

201269

201269

CERTIFICADO DE ADICION

a la patente nº 197.758

a favor de

VARIAPAT A.G. - de nacionalidad suiza - domiciliada en BASI-
LEA (Suiza) Grosspeterstrasse 12

por:

Modificaciones en el objeto de la patente Nº. 197.758, expe-
dida en 27 de Abril de 1951, por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PRE-
PARACION DE PRODUCTOS DE CONDENSACION"

====:oOo:=====

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

La patente principal número 197.758 se refiere a un procedimiento para obtener productos de condensación consistente en acilar ácidos aminosulfónicos aromáticos o heterocíclicos con la condición de que en los productos acilados de condensación haya por lo menos un grupo trifluorometilo, otro grupo sulfónico y un resto difenilo, difenilóxido, difenilsulfuro, difenilsulfóxido o difenilsulfona. Una forma especial de ejecución del procedimiento consiste en emplear como medios de acilación derivados reactivos del ácido carbónico o del tiocarbónico.

Existe también un procedimiento que consiste en hacer reaccionar sulfonatos del éter aminodifenílico o del sulfuro aminodifenílico con derivados carbónicos reactivos del aminodifenilo, de la serie de éter aminodifenílico o del sulfuro aminodifenílico, con la condición de que en los productos finales de condensación se cuente por lo menos un grupo trifluorometilo y sólo un grupo sulfónico.

Se ha comprobado ahora que productos simples de condensación obtenidos de ácidos aminosulfónicos halogenados de la serie del benzol y derivados reactivos del ácido carbónico o del tiocarbónico de la serie del aminobenzol poseen asimismo importancia técnica, siempre que en los productos finales de condensación haya por lo menos un grupo trifluorometilo y sólo un grupo sulfónico.

Por la patente 2363074 de Los Estados Unidos se conoce ya la condensación del ácido 3,4-dicloranilin-6-sulfónico con derivados halogenados aromáticos del ácido carbónico. Estos productos de condensación carecen de aplicaciones técnicas hasta ahora, y su actividad resulta inferior a la de los productos de condensación que contienen grupos trifluorometilo.

201269

Como derivados del ácido carbónico o del tiocar-
bónico que pueden emplearse para la condensación con los áci-
dos aminosulfónicos halogenados de la serie del benzol, sir-
ven haluros, ésteres, amidas, imidas o anhídridos del ácido
5 carbónico o del tiocarbónico, entendiendo por haluros de áci-
do carbónico los haluros reactivos del ácido carbámico. Han
resultado especialmente valiosos los cloruros del ácido aril-
carbámico halogenados y/o alquilados.

Estos productos de condensación puede obtenerse
10 también con otros derivados del ácido carbámico, por ejemplo
mediante adición de anhídridos de este ácido o de substan-
cias que suministren tales derivados del ácido carbónico.
Además, la adición de ésteres aromáticos del ácido isotiocia-
nico, especialmente de esencias de mostaza fenflicas, a áci-
15 dos aminosulfónicos aromáticos dá por resultado interesantes
productos hidrosolubles. Templando, fundiendo o calentando
en disolventes o medios de suspensión apropiados ácidos ami-
nosulfónicos con ureas o uretanos apropiados, con separación
de amoníaco o de alcoholes o fenoles, pueden obtenerse produc-
20 tos análogos.

Otra forma de ejecución en dos tiempos para ob-
tener estos productos de condensación halogenados hidrosolu-
bles consiste en hacer reaccionar aminas aromáticas o sus áci-
dos sulfónicos con derivados doblemente reactivos del ácido
25 carbónico, por ejemplo, ésteres halogenados del mismo, de
modo que tales derivados del ácido carbónico reaccionan pri-
mero gradualmente de modo unilateral, y estos productos pri-
marios de condensación se transforman, por ejemplo, con aminas
dotadas de grupos trifluorometilo en los productos de conden-
30 sación con grupos halogénicos. Por otra parte, a base tam-
bién de ácidos aminosulfónicos aromáticos que contengan grupos

trifluorometilo, con derivados doblemente reactivos del ácido carbónico, por ejemplo, halurocarbonatos de fenilo, se pueden obtener los productos primarios fluorados de condensación, que por reacción con aminas arbitrariamente substituidas de la serie del benzol se transforman en los correspondientes productos de condensación dotados de grupos trifluorometilo.

Azidas del ácido carbónico y amidas del ácido N-haluro-carbónico de la serie del benzol dan asimismo, por condensación con ácidos aminosulfónicos de la serie del benzol, los derivados de urea que se buscan, con desprendimiento de nitrógeno o separación de haluros de hidrógeno. En todos estos procedimientos, los componentes han de sustituirse de modo que en el producto final haya por lo menos un grupo trifluorometilo y un grupo sulfónico. Este grupo trifluorometilo puede estar contenido en uno de los componentes de la reacción o en ambos a la vez.

Los haluros de ácido carbámico, ésteres de ácidos halurocarbónicos, ésteres del ácido isocianico y esencias de mostaza empleados como materias primas, se obtienen por procedimientos conocidos. Resultan cloruros del ácido carbámico por simple reacción con fosgeno de aminas aromáticas primarias como anilina, toluidinas, xilidinas, anilinas halogenadas como 4-cloranilina, 2-cloranilina, 3,4-dicloranilina, 2,5-dicloranilina, 2,4-dicloranilina, 4-cloro-2-aminofenilmetilsulfona, 2,3-dicloranilina, 3-cloro-metil-6-metoxianilina, 3-cloro-4-metil-6-etoxianilina, 3,4-dicloro-6-metoxianilina, 4-nitranilina, 4-etilanilina, 4-lauril-anilina, 4-aminoacetofenona, 1-amino-3-trifluorometilbenzol, 1-amino-4-trifluorometilbenzol, 1-amino-2-trifluorometilbenzol, 1-amino-2-metoxi-5-trifluorometilbenzol, 1-amino-2-cloro-5-

trifluorometilbenzol, 1-amino-3,5-bis-trifluorometilbenzol, 1-amino-4-cloro-5-trifluorometilbenzol, 1-amino-2,5-bis-trifluorometilbenzol, 1-amino-2-cloro-5-trifluorometilbenzol, etc. Por una reacción notoria apropiada se transforman fácilmente los cloruros del ácido carbámico en ésteres del ácido isocianúrico. De manera análoga reaccionan isocianatos enmascarados, conocidos por separadores de isocianato, por ejemplo, las asociaciones hidrosolubles del isocianato y bisulfito, y otras. Haciendo reaccionar alcoholes, por ejemplo, los alcoholes metílico, etílico y bencílico, o fenoles, etc. con fosgeno en presencia de bases terciarias, se obtienen ésteres reactivos del ácido clorocarbónico. Por otra parte, se conocen procedimientos para convertir aminas en isotiocianatos.

Como ácidos aminosulfónicos aromáticos halogenados de la serie del benzol que se prestan para condensación con derivados aromáticos de los ácidos carbónico o tiocarbónico de la serie del benzol, mencionaremos los siguientes: ácido 4-cloranilin-6-sulfónico, ácido 3,4-dicloranilin-4-sulfónico, ácido 2,6-dicloranilin-4-sulfónico, ácido 2-cloranilin-4-sulfónico, ácido 2-cloro-4-toluidin-5-sulfónico, ácido 1-amino-3-trifluorometilbenzol-4-sulfónico, ácido 1-amino-4-trifluorometilbenzol-2-sulfónico, ácido 1-amino-2-trifluorometilbenzol-4-sulfónico, ácido 1-amino-2-cloro-5-trifluorometilbenzol-4-sulfónico, ácido 1-amino-2,4-dicloro-5-trifluorometilbenzol-6-sulfónico, ácido 1-amino-2,5-dicloro-3-trifluorometilbenzol-4-sulfónico, ácido 1-amino-2-bromo-5-trifluorometilbenzol-4-sulfónico, ácido 1-amino-4-cloro-2-trifluorometilbenzol-6-sulfónico, ácido 1-amino-4-cloro-3-trifluorometilbenzol-6-sulfónico, ácido 1-amino-2-metoxi-5-trifluorometilbenzol-4-sulfónico, áci-

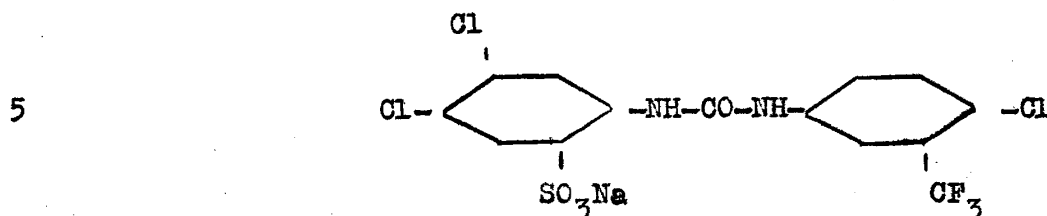
do 1-amino-4-metoxi-5-trifluorometilbenzol-2-sulfónico, ácido 1-amino-2-etoxi-5-trifluorometilbenzol-4-sulfónico, ácido 1-amino-3,5-bis-trifluorometilbenzol-4-sulfónico, ácido 1-amino-3-trifluorometilbenzol-4-metilsulfo-6-sulfónico, ácido 5 4-bromanilin-6-sulfónico, etc.

Estos ácidos difenilcarbamido-monosulfónicos asimétricos trifluorometilados sirven muy bien para preservar de la polilla y otros parásitos de géneros textiles lana, plumas, pieles, pelos, papel, pellejos, tejidos, cuero, fi- 10 bras naturales o artificiales, así como prendas u objetos que los contengan. Es digna de mención especialmente la gran resistencia de los productos al lavado y al enfurtido o batanado.

EJEMPLO 1º.-

15 Se disuelven en caliente 12,1 partes en peso de ácido 3,4-dicloranilinsulfónico en 60 volúmenes de piridina seca, se enfrían a 40º y se mezclan con 11,67 partes en peso de isocianato de 4-cloro-3-trifluorometilfenilo disueltas en 25 volúmenes de piridina seca. La mezcla de reacción se ca- 20 lienta a 50º. Después de media hora de reposo, se calienta una hora más en baño maría y se deja reposar durante la noche (o unas diez horas). Luego se vierte en 200 partes en peso de agua y se neutraliza con ácido clorhídrico concentrado, y precipita así el nuevo ácido sulfónico, que se pasa por un 25 embudo de succión, se lava con agua y se hierve en 2000 partes de agua y 12 partes de carbonato sódico; a continuación se agrega carbón animal y se filtra todo a temperatura elevada. El filtrado se mezcla con 80 volúmenes de solución con- centrada de cloruro sódico, y se hierve otra vez. Al enfriar 30 se separa de la solución clara el producto de condensación en hermosos cristales. Se pasa por el filtro de succión, se lava

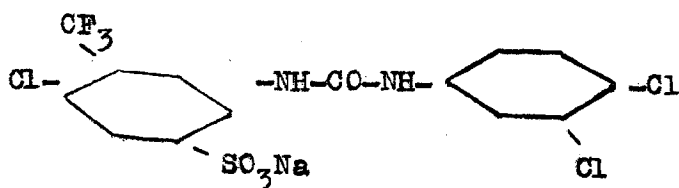
con poca agua fría, y se deseca. El rendimiento es bueno, y tiene la siguiente fórmula de constitución:



10 El isocianato de 4-cloro-3-trifluorometilfenilo se fabrica por fosgenación de 4-cloro-3-trifluorometilanilina en benzol, y como producto intermedio se forma cloruro del ácido carbámico o carbamídico. El isocianato hierve por debajo de 14 mm. a 91-92°. En lugar de isocianato se puede emplear cloruro del ácido 4-cloro-3-trifluorometilfenilcarbámico.

EJEMPLO 2º.-

15 Se disuelven al calor en 70 volúmenes de piridina seca 13,8 partes de ácido 4-cloro-3-trifluorometilanilina-6-sulfónico, y se mezclan a 40° con una solución de 12 partes de isocianato de 3,4-diclorofenilo en 25 volúmenes de piridina seca. La temperatura sube hasta 55°. Se mantiene la mezcla una hora a la temperatura del baño maría, y se deja
20 luego en reposo durante la noche a unas diez horas. Seguidamente, se vierte en 200 volúmenes de agua, se enfría con hielo y se precipita con ácido clorhídrico concentrado el producto de condensación. Se pasa por embudo de succión, se lava con agua y se hierve en 3500 volúmenes de agua y 12
25 partes de carbonato sódico, se añade carbón animal y se filtra a temperatura elevada. El filtrado se mezcla con 650 volúmenes de solución saturada de sal común, y se deja reposar durante la noche. El producto de condensación cristalino que se separa se filtra por succión, se lava con poca
30 agua fría y se deseca. Su fórmula de constitución es:

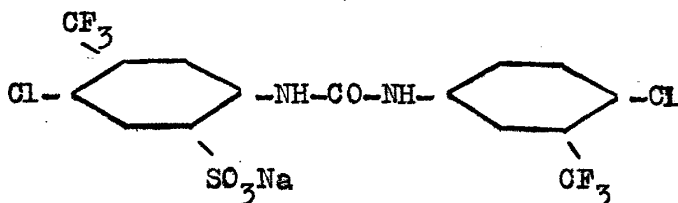


5

EJEMPLO 3º.-

Sustituyendo el isocianato de 3,4-diclorofenilo utilizado en el ejemplo 2º por isocianato de 3-trifluorometil-4-clorofenilo, se forma en las mismas condiciones el siguiente producto de condensación:

10



15

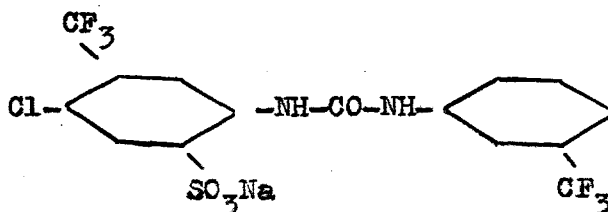
El producto se disuelve en agua caliente, dando un líquido claro; al enfriarse la solución se gelatiniza. En acetonitrilo se separa la urea asimétrica en hermosos cristales.

EJEMPLO 4º.-

20

Condensando ácido 4-cloro-3-trifluorometilanilin-6-sulfónico con isocianato de 3-trifluorometilfenilo, en las mismas condiciones del ejemplo 2º, se obtiene ácido 3',5'-bis-trifluorometil-4-cloro-1,1'-difenilcarbamido-2-sulfónico de la siguiente constitución:

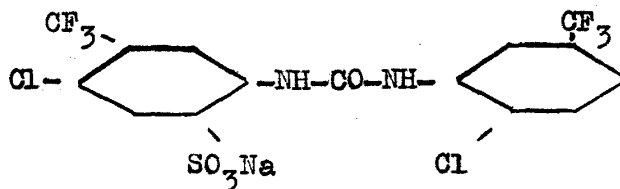
25



30

Por condensación con isocianato de 3-trifluorometil-6-clorofenilo en iguales condiciones resulta el ácido 2',4'-dicloro-5,5'-bis-trifluorometil-1,1'-difenilcarbamido-2-sul-

fónico, con la siguiente fórmula de constitución:



EJEMPLO 5º.-

10 En una emulsión acuosa de 1/10 mol. de 3,4-dicloro-6-sulfofenil-1,0-feniluretano se vierte en exceso 3-trifluorometil-4-cloranilina y se calienta todo unas horas en baño maría hirviendo. Luego se destila en vapor de agua la 3-trifluorometil-4-cloranilina no transformada, se satura con sal de cocina el contenido del matraz, se retira la solución salina del producto separado, se recoge éste en agua
15 caliente, y al enfriar cristaliza la urea añadida, que corresponde por sus propiedades y su constitución a la obtenida según el ejemplo 1º.

EJEMPLO 6º.-

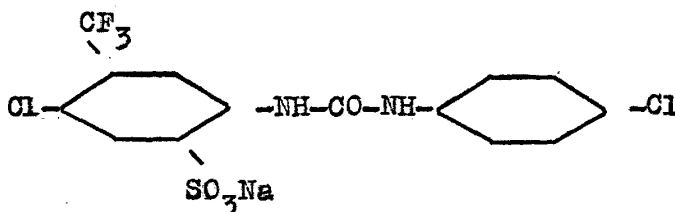
20 Se disuelve en xilol 1/20 mol. de 3,4-diclorobenzilazida y se calienta despacio a 40-50º; se añade a esta solución una cantidad equimolecular de ácido 3-trifluorometil-4-cloranilin-6-sulfónico y se calienta lentamente, agitando, hasta 90º. Después de mantener esta temperatura durante una hora, se eleva por espacio de otra hora más a 120º. Una vez fría, se agrega solución de bicarbonato, se expulsa el disolvente con vapor y se filtra a temperatura elevada. Agregando solución saturada de cloruro sódico se separa en
25 cristales la urea asimétrica, cuyas propiedades y constitución concuerdan con las del producto del ejemplo 2º.

30 EJEMPLO 7º.-

Se deslíe en agua 1/20 mol. de cloramida del áci-

201269

do p-clorobenzoico (obtenida introduciendo una cantidad equivalente de cloro en una suspensión acuosa de p-clorobenzamida a 10-15°), se mezcla esta suspensión a 5-10° con la cantidad equivalente de ácido 3-trifluorometil-4-cloranilin-6-sulfónico, y se revuelve vigorosamente. A la misma temperatura se agrega luego a gotas una cantidad calculada de lejía de sosa al 30%, de modo que la temperatura no sobrepase 20°. Agitando despacio se hace la pasta cada vez más firme; la temperatura sube poco a poco a 30° y al cabo de un rato a 40-45°. Cuando comienza a bajar, se calienta a 50° en el baño maría durante media hora. Una vez fría, la mezcla de reacción se agita con éter, y la porción acuosa se hierve con agua, se filtra en caliente y se mezcla con solución concentrada de sal común. Al enfriar se separa en cristales la urea asimétrica, cuya constitución es:

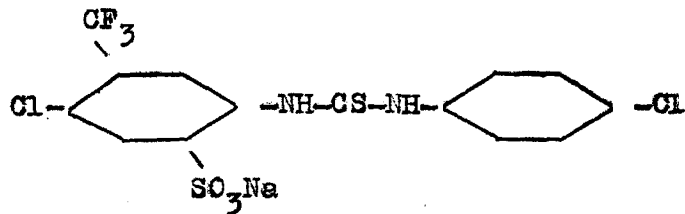


EJEMPLO 8°.-

En piridina seca se hace reaccionar 1/20 mol. de ácido 3-trifluoro-4-cloranilin-6-sulfónico con una cantidad equimolecular de esencia de mostaza 4-clorofenólica. La temperatura sube espontáneamente a 35°C. Al cabo de una hora se calienta la mezcla de reacción hora y media más en baño maría, y luego se le añade solución de bicarbonato y se expulsa la piridina con vapor de agua. Se añaden 250 partes de agua muy caliente, se incorpora carbón animal, y se filtra todo a temperatura elevada. Al agregar solución saturada de cloruro sódico precipita como resina la sulfocarbamida,

que se deseca en el vacío y constituye entonces un producto soluble en agua en forma de líquido claro. Su fórmula de constitución es la siguiente:

5



EJEMPLO 9º.-

10

Se trata lana o material que la contenga, durante cuarenta y cinco minutos a una hora, por ebullición con 1% (en relación con la lana) del producto de condensación del ejemplo 1º, 3-4% de ácido sulfúrico y 10% de sal de Glauber cristalizada; luego se lava y seca el género. Así tratado, resiste el ataque de la polilla.

15

-----: N O T A :-----

20

Se reivindica como objeto de este certificado de adición:

25

1.- Modificaciones en el procedimiento para la preparación de productos de condensación, objeto de la patente principal, caracterizadas por hacer reaccionar ácidos aminosulfónicos halogenados de la serie benzólica con derivados reactivos de la serie aminobenzólica, de los ácidos carbónico o tiocarbónico, con la condición de que los productos finales de condensación han de contener por lo menos un grupo trifluorometilo y sólo un grupo sulfónico.

30

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por la reacción de ácidos aminosulfónicos halogenados de la serie del benzol con arilazidas reactivas



201269

del ácido carbónico, con la condición de que en los productos finales de condensación ha de haber por lo menos un grupo trifluorometilo y sólo un grupo sulfónico.

5 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por la reacción de ácidos aminosulfónicos halogenados de la serie del benzol con arilamidas de ácidos N-halurocarbónicos, con la condición de que en los productos finales de condensación ha de haber por lo menos un grupo trifluorometilo y sólo un grupo sulfónico.

10 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por hacer reaccionar O-uretanos reactivos de ácidos aminosulfónicos halogenados de la serie del benzol con aminobenzoles, de manera que en los productos finales de condensación haya por lo menos un grupo trifluorometilo y sólo un grupo sulfónico.

15 5.- Modificaciones en el objeto de la patente nº 197.758, solicitada en 27 de Abril de 1951, por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PRODUCTOS DE CONDENSACION".

20 Esta memoria consta de doce páginas, escritas por una sola cara.

BARCELONA, 22 DIC. 1951

P.A.

JOSÉ M. COLLIER
F.P.