-diclorobenzofílico, se obtiene la combinación siguiente:

(3)

10



15

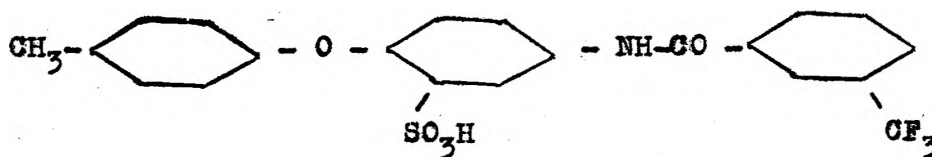
EJEMPLO 3º.

Se someten a la reacción de Schotten-Baumann cantidades moleculares de ácido 4-amino-4'-metil-1-1'-difeniléter-2-sulfónico y de cloruro del ácido 3-trifluorometilbenzofílico. A la solución débilmente alcalina se agrega una solución de cloruro sódico, lo cual precipita el producto de condensación; éste se seca en el vacío, se extrae con alcohol absoluto, que luego se evapora, y al enfriar se obtiene una masa quebradiza que puede pulverizarse con facilidad y es soluble en el agua. El producto de condensación corresponde a la fórmula:

25

(4)

30



27 ABR. 1978



197758

En lugar del ácido 4-amino-4'-metil-1-1'-difeniléter-2-sulfónico, se pueden emplear igualmente otros ácidos aminodifeniléter-sulfónicos, por ejemplo, los ácidos

5 4-amino-4'-terciamil-1-1'-difeniléter-2-sulfónico, 4-amino-4'-cloro-5'-metil-1-1'-difeniléter-2-sulfónico, 4-amino-4'-terciamil-6'-cloro-1-1'-difeniléter-2-sulfónico, 4-amino-2'-4'-5'-triclora-1-1'-difeniléter-4-sulfónico, 2-amino-2'-4'-5'-triclora-1-1'-difeniléter-4-sulfónico, 2-amino-4'-5'-dicloro-1-1'-difeniléter-4-sulfónico, 2-amino-4'-5'-dicloro-5'-metil-1-1'-difeniléter-4-sulfónico, 4-amino-2'-cloro-1-1'-difeniléter-2-sulfónico, 4-amino-4'-6'-dicloro-1-1'-difeniléter-2-sulfónico, 2-amino-4'-6'-dicloro-1-1'-difeniléter-4-sulfónico, 4-amino-4'-cloro-1-1'-difeniléter-2-sulfónico, 2-amino-4'-cloro-1-1'-difeniléter-4-sulfónico, 2-amino-4'-cloro-5'-metil-1-1'-difeniléter-4-sulfónico, 4-amino-4'-5'-dicloro-1-1'-difeniléter-2-sulfónico, 4-amino-4'-cloro-3'-5'-dimetil-1-1'-difeniléter-2-sulfónico, 2-amino-4'-cloro-3'-5'-dimetil-1-1'-difeniléter-4-sulfónico, 4-amino-4'-cloro-3'-metil-6'-isopropil-1-1'-difeniléter-2-sulfónico, 2-amino-4'-amilo-6'-cloro-1-1'-difeniléter-4-sulfónico, 4-amino-2'-metil-5'-isopropil-1-1'-difeniléter-2-sulfónico, etc.

10
15
20

Estos ácidos difenilétersulfónicos se preparan por procedimientos conocidos de suyo, mediante condensación de ácido o- o p-cloronitrobenceno-sulfónico con los fenoles correspondientes, seguida de desoxidación.

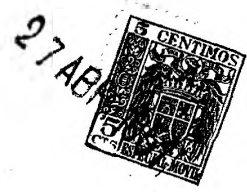
25

EJEMPLO 4º.

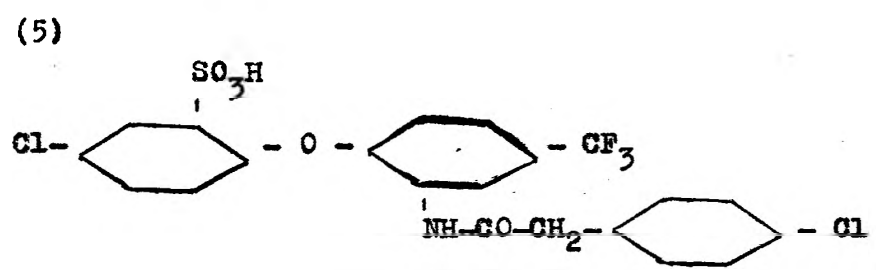
Se disuelven en agua 1/20 de molécula-gramo de sal sódica del ácido 4-cloro-4'-trifluormetil-2'-amino-1-1'-difeniléter-2-sulfónico, y la solución se enfría a 10°C. Seguidamente se añade gota a gota un poco más de la cantidad

30

197758



calculada de cloruro del ácido 4-clorofenilacético, y se
 agita sin enfriar hasta que la muestra no dé ya reacción
 diazoica. En caso necesario se añadirá una pequeña can-
 tidad más de acilante. Se neutraliza luego la solución
 5 con carbonato sódico y el producto de condensación se pre-
 cipita con una solución de cloruro sódico. En tal estado,
 el producto de condensación forma una resina que se dese-
 ca en el vacío, y puede entonces pulverizarse sin dificul-
 tad. Es soluble en el agua, y su fórmula de constitución
 10 es la siguiente:



15 En lugar de cloruro del ácido 4-clorofenilacéti-
 co, se pueden utilizar asimismo derivados del ácido ciná-
 mico capaces de reaccionar, como los cloruros de los ácidos
 4-clorocinámico, 2-clorocinámico o 4-metoxicinámico.

20 En lugar del ácido 4-cloro-4'-trifluormetil-2'-
 amino-1-1'-difeniléter-2-sulfónico, se pueden emplear igual-
 mente otros ácidos difeniléter-sulfónicos trifluormetilados,
 como los mencionados en el ejemplo 1º.

EJEMPLO 5º.

25 Se disuelve 1/20 de molécula-gramo del ácido 4-
 cloro-4'-trifluormetil-2'-amino-1-1'-difeniléter-2-sulfó-
 nico en 150 volúmenes de piridina anhidra, y se añade en
 pequeñas porciones, a 5-10°C y agitando fuertemente, algo
 más de 1/20 de molécula-gramo de dicloruro del ácido suc-
 30 cínico. La temperatura se mantiene durante una hora a 5-
 10°C, y luego se calienta durante otra hora a 20-25°C. Lue-

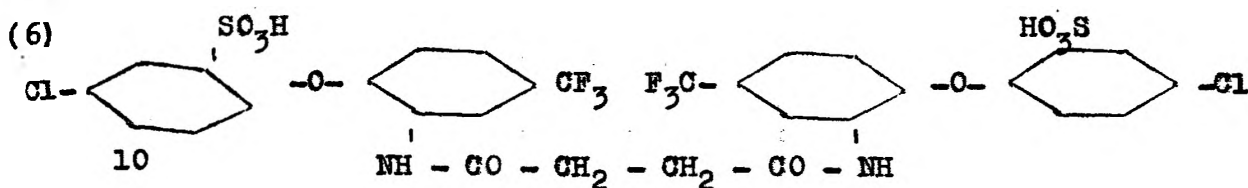
197758

- 18 -

27 ABR.



go se expulsa la piridina mediante vapor de agua, se añade carbonato sódico, y se agrega solución salina a la solución filtrada. El producto de condensación precipita entonces en forma de hermoso cristales. Se filtra por aspiración, se vuelve a lavar con un poco de agua salada, y se deseca. Su fórmula de constitución es como sigue:



En vez de dicloruro del ácido succínico se pueden emplear también dicloruros de los ácidos dietilmalónico, glutárico, adípico o tereftálico.

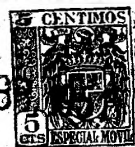
EJEMPLO 6º.

Se hace reaccionar ácido 5-metil-4'-trifluormetil-2'-amino-1-1'-difeniléter-2-sulfónico, preparado según procedimientos conocidos, mediante condensación de m-cresol y de 1-cloro-2-nitro-4-trifluorometilbenceno, seguida de débil sulfonación y reducción, con cloruro de ácido graso de nuez de palma en piridina. Se disuelve 1/20 de molécula-gramo de este producto de condensación en 200 volúmenes de agua, con la cantidad calculada de carbonato sódico; se introduce cloro a 40-45°C, manteniendo la reacción siempre algo alcalina, para lo cual se añade gota a gota solución de sosa caústica. Pasadas unas dos horas, la combinación halogenada se precipita por medio de ácido clorhídrico, se extrae con éter, se lava y se seca. Una vez destilado el éter queda un residuo pastoso. Como sal sódica, el nuevo compuesto es un polvo claro, soluble en el agua, y dá soluciones espumosas; su constitución probable es

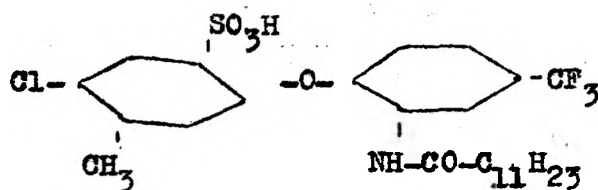
197758

- 19 -

27AB



(7)



5

EJEMPLO 7^a.

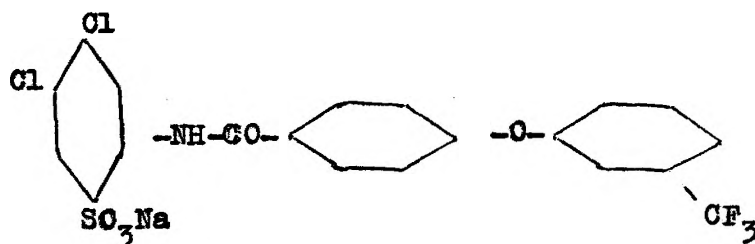
Se suspenden en 100 partes de piridina 24 partes de ácido 3,4-dicloranilina-6-sulfónico, y se mezclan luego a 20°C con cloruro del ácido 3-trifluormetil-1-1'-difeníl-éter-4'-carboxílico (preparado en forma conocida a partir de ácido trifluormetil-1-1'-difeníléter-4-carboxílico y cloruro de tionilo); la mezcla se agita durante doce horas a temperatura ordinaria. Luego se destila la mezcla con vapor de agua, se trata con bicarbonato sódico, y se recoge en cantidad suficiente de agua caliente, filtrando luego sin enfriar. Una vez fría, y previa adición de una pequeña cantidad de sal, el producto de condensación se precipita en forma cristalina. Se filtra por aspiración y se deseca en el vacío; su fórmula de constitución es la siguiente:

10

15

20

(8)



25

En lugar del ácido 3,4-dicloranilin-6-sulfónico se pueden utilizar igualmente ácidos 3,4-dimetilanilin-6-sulfónico, 4-cloranilin-6-sulfónico, o metanflich. El ácido 3-trifluormetil-1-1'-difeníléter-4'-carboxílico se obtiene por saponificación de 3-trifluormetil-4-ciano-1-1'-difeníl-

30

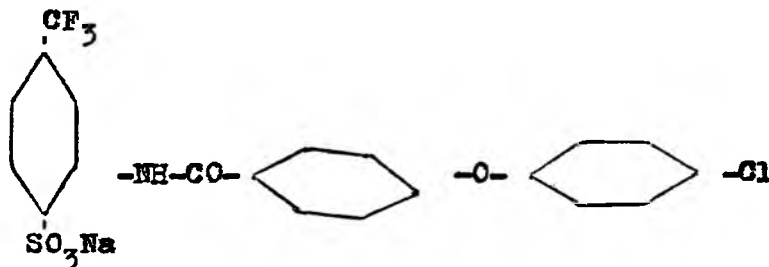


ter; este último se prepara según métodos conocidos partiendo de 3-trifluorometil-4-amino-1-1'-difeniléter diazoado.

EJEMPLO 8^a.

5 Se disuelve 1/10 de molécula-gramo del ácido 3-trifluorometil-6-anilinsulfónico en 150 volúmenes de piridina, y se agita durante diez horas a temperatura ordinaria (20^oC) con 1/10 de molécula-gramo de cloruro del ácido 4-cloro-1-1'-difeniléter-4'-carboxílico. Luego se des-
10 tilla la mezcla al vapor, se añade solución de bicarbonato, se hace hervir con agua caliente y se filtra. El producto de condensación se separa del filtrado en forma cristalina. Se filtra y se seca en el vacío. Tiene la constitución siguiente:

15 (9)



20

En lugar del ácido 3-trifluorometil-6-anilinsulfónico, se puede recurrir al ácido 4-cloro-3-trifluorometil-anilin-6-sulfónico. En vez de cloruro del ácido 4-cloro-1-1'-difeniléter-4'-carboxílico cabe utilizar el cloruro del ácido 2'-4-dicloro-1-1'-difeniléter-4'-carboxílico, o del ácido 2,4-dicloro-1-1'-difeniléter-4'-carboxílico; cloruro o bromuro del ácido 3-metil-4-cloro-1-1'-difeniléter-2-carboxílico, cloruros de los ácidos 4,4'-dicloro-1-1'-difeniléter-2-carboxílico, 3'-4'-dicloro-1-1'-difeniléter-4-carboxílico, 4-bromo-1-1'-difeniléter-4'-carboxílico, difeniléter-

25

30

197758

27A



4-carboxílico, 4-metoxi-1-1'-difeniléter-4'-carboxílico, difenilenoóxido-3-carboxílico, 4'-cloro-1-1'-difenilsulfuro-4-carboxílico, 3,3'-dioloro-1-1'-difenilsulfuro-4-carboxílico, o 3'-4'-dioloro-1-1'-difenilsulfuro-4-carboxílico.

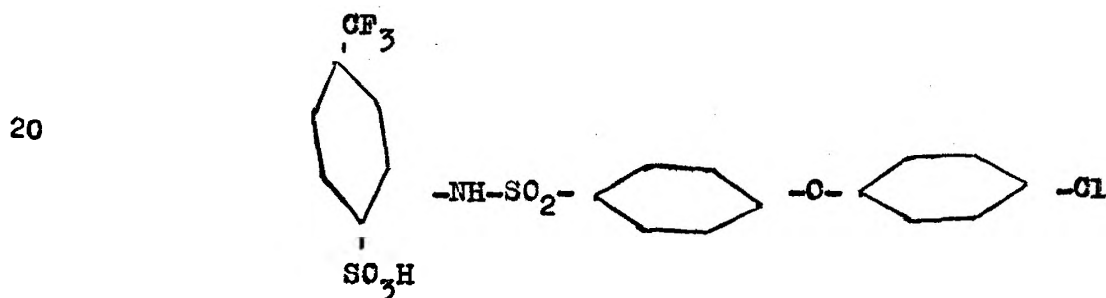
5 En sustitución de los cloruros de ácido carboxílico sirven también otros derivados de ácidos que sean capaces de reaccionar.

EJEMPLO 9º.

10 Se suspende 1/10 de molécula-gramo de ácido 3-trifluormetilanilín-6-sulfónico en 150 volúmenes de piridina, agregando 1/10 de molécula gramo de cloruro del ácido 4-cloro-1-1'-difeniléter-4'-sulfónico, y se agita a 90ºC durante varias horas. La piridina se expulsa luego por medio de vapor de agua. Al enfriar, el producto de condensación se separa en forma cristalina; tiene la fórmula de

15 constitución que sigue:

(10)



25 En vez de ácido 3-trifluormetilanilín-6-sulfónico se puede tomar igualmente ácido 4-cloro-3-trifluormetilanilín-6-sulfónico. El cloruro del ácido 4-cloro-1-1'-difeniléter-4'-sulfónico se puede sustituir por cloruros de los ácidos difeniléter-4-sulfónico, 2'-cloro-1-1'-difeno-

30 sulfónico o 4'-cloro-3'-metil-1-1'-difeniléter-4-sulfónico.

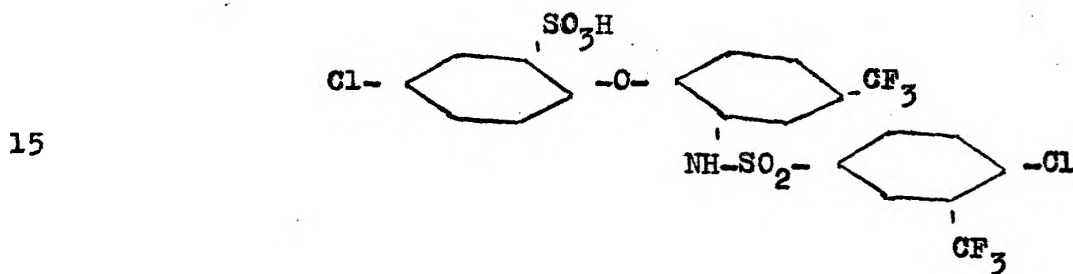
EJEMPLO 10.

197758



5 a) Se condensan en agua, añadiendo solución de
 sosa al 10%, cantidades moleculares de ácido 4-cloro-4'-
 trifluormetil-2'-amino-1-1'-difeniléter-2-sulfónico y de
 10 cloruro del ácido 1-trifluormetil-2-clorobenceno-5-sulfó-
 nico. Durante esta operación, se mantiene primero la tem-
 peratura durante cinco horas a 20-25°C, y luego se aumenta
 a 50-60°C, hasta que no se observe la presencia de ningún
 grupo amino libre; si es necesario, se añadirá todavía un
 poco de cloruro de ácido sulfónico. Se enfría la solución
 débilmente alcalina, con lo que precipita el producto de
 condensación, cuya fórmula de estructura es

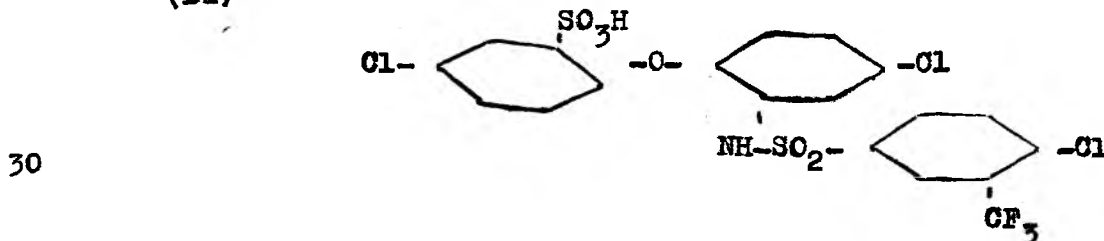
(11)



20 Sin embargo, la reacción también puede efectuar-
 se con otro ácido difeniléter-sulfónico o difenilsulfuro-
 sulfónico.

25 b) A partir del ácido 4',4-dicloro-2-amino-1-1'-
 difeniléter-2'-sulfónico y del cloruro de ácido 1-trifluor-
 metil-2-clorobenceno-5-sulfónico, se obtiene, por ejemplo,
 el producto de condensación que presenta la constitución
 siguiente:

(12)



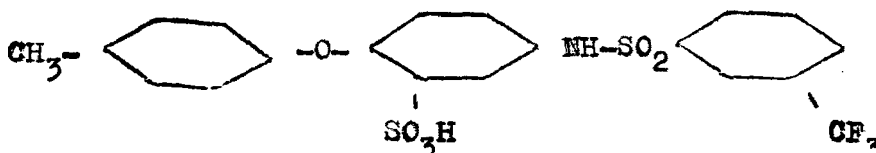


197758

c) A partir del ácido 4-metil-4'-amino-1-1'-difeníléter-2'-sulfónico y del cloruro del ácido 1-trifluorometilbenceno-3-sulfónico, se obtiene el producto de condensación siguiente:

5

(13)



10

No obstante, sirven también para el caso otros ácidos amino-difeníléter-sulfónicos.

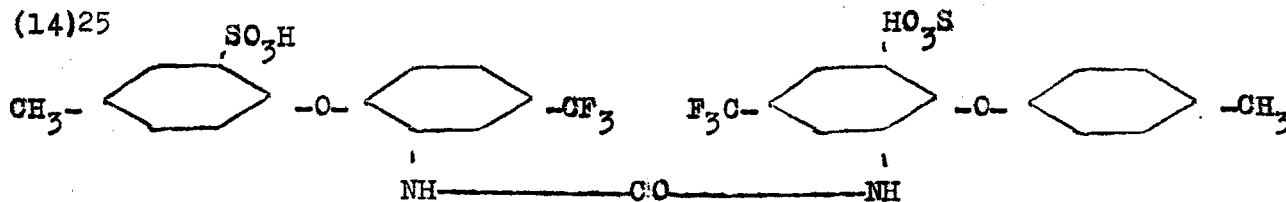
EJEMPLO 11.

15

Se disuelven en agua 18 partes de ácido 4-metil-4'-trifluormetil-2'-amino-1-1'-difeníléter-2-sulfónico con la cantidad necesaria de sosa al 10%. Se añaden a esta solución 35 partes de acetato sódico cristalizado, y se introduce fosgeno a 40-50°C hasta que una muestra no presente ya amina libre. Entonces se neutraliza rigurosamente la solución, con lo que el N-N'-2-2'-(4"-4"-dimetil-2"-2"-disulfo-difenoxi)-5-5'-bi-trifluormetil-difenilurea se precipita en forma de pasta, que se separa y seca. De este modo se obtiene un polvo soluble en agua. El rendimiento es cuantitativo, y el producto de condensación corresponde a la fórmula

20

(14)25



30

En lugar de fosgeno se puede recurrir también a agentes que lo cedan, como piridin-clorocarbonilo (Fridl., 6, 1162), formiato de perclorometilo, carbonato de hexaclorodi-



197758

metilo u otros. El ácido 4-metil-4'-trifluormetil-2'-amino-1-1'-difeniléter-2-sulfónico se puede sustituir por otros ácidos difeniléter-sulfónicos trifluormetilados, por ejemplo, los que se citan en el ejemplo 12.

5

EJEMPLO 12.

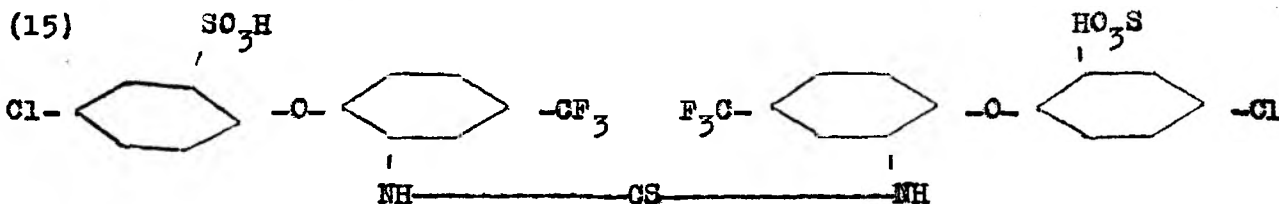
Se disuelven 45 partes de éter 4-cloro-4'-trifluormetil-2'-amino-1-1'-difenilico en 50 volúmenes de alcohol, agregando 50 volúmenes de sulfuro de carbono y 0,3 partes en peso de azufre, y se calienta todo a reflujo durante seis horas; se desprende una gran cantidad de sulfuro de hidrógeno. La N-N'-2-2'-(4"-4""-dicloro-difenoxi)-5-5'-bi-trifluormetil-difeniltiourea se filtra por succión y se lava con poco alcohol.

10

Se disuelven 40 partes de esta tiourea a 10°C en 200 partes de ácido sulfúrico monohidratado, calentando lentamente a 20°C hasta que una muestra resulte soluble en agua con sosa. La masa sulfonada se vierte despacio sobre hielo y se precipita con una sal. Entonces se separa N-N'-2-2'-(4"-4""-dicloro-2"-2""-disulfo-difenoxi)-5-5'-bi-trifluormetil-difeniltiourea, que corresponde a la fórmula siguiente:

15

20



25

EJEMPLO 13.

Se mezclan bien 1/10 de molécula-gramo de 4-amino-4'-cloro-1-1'-difeniléter y la cantidad molecular correspondiente de isocianato de 3-trifluormetil-fenilo (Ann.562, 1949, pág. 90), y se calientan a 120°C. A esta temperatura se produce la reacción, y luego se aumenta hasta 150°C; se sigue ca-

30

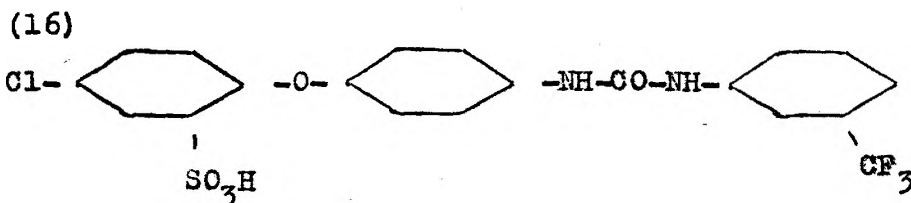
197758^{27 ABR.}



lentando por espacio de tres horas a 160-165°C, y después se deja enfriar.

5 La reacción puede desarrollarse igualmente en un disolvente apropiado, como acetona, anisol, etc., y entonces produce casi la cantidad teórica de urea asimétrica. 40 partes de esta N'-4'-(4"-clorofenoxi)-fenil-N-3-trifluormetil-fenilurea se añaden a 10°C a 200 partes en peso de ácido sulfúrico monohidratado, y se enfría hasta 10°C. A esta temperatura se añaden gota a gota 35 partes en peso de ácido sulfúrico fumante al 25%, agitando bien, y la agitación se continúa hasta que una muestra sea soluble en una solución de álcali. Seguidamente se vierte la mezcla sobre hielo, se neutraliza el ácido, y se precipita el producto con una sal. Así se obtienen 40 partes de un producto de condensación soluble en el agua.

Es probable que este producto sea la N'-4'-(2"-sulfo-4"-clorofenoxi)-fenil-N-3-trifluormetil-fenilurea de la constitución siguiente:



EJEMPLO 14.

25 a) Se disuelven 23 partes de ácido 4-amil-4'-amino-1-1'-difeniléter-sulfónico en 150 volúmenes de piridina seca. Esta solución recibe, a 10-15°C y agitando, la cantidad calculada de cloruro del ácido 3-trifluormetil-fenilcarbámico, y después se agita durante una hora a 40-30 50°C. Se agregan a la mezcla 100 partes de solución de sosa al 10%, y se trata con vapor de agua hasta que haya des-

197758

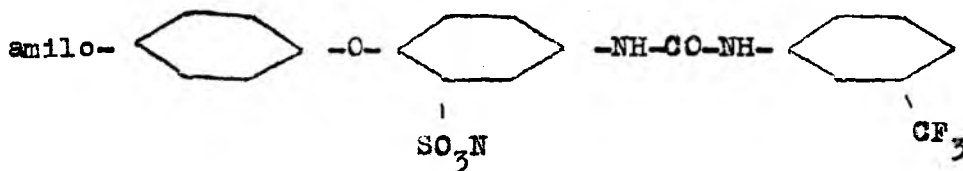
27 AB



tilado la piridina. Se enfría la solución acuosa, se recoge el precipitado resinoso en 500 partes de agua caliente, se filtra a sequedad, y se precipita con poca agua de sal N'-4'-(4"-amilfenoxi)-2'-sulfofenil-N-3-trifluormetil-fenilurea en forma de resina. Separada de la capa acuosa, desecada en el vacío, se solidifica en una masa vítrea. El rendimiento es cuantitativo. Esta urea corresponde a la fórmula de constitución siguiente:

(17)

10



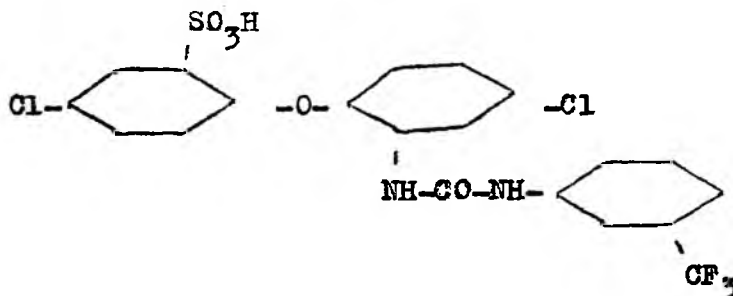
15

b) En lugar del ácido 4-amilo-4'-amino-1-1'-difetil-éter-2'-sulfónico, sirven también otros ácidos amino-difeniléter-sulfónicos, por ejemplo, los mencionados en los ejemplos 1º y 3º. Así, partiendo del ácido 2-amino-4-4'-dicloro-1-1'-difetiléter-2'-sulfónico y del cloruro del ácido 3-trifluormetil-fenilcarbámico se obtiene la N'-2'-(4"-cloro-2"-sulfofenoxi)-5'-clorofenil-N-3-trifluormetil-fenilurea de la constitución siguiente:

20

(18)

25



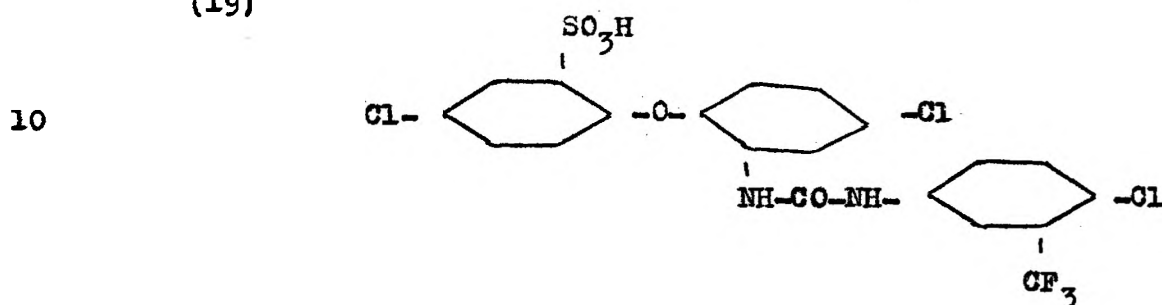
30

c) En lugar del cloruro del ácido 3-trifluormetil-fenilcarbámico, pueden utilizarse igualmente, por ejemplo, los cloruros de los ácidos 3-trifluormetil-4-clorofenilcarbámico, 3-trifluormetil-6-clorofenilcarbámico, 4-trifluor-



metil-fenilcarbámico, 2-trifluormetilcarbámico, 3,5-bi-
trifluormetil-fenilcarbámico. Por condensación del ácido
2-amino-4-4'-dicloro-1-1'-difeniléter-2'-sulfónico con clo-
ruro del ácido 3-trifluormetil-4-clorofenilcarbámico se
5 obtiene la N'-2'-(4"-cloro-2"-sulfofenoxi)-5'-clorofenil-
N-3-trifluormetil-4-clorofenilurea, de la siguiente cons-
titución:

(19)

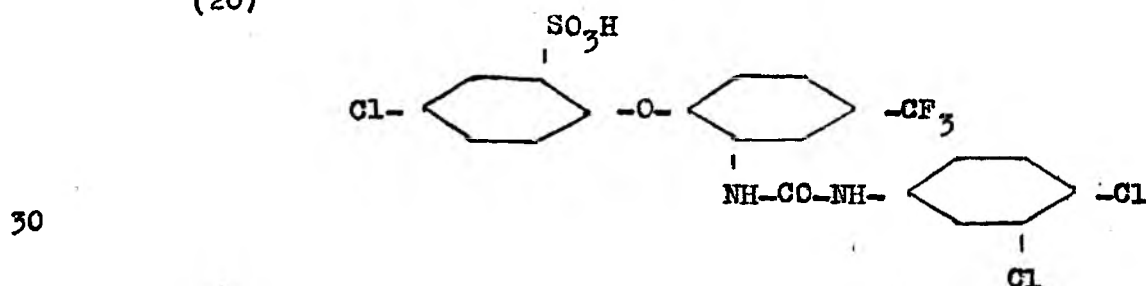


15

EJEMPLO 15.

a) Se disuelve en piridina seca 1/20 de molécula-
gramo del ácido 4-cloro-4'-trifluormetil-2'-amino-1-1'-di-
fenil-éter-2-sulfónico (véase ejemplo 1^o), y se agrega, a
10-15°C y agitando, 1/20 de molécula-gramo de isocianato de
20 3,4-diclorofenilo. Al cabo de una hora ha desaparecido la
reacción diazoica, y entonces se expulsa la piridina con
vapor de agua. Añadiendo poca solución de cloruro sódico,
se precipita un producto caliente de filtración, la N'-2'-
(4"-cloro-2"-sulfofenoxi)-5'-trifluormetil-fenil-N-3-4-di-
25 clorofenilurea, de la constitución siguiente:

(20)



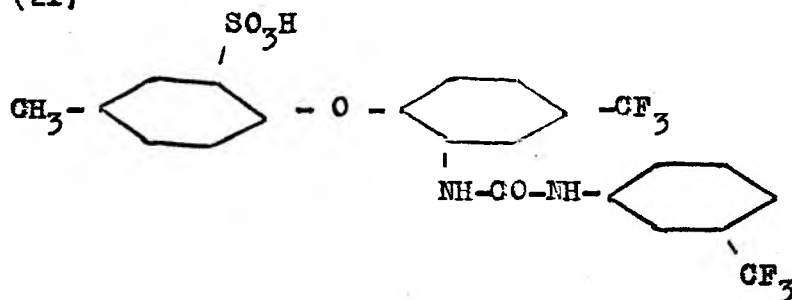


En lugar de isocianato de 3,4-diclorofenilo se pueden utilizar también isocianatos de 4-clorofenilo, de 2-clorofenilo, de 3-4-5-triclorofenilo, de 3-trifluorometilfenilo, de 3-trifluorometil-4-clorofenilo, de 2,5-diclorofenilo, de 2,4-diclorofenilo, de 2-4-5-triclorofenilo, de 2-metoxi-4-metil-5-clorofenilo, de 3-4-dimetilfenilo, o de 2-4-dimetilfenilo.

El ácido 4-cloro-4'-trifluorometil-2'-amino-1-1'-difeniléter-2-sulfónico puede sustituirse por otros ácidos amino-difeniléter-sulfónicos trifluorometilados del ejemplo 1^o.

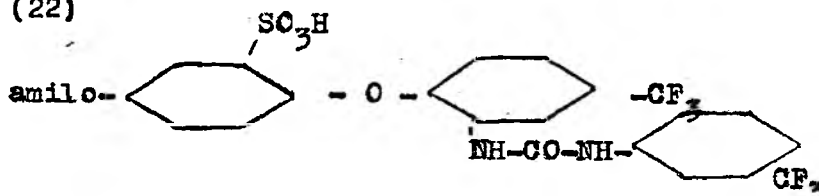
b) De este modo, a partir del ácido 4-metil-4'-trifluorometil-2'-amino-1-1'-difeniléter-2-sulfónico y del isocianato de 3-trifluorometilfenilo, se obtiene la N'-2'-(4"-metil-2"-sulfofenoxi)-5'-trifluorometil-fenil-N-3-trifluorometil-fenilurea, de la constitución que sigue:

(21)



c) O bien, partiendo del ácido 4-terciamil-4'-trifluorometil-2'-amino-1-1'-difeniléter-2-sulfónico y del isocianato de 3-trifluorometilfenilo, se obtiene la N'-2'-(4"-terciamil-2"-sulfofenoxi)-5'-trifluorometil-fenil-N-3-trifluorometil-fenilurea:

(22)

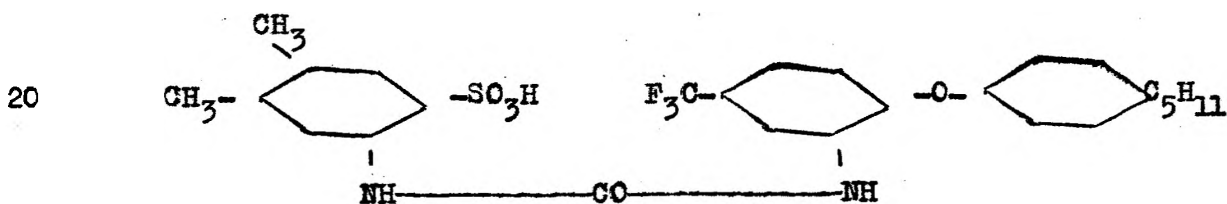




EJEMPLO 16.

Se disuelven 15 partes de ácido 3,4-dimetilanilina-6-sulfónico en 100 partes de piridina seca. A esta solución se agrega poco a poco, a 5-10°C y agitando, la cantidad
 5 equivalente de cloruro del ácido 3-trifluormetil-6-(4'-terciamil-fenoxi)-fenilcarbámico, preparado por el procedimiento conocido a partir de 4-trifluormetil-4'-amilo-2-amino-1-1'-difeniléter y de fosgeno. Se continúa agitando durante una hora a 40-50°C, y luego se trata la solución con otra
 10 acuosa de bicarbonato, y se expulsa la piridina con vapor de agua. El residuo se recoge en agua caliente, se filtra, y al producto filtrado se añade agua de sal. De esta manera se precipita la N-3-4-dimetil-6-sulfofenil-N'-2'-(4"-terciamil-fenoxi)-5'-trifluormetil-fenilurea, que se separa
 15 y seca en el vacío y forma entonces una masa friable, soluble en agua caliente en forma de polvo. Esta urea tiene la siguiente fórmula de constitución:

(23)



EJEMPLO 17.

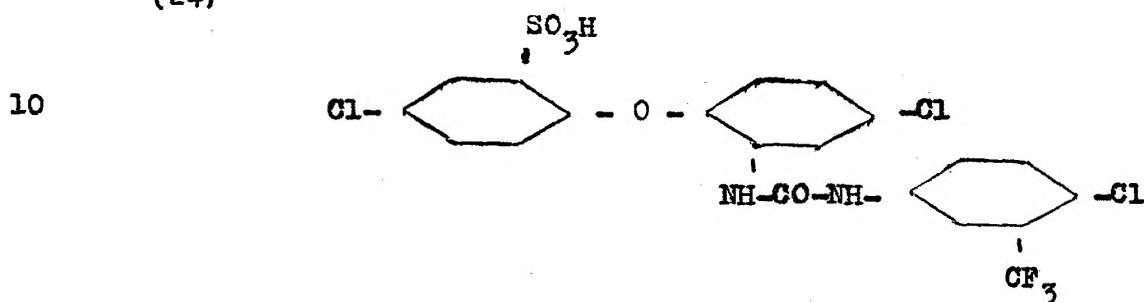
25 a) A una emulsión acuosa de 1/10 de molécula gramo de 4-4'-dicloro-2'-sulfo-1-1'-difeniléter-2-O-feniluretano se añade la cantidad calculada, más 10% en exceso, de 3-trifluormetil-4-cloranilina, y se calienta durante unas horas en baño maría hirviendo. Luego se destila con vapor de
 30 agua la 3-trifluormetil-4-cloranilina en exceso, se satura de sal común el contenido del matraz, se separan las aguas

27 ABR. 1936



del aceite precipitado, y se recoge este último en poca
 agua, lo que produce poco a poco la cristalización de la
 urea mezclada. Filtrado el producto por aspiración y pre-
 cipitado, se obtiene un buen rendimiento de N'-2'-(4"-clo-
 5 ro-2"-sulfofenoxi)-5'-clorofenil-N-3-trifluormetil-4-clo-
 rofenilurea, que corresponde, en calidad y composición, a
 la urea preparada según el ejemplo 14 c):

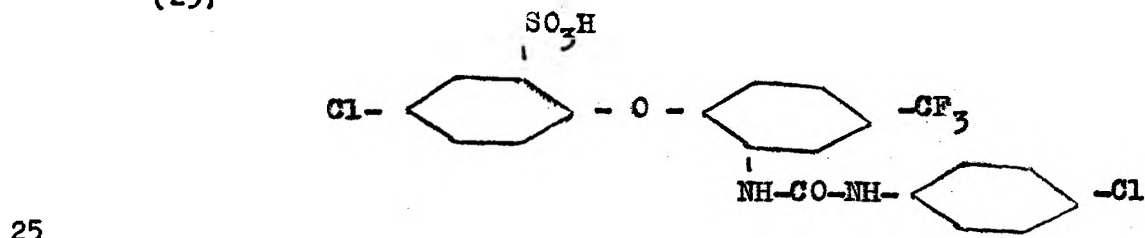
(24)



15

b) Por una reacción correspondiente entre el 4-
 cloro-4'-trifluormetil-2-sulfo-1-1'-difeniléter-2'-O-fenil-
 uretano y la 3,4-dicloranilina, se obtiene N'-2'-(4"-cloro-
 2"-sulfofenoxi)-5'-trifluormetil-fenil-N-3-4-diclorofenilurea,
 con iguales propiedades y constitución que la urea ob-
 20 tenida en el ejemplo 15 a):

(25)



25

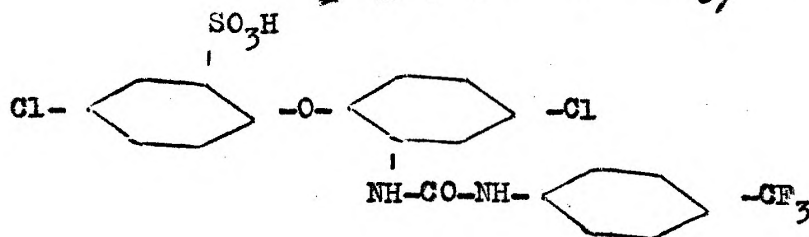
c) Como ejemplo se mencionará también la reacción
 entre el 4,4'-dicloro-2'-sulfo-1-1'-difeniléter-2-O-fenil
 uretano y la 4-trifluormetil-anilina, que da N'-2'-(4"-cloro-
 30 2"-sulfofenoxi)-5'-clorofenil-N-4-trifluormetil-fenilurea:

30



197758 27 ABR 1951

(26)

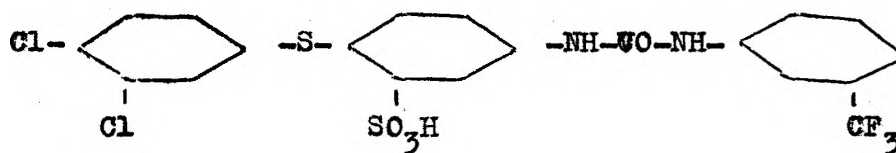


5

d) O bien la reacción entre 3',4'-dicloro-2-sulfo-1-1'-difenilsulfuro-4-O-feniluretano y 3-trifluorometilammina, que da N'-4'-(3"-4"-diclorofenilsulfuro)-5'-sulfofenil-N-3-trifluorometil-fenilurea:

10

(27)

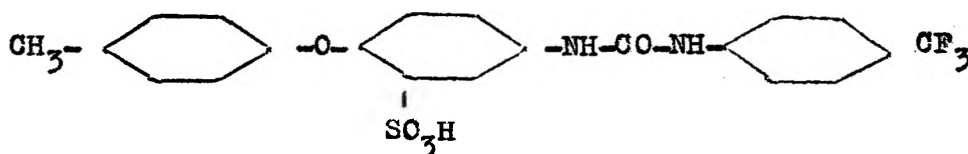


15

e) O la reacción entre 4-metil-2'-sulfo-1-1'-difeniléter-4'-O-feniluretano con 4-trifluorometilammina, que dá N'-4'-(4"-metilfenoxi)-5'-sulfofenil-N-4-trifluorometil-fenilurea:

20

(28)

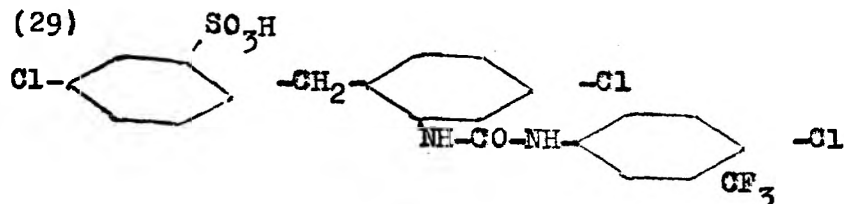


25

f) O la reacción entre 4,4'-dicloro-2'-sulfo-1-1'-difenilmetano-2-o-feniluretano y 3-trifluorometil-4-cloranilina, que dá N'-2'-(4"-cloro-2"-sulfofenil)-5'-clorofenil-N-3-trifluorometil-4-clorofenilurea:

30

(29)



27 ABR.

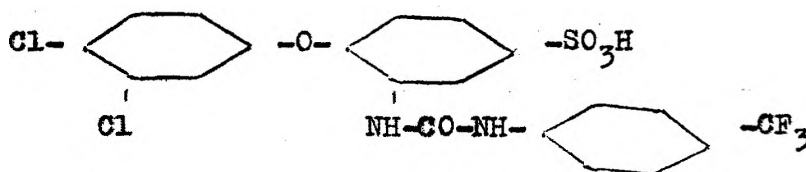


197758

g) O la reacción entre 4',5'-dicloro-4-sulfo-1-1'-difeniléter-2-O-feniluretano y la 4-trifluorometilanilina, que da N'-2'-(3"-4"-diclorofenoxi)-5'-sulfofenil-N-4-trifluorometil-fenilurea:

5

(30)

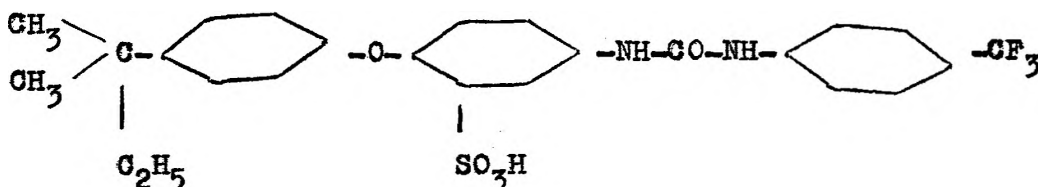


10

h) O, finalmente, la reacción entre 4-terciamil-2'-sulfo-1-1'-difeniléter-4'-O-feniluretano y 4-trifluorometilanilina, que da N'-4'-(4"-terciamil-fenoxi)-5'-sulfofenil-N-4-trifluorometil-fenilurea:

15

(31)



20

EJEMPLO 18.

Se disuelve en xilol 1/20 de molécula-gramo de azida de diclorobenzolito, y se calienta lentamente a 40-50°C; a esta solución se agrega la cantidad equimolecular de ácido 4-cloro-4'-trifluorometil-2'-amino-1-1'-difenil-éter-2-sulfónico, y se calienta poco a poco, agitando, a 90°C. Después de mantener la temperatura a 90°C durante una hora, se sigue calentando otra hora a 120°C. Se deja enfriar y se añade solución de bicarbonato, se expulsa al vapor el exceso y se filtra en caliente; Añadiendo solución de cloruro sódico se precipita la N'-2'-(4"-cloro-2"-sulfofenoxi)-5'-

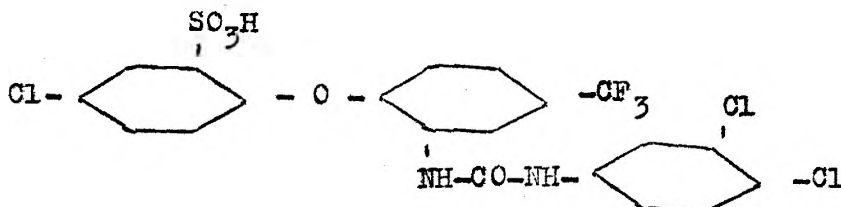
30

197758²⁷ ABR



trifluormetil-fenil-N-3-4-diclorofenilurea:

(32)



Esta substancia posee las mismas propiedades y constitución que la urea del ejemplo 15 a).

EJEMPLO 19.

10

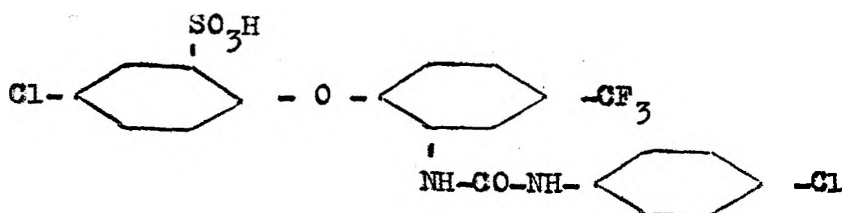
Se amasa con agua 1/20 de molécula-gramo de cloramida del ácido p-clorobenzoico (preparado introduciendo a 10-15°C una cantidad equivalente de cloro en una suspensión acuosa de p-clorobenzamida); a esta pasta se añade, a 5-10°C la cantidad equivalente de ácido 4-cloro-4'-trifluormetil-2'-amino-1-1'-difeniléter-2-sulfónico, y se bate energicamente. A la misma temperatura se agrega gota a gota la cantidad calculada de solución de sosa caústica al 30%, evitando que la temperatura sobrepase 20°C. Durante el batido, la pasta se vá haciendo más consistente, la temperatura suhe poco a poco a 30°C, y al cabo de poco tiempo hasta 40-45°C. Cuando la temperatura empieza a bajar, se calienta aún durante una hora al baño maría a 50-60°C. Después de enfriada, la mezcla enreacción se agita con éter, y su parte acuosa se hierve con agua, se filtra en caliente y se le añade agua de sal. Se precipita entonces N'-2'-(4"-cloro-2"-sulfefenoxi)-5'-trifluormetil-fenil-N-4-clorofenilurea:

15

20

25

(33)



27 ABR

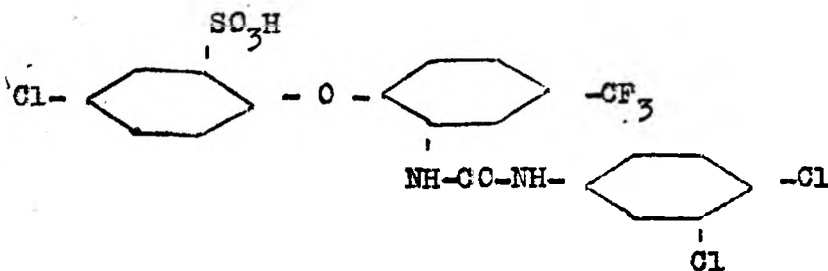


197758

EJEMPLO 20.

Se disuelven en frío, a 10°C, en 100 gr. de ácido sulfúrico monohidratado, 20 gr. de N'-2'-(4"-clorofenoxi)-5'-trifluormetil-fenil-N-3-4-diclorofenilurea (preparada por condensación de p-clorofenolato y 4-cloro-3-nitro-trifluorometilbenceno, para obtener 4-cloro-4'-trifluormetil-2'-nitro-1-1'-difeniléter, y por desoxidación y condensación con isocianato de 3,4-diclorofenilo), y poco a poco se agrega a -10°C ácido sulfúrico fumante al 25%, en cantidad calculada. Se agita hasta que una muestra sea soluble en álcali diluido, y luego se añade hielo y se precipita el producto con ayuda de una sal. El precipitado es N'-2'-(4"-cloro-2"-sulfofenoxi)-5'-trifluormetil-fenil-N-3-4-diclorofenilurea:

(34)



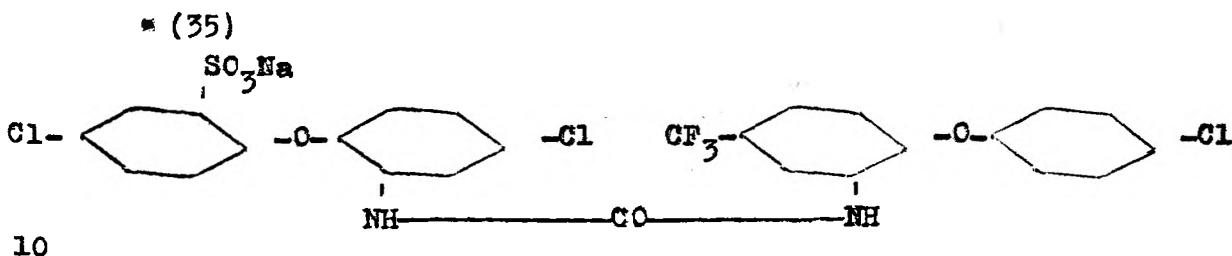
EJEMPLO 21.

Se disuelven 11,87 partes en peso de la sal sódica del ácido 2-amino-4-4'-dicloro-1-1'-difeniléter-2'-sulfónico bien seco, al baño maría, en 150 volúmenes de acetonitrilo anhidro con 10,45 partes en peso de éster del ácido 3-trifluormetil-6-(4'-clorofenoxi)-fenilisociánico (punto de ebullición 105°C-108°C a 0,08 mm. de Hg), y se calientan durante unas horas; el mencionado éster se obtiene a partir de 2-amino-4-trifluormetil-4'-cloro-1-1'-difeniléter, por procedimientos conocidos. Luego se hierve la mezcla un breve rato con carbón animal, y se filtra. El disolvente se di-



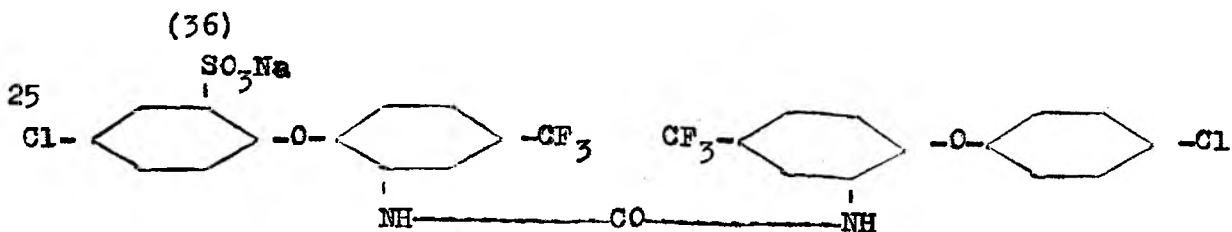
27 ABR 1977 58

suelve en el vacío; entonces se solidifica el producto de condensación en una masa frágil y espumosa, que en el agua da una solución clara. Rendimiento, 20 partes en peso. El derivado de urea tiene la siguiente fórmula de constitución:



EJEMPLO 22.

Se disuelve en caliente 1/30 de molécula gramo de sal sódica del ácido 2-amino-4'-cloro-4-trifluormetil-1-1'-difeniléter-2'-sulfónico en 200 partes en peso de acetonitrilo, y se añade la cantidad calculada de éster del ácido 3-trifluormetil-6-(4'-clorofenoxi)-fenilisociánico. Después de calefacción al baño maría durante tres horas, se retira el acetonitrilo por destilación en el vacío; el producto de condensación se solidifica después de haber tomado forma de espuma. Se disuelve en agua caliente dando una solución clara, y presenta la siguiente fórmula de constitución:



El ácido 2-amino-4'-cloro-4-trifluormetil-1-1'-difeniléter-2'-sulfónico se prepara por sulfonación débil del 2-amino-4'-cloro-4-trifluormetil-1-1'-difeniléter con

197758

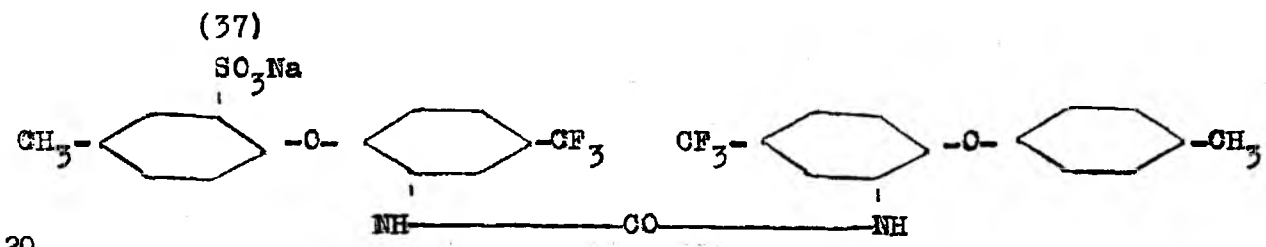
27 ABR



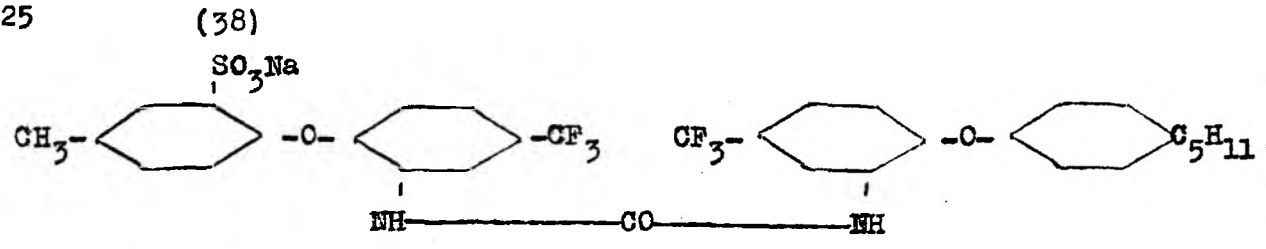
ácido sulfúrico fumante.

EJEMPLO 23.

Se disuelve en 250 partes en volumen de aceto-
 nitrilo 1/25 de molécula-gramo de sal sódica del ácido 2-
 amino-4'-metilo-4-trifluormetil-1-1'-difeniléter-2'-sulfó-
 nico, obtenido sulfonando débilmente 2-nitro-4'-metil-4-tri-
 fluormetil-1-1'-difeniléter por medio de ácido sulfúrico
 fumante y reduciendo por el método de Béchamp, y se agrega
 la cantidad equimolecular del éster del ácido 3-trifluormetil
 6-(p-cresoxi)-fenilisocianico. Cuando ha cesado el efecto
 calorífico, se sigue calentando a reflujo por espacio de
 tres horas y media al baño maría, y se extrae el disolvente
 por el vacío. El producto de condensación da una solución
 clara en agua caliente, y responde a esta fórmula de cons-
 titución:



Utilizando el éster del ácido 3-trifluormetil-6-
 (4'-terciamil-fenoxi)-fenilisocianico en vez del éster del
 ácido 3-trifluormetil-6-(p-cresoxi)-fenilisocianico, se
 obtiene el producto de condensación siguiente:



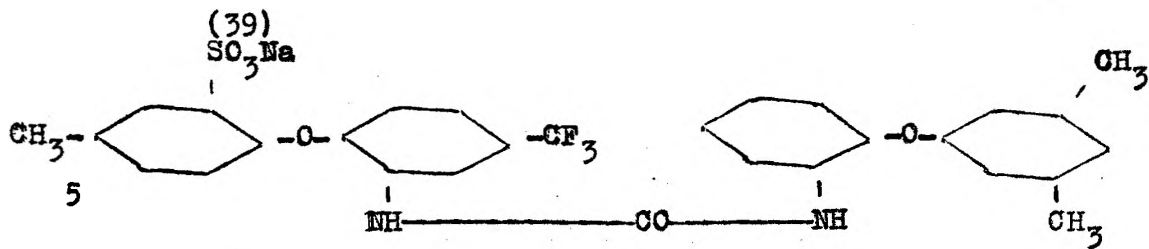
Si se emplea isocianato de 2-(3-5-dimetil-fenoxi)-
 fenilo, se obtiene un producto de condensación constituido

27 ABR



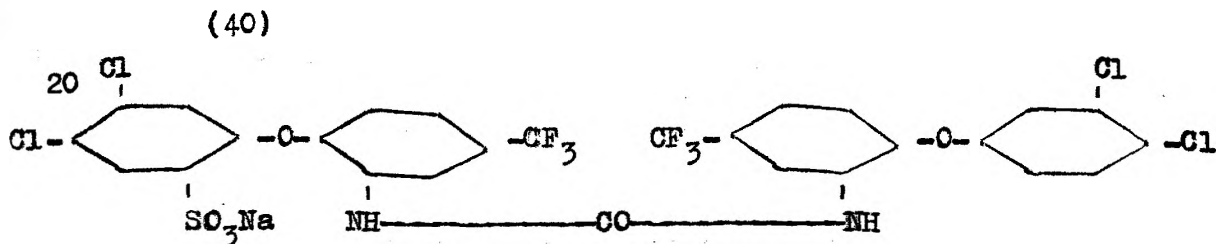
197758

como sigue:



EJEMPLO 24.

Se condensa en acetonitrilo, con la cantidad equimolecular de isocianato de 3-trifluorometil-6-(3'-4'-dicloro-fenoxi)-fenilo, 1/30 de molécula gramo de la sal sódica del ácido 2-amino-4-trifluormetil-4'-5'-dicloro-1-1'-difenil-éter-2'-sulfónico, que se obtiene sulfonando débilmente 2-amino-4-trifluormetil-4'-5'-dicloro-1-1'-difeniléter con ácido sulfúrico fumante en monohidrato. La reacción termina al cabo de cuatro horas de calefacción en baño maría. El disolvente se elimina por el vacío, y queda el producto de condensación soluble en agua caliente, en la que da una solución clara. Su fórmula de constitución es:

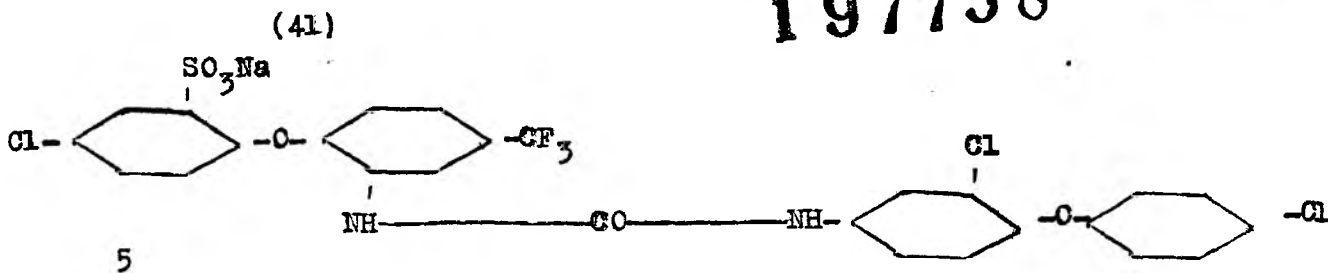


EJEMPLO 25.

Condensando ácido 2-amino-4'-cloro-4-trifluorometil-1-1'-difeniléter-2'-sulfónico con isocianato de 3-cloro-4-(4'-clorofenoxi)-fenilo (punto de ebullición 139°C a 0,15 mm. de Hg), según el ejemplo 22, se obtiene la urea asimétrica siguiente:



197758

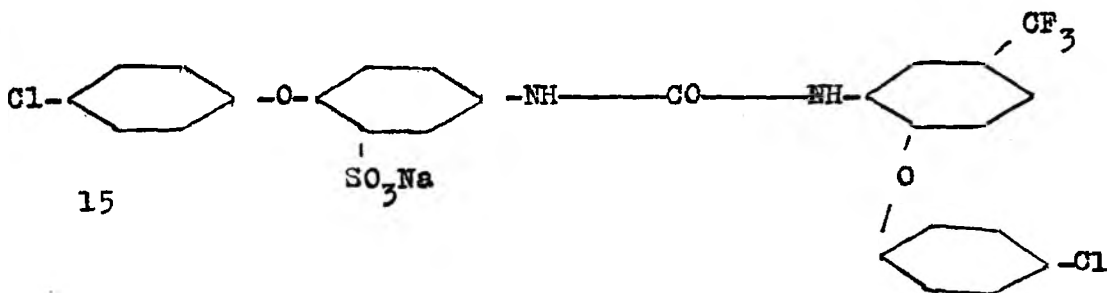


EJEMPLO 26.

Por condensación de la sal sódica del ácido 4-amino-4'-cloro-1-1'-difeniléter-2-sulfónico con isocianato de 3-trifluorometil-6-(4'-clorofenoxi)-fenilo, se obtiene el producto de condensación siguiente, soluble en el agua:

10

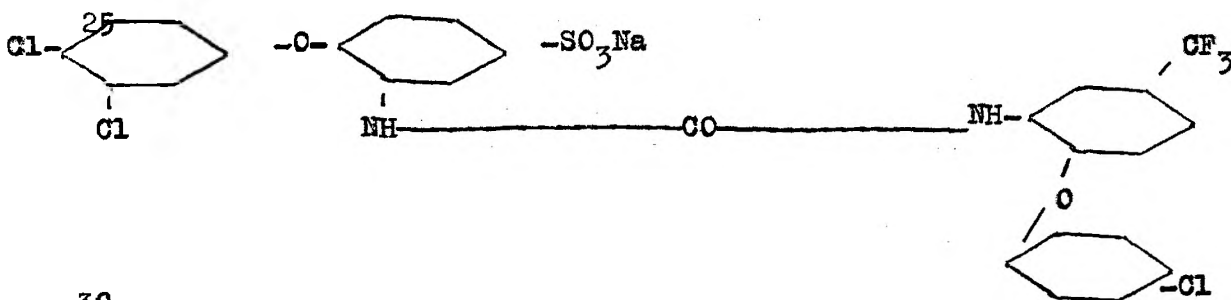
(42)



Cuando se emplea la sal sódica del ácido 2-amino-3'-4'-dicloro-1-1'-difeniléter-4-sulfónico en lugar de la sal sódica del ácido 4-amino-4'-cloro-1-1'-difeniléter-2-sulfónico, se obtiene el producto de condensación cuya fórmula sigue:

20

(43)



27 ABR.

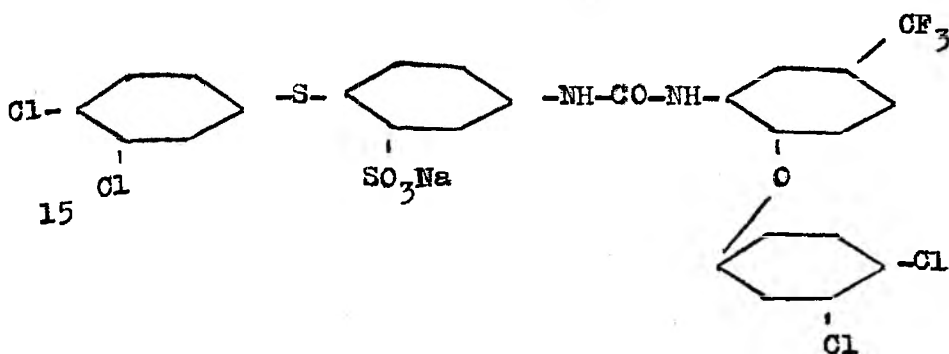


197758

EJEMPLO 27.

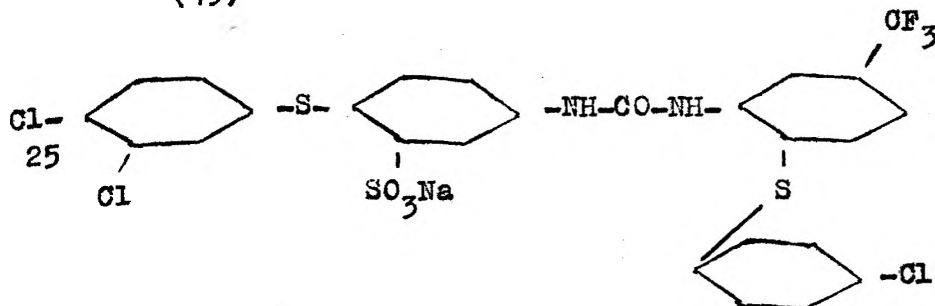
Se disuelve en caliente en acetonitrilo seco
 1/30 de molécula-gramo de la sal sódica del ácido 4-amino-
 3'-4'-dicloro-1-1'-difenilsulfuro-2-sulfónico, añadiendo
 5 luego la cantidad correspondiente del éster del ácido 3-
 trifluormetil-6-(3'-4'-dicloro-fenoxi)-fenilisociánico, di-
 suelta en acetonitrilo. Terminado el efecto calorífico,
 se sigue calentando a reflujo durante cuatro horas, y lue-
 go se elimina el disolvente por el vacío. Queda un produc-
 to de condensación de la siguiente estructura:

(44)



20 Si se utiliza el éster del ácido 4-trifluormetil-
 4'-cloro-1-1'-difenilsulfuro-2-isociánico, se obtiene por
 el mismo procedimiento el producto de condensación:

(45)



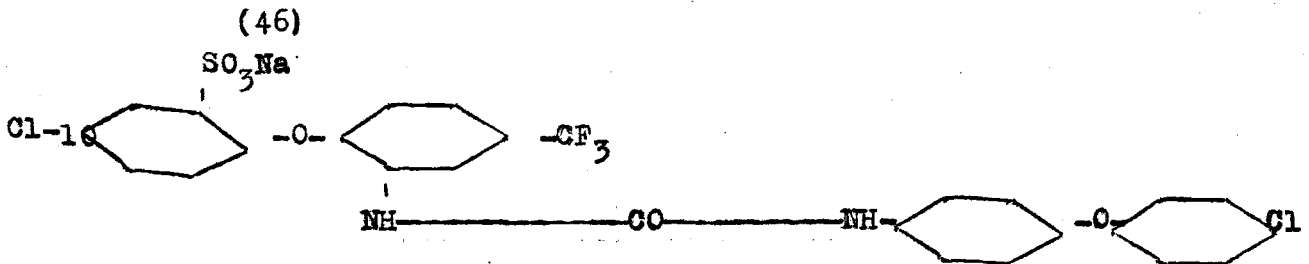
EJEMPLO 28.

30 El producto de condensación del ácido 2-amino-
 4'-cloro-4-trifluormetil-1-1'-difeniléter-2'-sulfónico y



del isocianato de 4-fenoxifenilo se disuelve en ácido acético glacial, y luego se introduce cloro durante una hora. Mediante agua con ácido clorhídrico, se precipita el producto de la cloración en forma de masa resinosa semisólida.

5 El ácido sulfónico se convierte en su sal de sodio, dando un polvo claro que proporciona una solución clara en agua caliente, de la siguiente fórmula probable de constitución:



EJEMPLO 29.

15 A una suspensión acuosa de 1/10 de molécula-gramo de la sal sódica de 4,4'-dicloro-2'-sulf-1-1'-difeniléter-2-O-feniluretano, se añade la cantidad calculada más 10% en exceso de 2-amino-4-trifluormetil-4'-cloro-1-1'-difeniléter, y se calienta durante unas horas al baño maría hirviendo. Luego se enfría la mezcla y se extrae con éter

20 la amina inalterada. Se hacen hervir los componentes acuosos añadiendo agua, se incorpora carbón animal, y se filtran en caliente. Agregando una solución de cloruro sódico, se separa el producto de condensación en forma oleosa; se retiran las agua de este aceite, y se seca, y entonces se so-

25 lifica en una masa dura soluble en agua caliente. Sus propiedades corresponden a las del producto de condensación del ejemplo 21.

EJEMPLO 30.

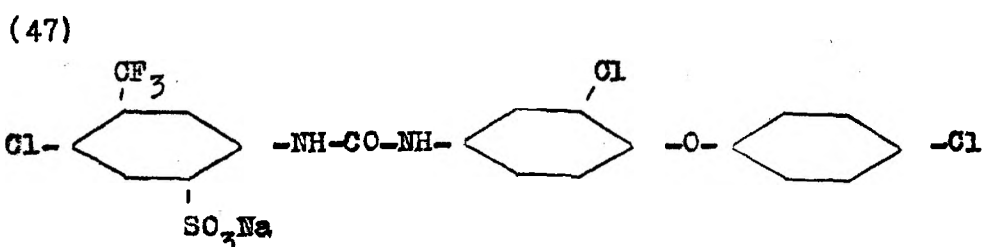
30 Se disuelven 9,18 partes en peso de ácido 3-trifluormetil-cloranilin-6-sulfónico en 60 volúmenes de piridina seca, y se agrega una solución de 9,3 partes en

27 Abr.

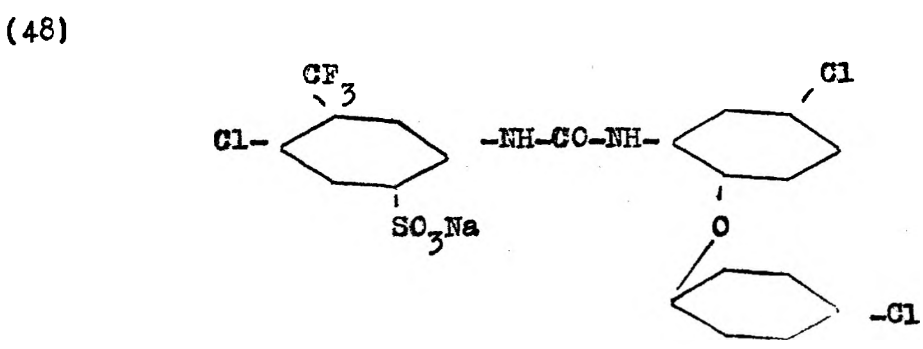
197758



5 peso de 1-isocianato de 3-cloro-4-(4'-clorofenoxi)-fenilo
 en 25 volúmenes de piridina seca. Se calienta la mezcla
 durante unas horas al baño maría y se deja reposar la so-
 lución durante una noche. El producto de la reacción se
 vierte entonces en 200 volúmenes de agua con hielo y aci-
 dulada con clorhídrico concentrado, utilizando papel Congo
 como indicador. El depósito que se produce se recoge y
 vierte en una solución caliente que comprende 5000 partes
 en peso de agua y 12 partes en peso de sosa; se añade car-
 10 bón animal, y se hace hervir por poco tiempo. La solución
 se filtra en caliente, y se le agregan 280 volúmenes de una
 solución concentrada de cloruro sódico. El producto de con-
 densación se separa al enfriarse, se filtra por aspiración
 y se seca a 80°C en el vacío. Disuelto en acetonitrilo
 15 forma cristales muy hermosos. Su fórmula de constitución
 es:



Utilizando 1-isocianato de 3-cloro-6-(4'-cloro-
 fenoxi)-fenilo en vez del de 3-cloro-4-(4'-clorofenoxi)-
 fenilo, se obtiene el producto de condensación siguiente:



30

27 ABR

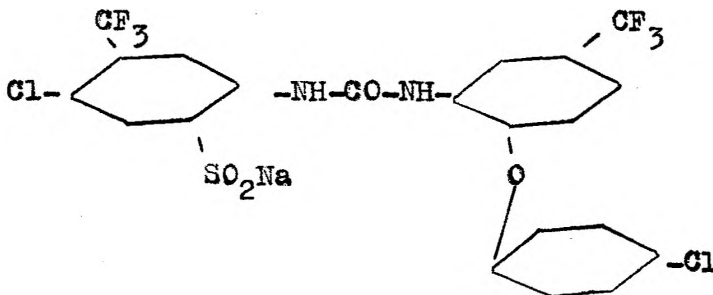


197758

EJEMPLO 31.

Se disuelven en caliente 9,1 partes en peso de ácido 3-trifluorometil-4-cloranilin-6-sulfónico en 60 volúmenes de piridina seca, agregando una solución de 10,4 partes en peso de 1-isocianato de 2-(4'-clorofenoxi)-5-trifluorometilfenilo en 25 volúmenes de piridina seca. Se calienta al baño maría durante varias horas, y se deja reposar durante una noche. El producto de condensación se trata como en el ejemplo 30; su fórmula de constitución es:

(49)



EJEMPLO 32.

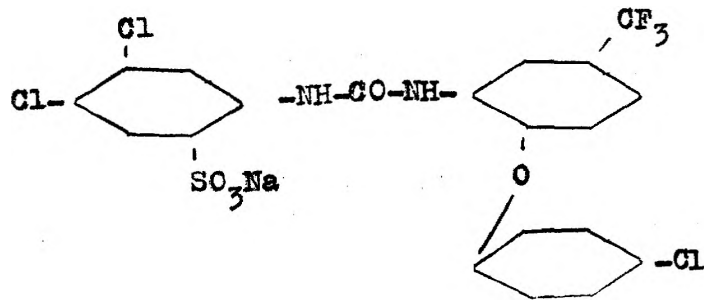
A una emulsión acuosa de 1/10 de molécula-gramo de 3,4-dicloro-6-sulfo-1-O-feniluretano se añade la cantidad calculada más 10% en exceso de 2-amino-4-trifluorometil-4'-cloro-1-1'-difeniléter, y se calienta durante varias horas en baño maría hirviendo. A la mezcla de reacción se añade luego agua, y se agota con éter. Se agrega al residuo acuoso cloruro sódico, y se recoge el producto de condensación que precipita; se seca en el vacío a 80°C y se recristaliza en acetonitrilo. Esta N-3-4-dicloro-6-sulfofenil-N'-2-(4'-clorofenoxi)-5-trifluorometil-fenilcarbamida responde a la fórmula de constitución siguiente:



197758

27AB

(50)

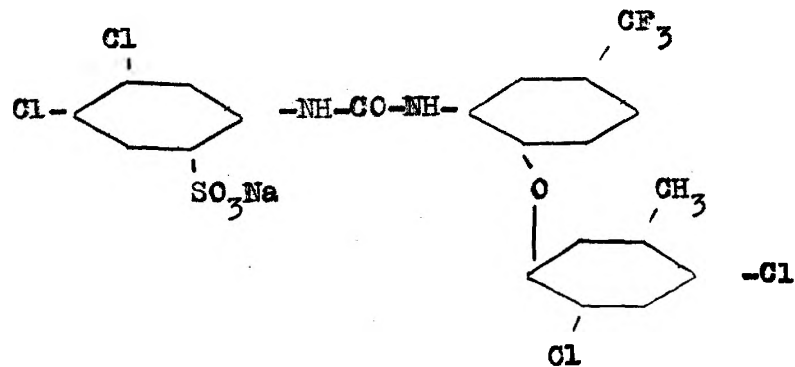


5

EJEMPLO 33.

Se disuelven en 60 volúmenes de ácido acético
 glacial 12 partes de N'-2'-(3"-metil-fenoxi)-5'-trifluorme-
 10 til-fenil-N-3-4-dicloro-6-sulfofenilurea obtenida a partir
 del éster de ácido 3-metil-4'-trifluormetil-1-1'-difetil-
 éter-2'-isocianico y del ácido 3,4-dicloranilin-6-sulfó-
 nico, y luego se introduce cloro durante una hora hasta
 saturación. El producto clorado se precipita con agua que
 15 contiene ácido clorhídrico; se presenta como masa friable
 semisólida; Transformado el ácido sulfónico en su sal
 sódica, forma un polvo claro de la siguiente constitución
 probable:

(51)



20

25

EJEMPLO 34.

Se disuelve en caliente 1/20 de molécula gramo
 30 de ácido 3-trifluormetil-4-cloranilin-6-sulfónico en piri-
 dina, y se agrega la cantidad equivalente de 1-isocianato

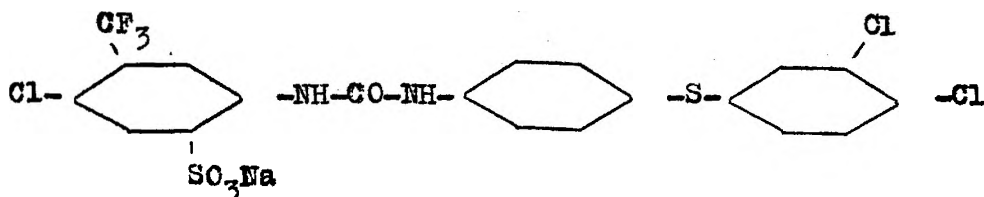
27AB



197758

de 4-(3'-4'-diclorofenilsulfuro)-fenilo, disuelta en un poco de piridina seca; la mezcla se conserva durante unas horas en el baño maría hierviende, y se trata luego como en el ejemplo 30. El producto de condensación tiene la fórmula de constitución siguiente:

(52)



El 1-isocianato de 4-(3'-4'-diclorofenilsulfuro)-fenilo se obtiene del modo habitual a partir de 4-amino-3'-4'-dicloro-1-1'-difenilsulfuro, con fosgeno, en solución benecónica.

EJEMPLO 35.

a) Se disuelven 9,3 partes de clorocianógeno en 80 volúmenes de benceno, se enfría la solución a 0°C, y luego se añade gota a gota, removiendo bien, una solución de 1,15 partes de sodio en 80 volúmenes de alcohol metílico, siempre a la temperatura de 0°C. Se deposita entonces cloruro sódico. Al cabo de media hora se calienta la mezcla a 30-40°C, y se introduce en ella una solución de la cantidad calculada de ácido 4-cloro-4'-trifluorometil-2'-amino-1-1'-difeniléter-2-sulfónico, neutralizado con sosa, en 200 partes de agua, agitando con vigor. Pasados veinte a cuarenta minutos, se neutraliza con sosa el ácido que se ha separado; se calienta a 85-95°C, y se repite la operación con la misma cantidad del referido ácido etérico. Seguidamente se calienta a 90-100°C durante dos horas, neutralizando a intervalos con sosa el ácido que se forma; entretanto, el benceno y el alcohol metílico sobrantes se eliminan

197758

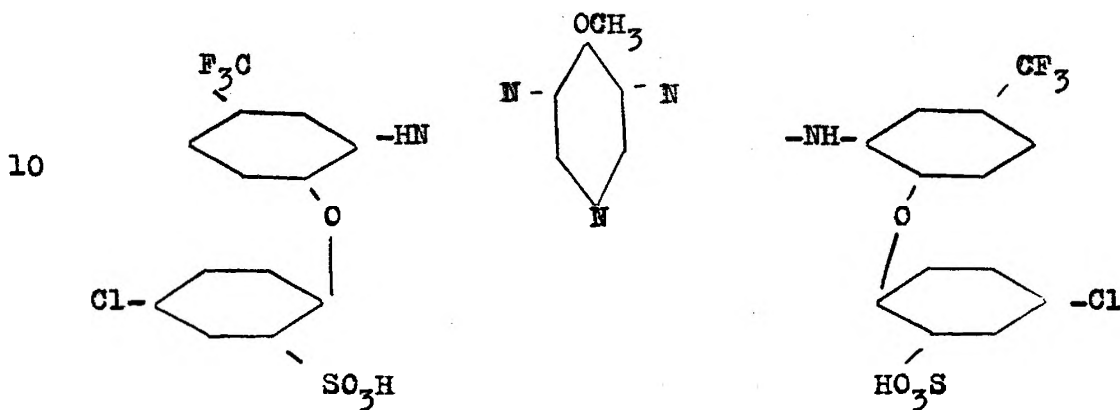
27 Abr.



por destilación. Después de enfriar, se precipita el ácido disulfónico por medio de una solución de cloruro sódico, y se seca; forma un polvo blanco que se disuelve bien en agua caliente. Este producto de condensación

5

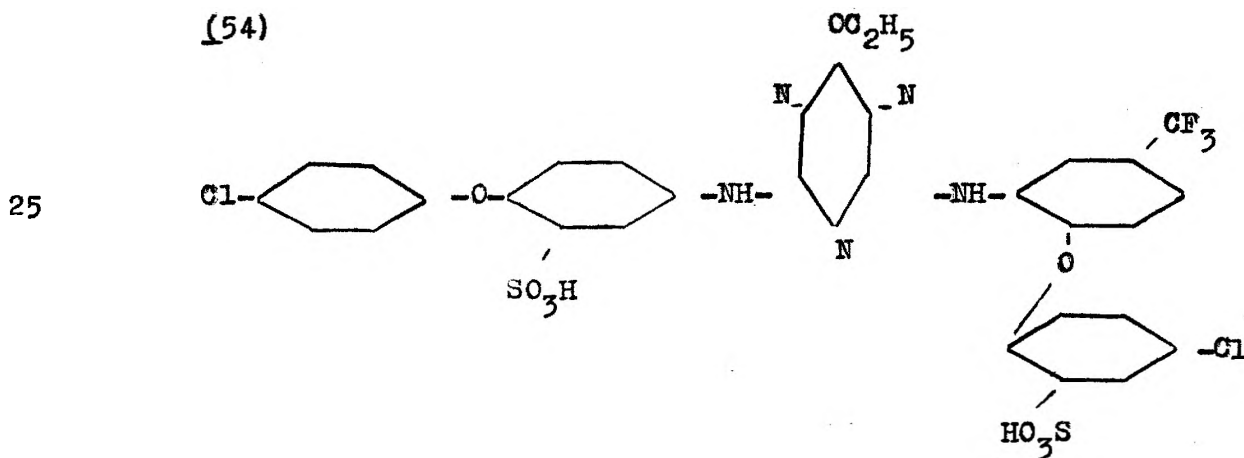
(53)



b) Mediante la condensación correspondiente de 1 molécula-gramo de clorocianógeno, 1 molécula-gramo de ácido 4-amino-4'-cloro-1-1'-difeníléter-2-sulfónico y 1 molécula-gramo de ácido 4-cloro-4'-trifluormetil-2'-amino-1-1'-difeníléter-2-sulfónico, se obtiene un producto de

20

(54)



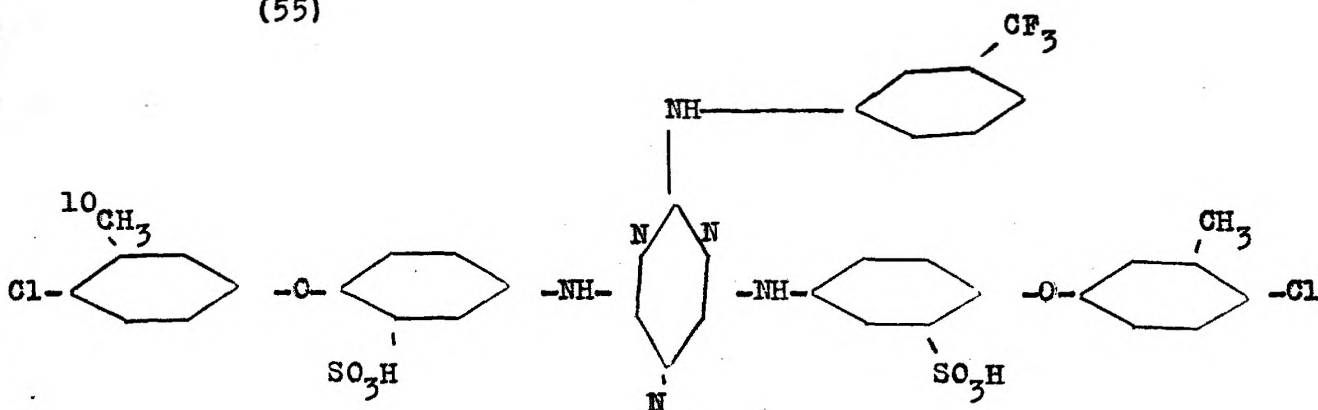
27 ABR. 1977
 5 CENTIMOS
 5
 P.S. ESPECIAL NOT.

197758

c) O bien por condensación de 1 molécula-gramo de clorocianógeno, 2 moléculas-gramo de ácido 4-amino-4'-cloro-3-metil-1-1'-difeniléter-2-sulfónico y 1 molécula-gramo de 3-trifluorometilanilina, se obtiene el siguiente producto de condensación:

5

(55)



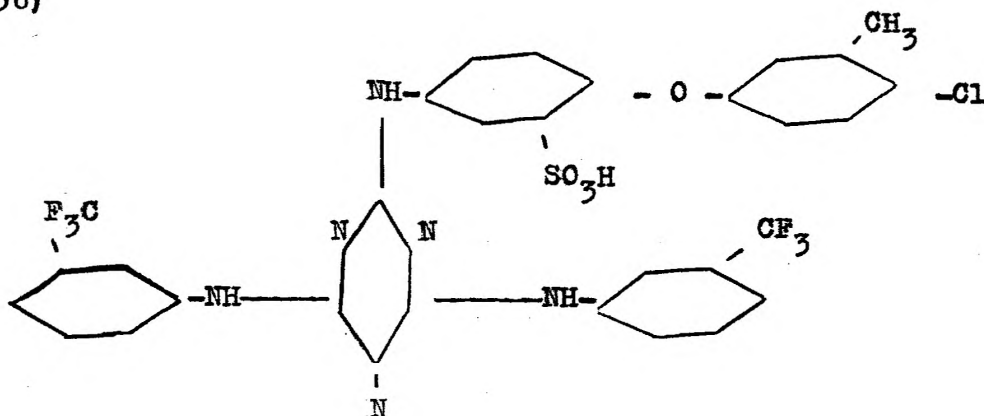
15

d) O bien, condensando 1 molécula-gramo de clorocianógeno, 2 moléculas-gramo de 3-trifluorometilanilina y 1 molécula-gramo de ácido 4'-cloro-3'-metil-4-amino-1-1'-difeniléter-2-sulfónico, se obtiene un producto de condensación cuya fórmula de constitución es la siguiente:

20

(56)

25



30

EJEMPLO 36.

En 400 volúmenes de ácido acético glacial y 200

197758

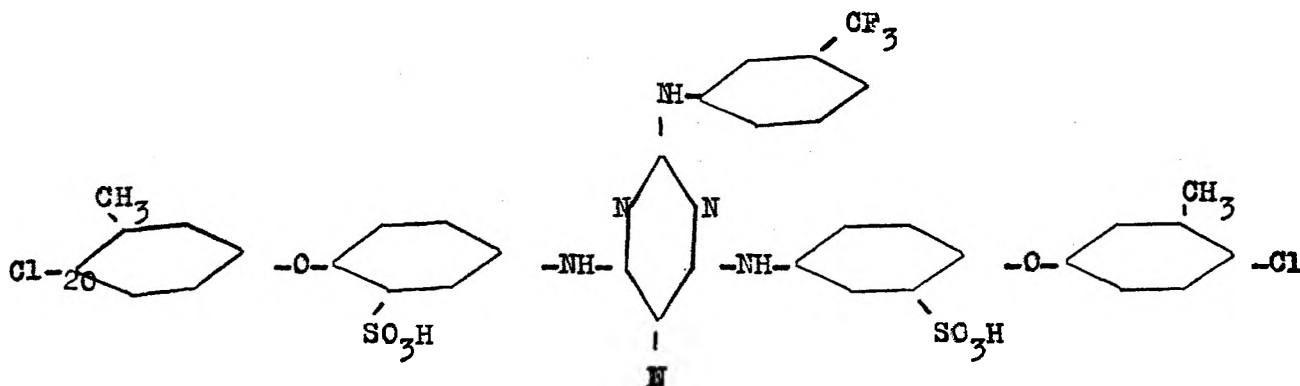


27AE

7

5 volúmenes de ácido clorhídrico concentrado se disuelven 35 partes del producto de condensación obtenido transformando 1 molécula-gramo de clorocianógeno con 2 moléculas-gramo de ácido 3'-metil-4-amino-1-1'-difeniléter-2-sulfónico y reemplazando el último átomo de cloro del núcleo cianúrico por la 3-trifluormetil-anilina; luego se añade gota a gota, durante cinco horas y a 45°C, una solución de 10 partes de clorato sódico en 100 partes de agua. Al final de esta operación la precipitación que se produce se completa diluyendo la mezcla con 1000 partes de agua. El producto de la cloración, tratado del modo habitual, es soluble en el agua, y mejor en una solución de sosa diluida. Sus propiedades y probablemente su constitución corresponden a las del producto del ejemplo 35 c):

(57)



EJEMPLO 37.

25 Se suspenden en 100 volúmenes de piridina seca 23 partes de ácido 4,4'-dicloro-2-amino-1-1'-difeniléter-2'-sulfónico, y se agrega, agitando a 20°C, esencia de mostaza 3-trifluormetilfenólica. La temperatura sube espontáneamente a 35°C, y el ácido sulfónico se disuelve lentamente. Al cabo de una hora ya no se encuentra amina libre; se

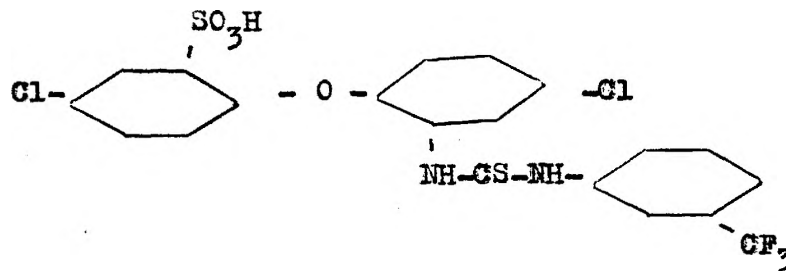
30 añade entonces solución de bicarbonato, y se expulsa la pi-

27 ABR
197758



ridina con vapor. Se hierve el residuo después de haberle
 agregado 300 partes de agua caliente, y se filtra sin en-
 friar. Al introducir una solución de cloruro sódico, se
 precipita N'-2'-(4"-cloro-2"-sulfofenoxi)-5'-clorofenil-N-
 3-trifluormetil-feniltiurea de la constitución siguiente,
 como resina espesa. Se seca en el vacío y forma entonces
 una masa que se puede pulverizar con facilidad.

(58)



15 EJEMPLO 38.

a) Se trata lana o material que la contenga, duran-
 te cuarenta y cinco minutos a una hora, con una solución hir-
 viente de 1,5% (calculado con relación al peso de la lana) de
 ácido 4-metil-4'-trifluometil-2'-laurilamino-1-1'-difeniléter
 2-sulfónico (ejemplo 12), 3-5% de ácido sulfúrico y 10% de
 20 sulfato sódico cristalizado; seguidamente se enjuaga y seca
 el material tratado.

b) Se trata lana a 60°C durante cuarenta y cinco
 minutos con 0,3-0,6% (calculado con relación al peso de la
 25 lana) de N'-2'-(4"-cloro-2"-sulfofenoxi)-5'-clorofenil-N-3-
 trifluormetil-4-clorofenilurea (ejemplo 17 a)), y 10-20% de
 sulfato sódico cristalizado, y se enjuaga y seca.

c) Se trata lana o material que la contenga, du-
 rante cuarenta y cinco minutos a una hora, con una solución
 hirviente de 0,6% (calculado con relación al peso de la lana)
 30 del producto de condensación del ejemplo 21, de 3 a 4% de áci-

27AB

197758



do sulfúrico y 10% de sulfato sódico cristalizado; el material se enjuaga luego y se seca.

5 d) Se trata lana o material que la contenga, durante cuarenta y cinco minutos a una hora, con una solución hirviente de 0,8% (calculado con relación al peso de la lana) del producto de condensación del ejemplo 30, 3-4% de ácido sulfúrico y 10% de sulfato sódico cristalizado; el material se enjuaga luego, y se seca.

10 e) Se trata e impregna lana durante cuarenta y cinco minutos a una hora, a temperatura creciente, con 2% (calculado con relación al peso de la lana) de un producto de condensación obtenido a partir de 1 molécula-gramo de clorocianógeno, 2 moléculas-gramo de ácido 4'-cloro-3'-metil-4-amino-1-1'-difeniléter-2-sulfónico, y 1
15 molécula-gramo de 3-trifluormetilanilina (ejemplo 35 c)), agregando 4% de ácido sulfúrico y 10% de sulfato sódico cristalizado, tomando en peso 40 partes de lejía por una parte de lana; finalmente, se enjuaga el material y se seca.

20 Los artículos tratados por los procedimientos a) a e) resultan inatacables por la polilla.

====: N O T A :====

25 Se reivindica como objeto de esta patente:

1.- Procedimiento para la preparación de productos de condensación acilados incoloros, solubles en agua, caracterizado por acilar ácidos aminosulfónicos aromáticos o heterocíclicos, escogiendo los reactivos de modo que el
30 producto de condensación comprenda por lo menos un grupo trifluormetilo, un grupo ácido sulfónico y al menos un ra-

197758



dical difenilo, óxido de difenilo, sulfuro de difenilo, sulfóxido de difenilo, sulfona de difenilo, difenilmetano, urea de difenilo o estilbeno.

5 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los ácidos aminosulfónicos aromáticos o heterocíclicos se acilan por medio de ácidos carboxílicos mono o polibásicos, o de sus derivados capaces de reaccionar.

10 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los ácidos aminosulfónicos aromáticos o heterocíclicos se acilan por medio de ácidos sulfónicos o de sus derivados capaces de reaccionar.

15 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los ácidos aminosulfónicos aromáticos o heterocíclicos se acilan por medio de derivados del ácido carbónico o del ácido tiocarbónico.

20 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por acilar ácidos aminodifeniléter-sulfónicos o ácidos aminodifenilsulfuro-sulfónicos por medio de derivados del ácido carbónico de la serie de los aminodifenilos, de los aminodifeniléteres o de los aminodifenilsulfuros, eligiendo los reactivos de modo que el producto de condensación comprenda al menos un grupo trifluormetilado y sólo un grupo de ácido sulfónico.

25 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por acilar ácidos aminosulfónicos halogenados de la serie de los bencenos por medio de derivados del ácido carbónico de la serie de los aminodifeniléteres o de los aminodifenilsulfuros, eligiendo los reactivos de manera que
30 el producto de condensación comprenda por lo menos un grupo trifluormetilado y sólo un grupo de ácido sulfónico.

197758

27 ABR



7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los ácidos aminosulfónicos aromáticos o heterocíclicos se acilan por medio de ácido cianúrico o de sus derivados capaces de reaccionar.

5 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los ácidos aminosulfónicos aromáticos o heterocíclicos se acilan por medio de azidas del ácido carboxílico.

10 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los ácidos aminosulfónicos aromáticos o heterocíclicos se acilan por medio de amidas N-halogenadas del ácido carboxílico.

15 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hacen reaccionar O-uretanos de ácidos aminosulfónicos capaces de reaccionar, con aminas.

20 11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque los productos de condensación acilados obtenidos, se someten a una sulfonación subsiguiente, comprendan o no un grupo ácido sulfónico.

25 12.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque los productos de condensación acilados que se obtienen, no halogenados o poco halogenados, se someten a un tratamiento ulterior con agentes halogenantes.

13.- Procedimiento para la preparación de productos de condensación.

Esta memoria consta de cincuenta y dos páginas, escritas por una sola cara.

27 ADN

197758



LONA, a veintisiete de Abril de mil novecientos cincuenta y uno.

P. A.

JOSÉ M. BOLIBAR
F. P.

A large, stylized handwritten signature in dark ink, consisting of several overlapping loops and strokes.