

201270



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 (caso
M 1), solicitada en 27 de Abril de 1951, por: "PROCEDIMIE-
TO PARA LA PREPARACION DE PRODUCTOS DE CONDENSACION".

====:cOo:=====

Memoria Descriptiva



5 La patente principal Nº. 197.758 se refiere a un procedimiento para obtener productos de condensación que consiste en acilar ácidos aminosulfónicos aromáticos o heterocíclicos, de manera que en los productos acilados de condensación exista por lo menos un grupo trifluorometilo, otro grupo sulfónico y un resto difenilo, difenilóxico, difenilsulfuro, difenilsulfóxido o difenilsulfona. Una forma especial de ejecución de este procedimiento, comprende el empleo como medios de acilación, de derivados reactivos de los ácidos carbónico y tiocarbónico.

10 Ya es conocida la fabricación de los ácidos diarilcarbamidomonosulfónicos halogenados. En primer término, J.R.Scott e I.B.Cohen exponen en J.chem.Soc. (Londres), 123 II 3189 (1923) la condensación de ácido p-bromanilinsulfónico y fenilcarbimida. Refiriéndose a esta reacción describe la patente británica 536047 la producción de ácidos carbamidomonosulfónicos aromáticos halogenados por sustitución, condensando ácidos monoaminosulfónicos aromáticos con derivados del ácido carbónico. Como ácidos monoaminosulfónicos de la serie aromática se citan especialmente los ácidos amidifenilsulfónicos. En la patente 2363074 de los E.U. se protege la condensación de ácido 3,4-dicloranilin-6-sulfónico con derivados aromáticos del ácido carbónico halogenados por sustitución.

20
25 Pero se ha comprobado con sorpresa que tienen una actividad especial los productos de condensación resultantes de ácidos aminodifenilsulfónicos o aminosulfurosulfónicos con el grupo sulfónico en posición orto respecto al grupo amino, así como los derivados aromáticos, especialmente halogenados por sustitución, de los ácidos carbónico y tiocarbónico.

30 Estos ácidos difenilcarbónico-monosulfónicos asi-

201270



métricos, hidrosolubles y halogenados parecen ser particularmente apropiados para preservar de polillas y otros parásitos, la lana, plumas, pieles, pelos, papel, tejidos, cuero, pellejos, fibras naturales o artificiales, así como prendas u objetos que contengan estas substancias.

5

Tales ácidos difenilcarbamidomonosulfónicos asimétricos se diferencian de los productos de la patente británica 536011, obtenidos mediante fosgenación de ácidos aminodifenilsulfónicos, por lo que constituyen ácidos difenilcarbamidodisulfónicos simétricos. Como se desprende de las tablas I y II de las páginas 4 y 5, estos últimos productos de condensación no poseen propiedades técnicamente aprovechables.

10

En la tabla II, se vé que las combinaciones conocidas no alcanzan las valiosas propiedades de las nuevas. Las combinaciones se aplicaron al género de lana como colorantes ácidos procedentes de baño ácido, depositando en el tejido diez larvas de polilla cada vez. La proporcionalidad centesimal se refiere a los géneros tratados.

15

Los ácidos aminodifenilsulfónicos o aminodifenilsulfurosulfónicos con el grupo sulfónico en posición orto respecto al grupo amino pueden obtenerse fácilmente por métodos conocidos. Por ejemplo, se obtienen mediante condensación de fenoles halogenados con ácido 3,4-dicloronitrobenzol-6-sulfónico, que dá ácido nitrodifenilsulfónico halogenado con grupo sulfónico en orto respecto al grupo nitro. Reduciendo, por ejemplo, según Béchamps, resulta un ácido aminodifenilmonosulfónico halogenado. También es posible obtenerlos por coacción del éter aminodifenílico según la patente alemana 169357 o por sulfonación del mismo con ácido clorosulfónico en un disolvente orgánico, según la patente alemana 541258.

20

25

30



201270

T A B L A I

<p>Pat. Brit. 536011 Ejemplo 1.</p>		<p>Combinación I</p>
<p>Pat. E. U. 2363074.</p>		<p>Combinación II</p>
<p>Nuevo</p>		<p>Combinación III</p>
<p>Nuevo</p>		<p>Combinación IV</p>
<p>Nuevo</p>		<p>Combinación V</p>



201270

T A B L A I I

Combinación	Material tratado con 0,2% de insecticida.		Material tratado con 1% de insecticida.	
	Desecado	Lavado una vez	Desecado	Lavado una vez
I	-	-	-	-
II	-	-	+	+
III	+	+	+	+
IV	+	+	+	+
V	+	+	+	+

+ preservado
- no preservado

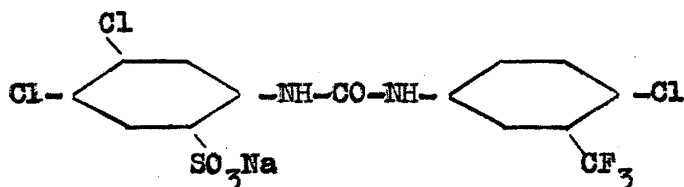


Citaremos como ejemplo los siguientes: ácido 2,3',4'-triclora-
1,1'-difenil-4-amino-5-sulfónico, ácido 4',6'-dicloro-1,1-di-
fenil-4-amino-5-sulfónico, ácido 2,4'-dicloro-1,1'-difenil-4-
amino-5-sulfónico, ácido 2,4'-dicloro-5'-metil-1,1'-difenil-
5 4-amino-5-sulfónico, ácido 3',4'-dicloro-1,1'-difenil-4-amino-
5-sulfónico, ácido 4,4'-dicloro-1,1'-difenil-2-amino-3-sulfó-
nico, ácido 4'-cloro-1,1'-difenil-4-amino-5-sulfónico, ácido
2,4'-dicloro-1,1'-difenilsulfuro-4-amino-5-sulfónico, ácido
4'-metil-1,1'-difenil-4-amino-5-sulfónico, ácido 3',5'-metil-
10 1,1'-difenil-4-amino-5-sulfónico, ácido 4'-terc.amil-1,1'-
difenil-4-amino-5-sulfónico, ácido 2-trifluorometil-1,1'-di-
fenil-4-amino-5-sulfónico, ácido 2-trifluorometil-4'-cloro-
1,1'-difenil-4-amino-5-sulfónico, ácido 2-trifluorometil-3'-
metil-4'-cloro-1,1'-difenil-4-amino-5-sulfónico, ácido 2-
15 trifluorometil-3',4'-dicloro-1,1'-difenil-4-amino-5-sulfónico,
etc.

Como derivados del ácido carbónico aprovechables
para condensación con ácidos aminodifenil-o-sulfónicos o amino-
difenilsulfuro-o-sulfónicos sirven haluros o ésteres, amidas,
20 imidas o anhídridos del ácido carbónico o del tiocarbónico,
entendiendo por haluros del ácido carbónico los haluros reac-
tivos del ácido carbónico. Han resultado especialmente valio-
sos los cloruros de ácido carbónico halogenados y/o alquila-
dos por sustitución. Estos productos de condensación se pue-
den obtener asimismo con otros derivados del ácido carbónico,
25 por ejemplo, mediante adición de anhídridos del ácido carbá-
mico o de sustancias que den tales derivados del ácido car-
bónico. Templando, fundiendo o calentando en medios adecuados
de disolución o suspensión los ácidos aminosulfónicos con ureas
30 o uretanos convenientes pueden conseguirse productos análogos,
con separación de amoníaco, alcoholes o fenoles. Además, la



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

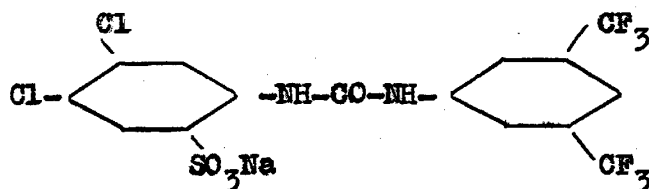


El isocianato de 4-cloro-3-trifluorometilfenilo se fabrica por fosgenación de 4-cloro-3-trifluorometilammina en benzol, y como producto intermedio se forma cloruro del ácido carbámico o carbamídico. El isocianato hierve por debajo de 14 mm. a 91-92°. En lugar de isocianato se puede emplear cloruro del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

10

Cuando se emplea isocianato de 3-5-bis-trifluorometilfenilo, Kp37, 84-86°, se obtiene un producto de condensación de la siguiente fórmula de estructura:

15



20 EJEMPLO 2º.-

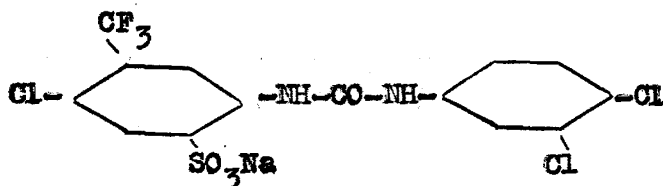
Se disuelven al calor en 70 volúmenes de piridina seca 13,8 partes de ácido 4-cloro-3-trifluorometilamin-6-sulfónico, y se mezclan a 40° con una solución de 12 partes de isocianato de 3,4-diclorofenilo en 25 volúmenes de piridina seca. La temperatura sube hasta 55°. Se mantiene la mezcla una hora a la temperatura del baño maría, y se deja 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 partes de carbonato sódico, se añade car-

25

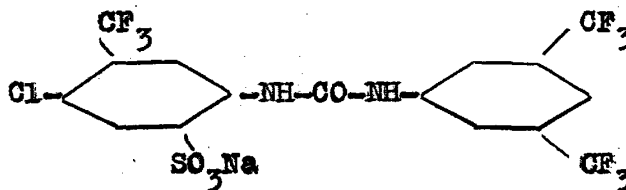
30



bón 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 agua fría y se deseca. Su fórmula de constitución es:

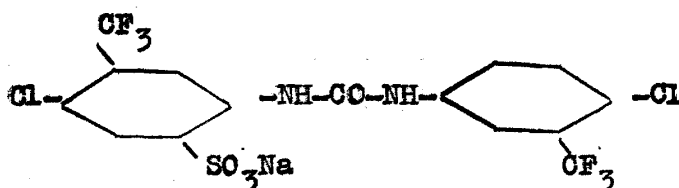


Empleando isocianato de 3,5-bis-trifluorometilo, se obtiene un producto de condensación de la siguiente fórmula de estructura:



EJEMPLO 32.-

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:



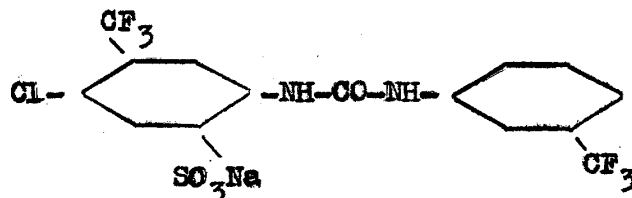
El producto se disuelve en agua caliente, dando un líquido claro; al enfriarse la solución se gelatiniza. En acetonitrilo se separa la urea asimétrica en hermosos cristales.

EJEMPLO 42.-

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-tri-

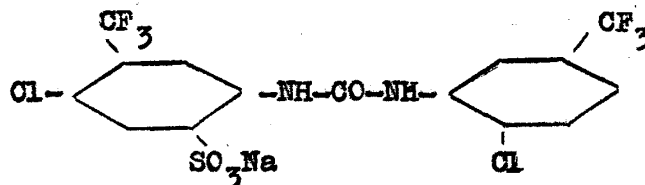


fluorometil-4-cloro-1,1-difenilcarbamido-2-sulfónico de la siguiente constitución:



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-sulfónico, con la siguiente fórmula de constitución:

10



15 **EJEMPLO 5º.-**

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 caliente, y al enfriar cristaliza la urea añadida, que corresponde por sus propiedades y su constitución a la obtenida según el ejemplo 1º.

20

25 **EJEMPLO 6º.-**

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

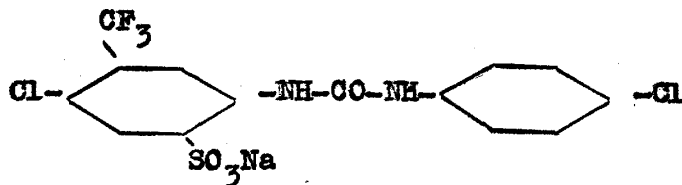
30



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 cristales la urea asimétrica, cuyas propiedades y constitución concuerdan con las del producto del ejemplo 2º.

EJEMPLO 7º.-

Se deslfe en agua 1/20 mol, de cloramida del ácido p-clorobenzoico (obtenida introduciendo una cantidad equivalente de cloro en una suspensión acuosa de p-cloro-benzamida a 10-15º), se mezcla esta suspensión a 5-10º 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 20º. Agitando despacio se hace la pasta cada vez más firme; la temperatura sube poco a poco a 30º y al cabo de un rato a 40-45º. Cuando comienza a bajar, se calienta a 50º 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:

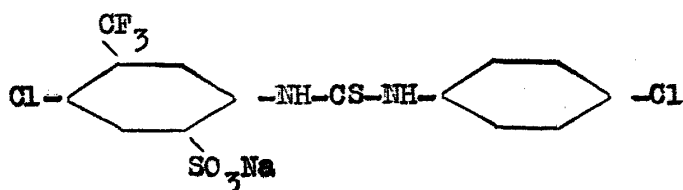


EJEMPLO 8º.-

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 35ºC. Al cabo de una hora se

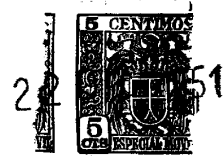


calienta la mezcla de reacción hora y media más en baño maría, y luego se le añade solución de bicarbonato y se expulsa la piridina con vapor de agua. Se añaden 250 partes de agua muy caliente, se incorpora carbón animal, y se filtra todo a temperatura elevada. Al agregar solución saturada de cloruro 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:

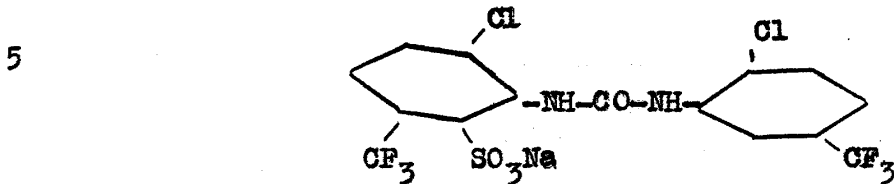


EJEMPLO 8A.--

Se agregan a 60 volúmenes de piridina absoluta 9,18 partes en peso de ácido 2-cloro-5-trifluorometilanilina-6-sulfónico, obtenidos sulfonando 2-cloro-5-trifluorometilanilina con ácido clorosulfónico en o-diclorobenzol; la mezcla se calienta a unos 70° y se le añaden 7,38 partes en peso de isocianato de 2-cloro-5-trifluorometilfenilo disueltas en 40 volúmenes de piridina seca. Al poco tiempo se separa un precipitado, y después de calentar durante cuatro horas en baño maría está prácticamente terminada la condensación. Se deja reposar durante la noche. Después de añadir un poco de agua se vierte sobre 200 partes en peso de hielo y se acidifica a rojo Congo con HCl concentrado. Se forma un precipitado blanco y fino. Se pasa por un embudo de succión y se lava con agua abundante. Al producto húmedo se le agregan 1500 partes en volumen de agua destilada de 89° y 2 partes en peso de carbonato sódico y se hace hervir; después se añaden 4 partes en peso de negro animal y se filtra en caliente y a 70° se le

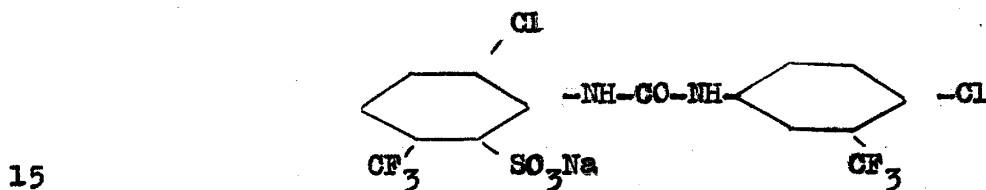


añaden 50 partes en volumen de solución concentrada de cloruro sódico. El producto de condensación precipita en forma cristalina y tiene la siguiente fórmula:

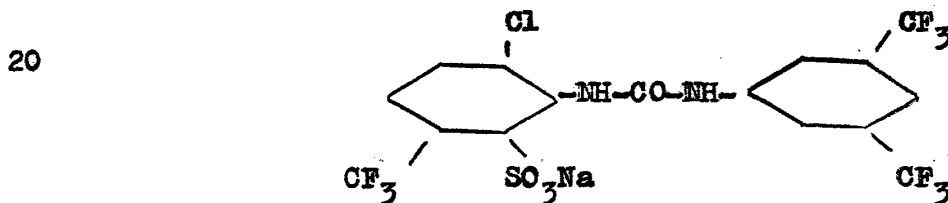


Si en lugar del isocianato de 2-cloro-5-trifluorometilfenilo, se emplea la cantidad correspondiente de isocianato de 3-trifluorometilo-4-clorofenilo se obtiene un producto de condensación de la constitución siguiente:

10



y si se emplea el isocianato de 3'5-bis-trifluorometilfenilo se obtiene un producto de condensación de la siguiente fórmula:



EJEMPLO 9º.-

25 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.

30 =====; N O T A :=====

Se reivindica como objeto de este certificado de



201270

adición:

5 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.

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

15 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.

20 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.

25 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".

30

201270



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

BARCELONA, 22 Diciembre 1951.

P. A.

JOSÉ M. BOMBAR
P.F.

A large, stylized handwritten signature in black ink, written over the typed name 'JOSÉ M. BOMBAR'.