

254836



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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ALQUILENDIAMINAS,  
ASIMETRICAMENTE SUBSTITUIDAS", a favor de la firma suiza  
CIBA Société Anonyme, domiciliada en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimien-  
to para la preparación de alquilendiaminas asimetricamente  
substituidas.

Es sabido que la preparación de los monoacilderiva-  
dos de alquilendiaminas en medio acuoso tropieza con difi-  
5. cultades, ya que los medios de acilación, por ejemplo los  
halogenuros de ácidos, como los halogenuros de ácido cian -  
rico no reaccionan uniformemente con uno de los grupos ami-  
no.

10. Ahora bien, se ha comprobado sorprendentemente que

254836



se pueden preparar de modo sencillo y con buenos rendimientos, derivados de la halogenotriazina asimétricos de alquilendiaminas de medio acuoso, transponiendo alquilendiaminas con compuestos de la 2,4-dihalógeno-1,3,5-triazina hidrosolubles.

5.

Como alquilendiaminas entran en consideración en el presente procedimiento, ante todo, las alquilendiaminas de bajo peso molecular, no ulteriormente substituídas, que presentan dos grupos amino primarios y una cadena de alquileo rectilínea. Como tales han de mencionarse, por ejemplo, etilendiamina, propilendiamina, y hexametilendiamina. Alquilendiaminas con grupos amino secundarios, como el N,N-dimetildiaminoetano, no obstante, también pueden ser utilizadas con éxito.

10.

15.

Como 2,4-dihalógeno-1,3,5-triazincompuestos hidrosolubles han de ser mencionadas, por ejemplo, las sales alcalinas de la 6-oxi-2,4-dicloro-1,3,5-triazina y, ante todo, los compuestos hidrosolubles de la 6-amino-2,4-dihalógeno-1,3,5-triazina que pueden ser preparados, por ejemplo, a base de bromuro de cianuro, o de cloruro de cianuro, y de las aminas siguientes :

20.

Acido aminoetansulfónico, ácido N-metilaminoetansulfónico, monoéster beta-oxietilamin-sulfúrico ( $\text{HO}_2\text{S}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ ), ácidos aminobenzenmono- y -disulfónico, ácido amino-naftalindisulfónico, ácido aminobenzoico-sulfónico, ácido 2,4- o 2,5-diaminobenzen-1-sulfónico, ácidos aminoantraquinon-sulfónicos y, además, ácidos coloranteaminomonoazoico-sulfónicos, como los de fórmula

25.



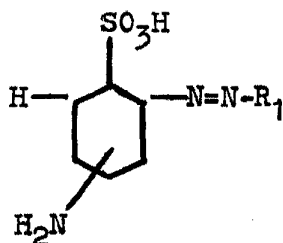
254836

en la que significan

R el radical de un ácido bencen- o naftalinsulfónico y

A el radical de una aminoaril-5-pirazolona enlazada en posición 4 al grupo azo, o el radical de un ácido ami-

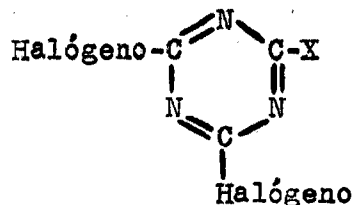
5. nonaftolsulfónico con grupo amino primario o secundario, o los de fórmula



en la que  $R_1$  significa el radical de un componente de copulación que contiene grupos de ácido sulfónico y/o grupos carboxilo.

10. La transposición según el invento de las alquilen-diaminas indicadas al principio, con los compuestos de dihalogenotriazina, particularmente con los de fórmula

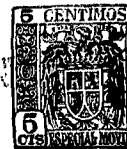
(1)



en la que X significa el radical de una amina que presenta grupos hidrosolubilizadores, enlazado por el grupo amino de la misma, es llevada a cabo en medio acuoso, preferente-

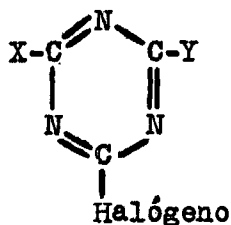
15. mente a 25-45° y al pH 6,5-7,5. Si se utilizan sales de las

254836



- diaminas de partida, entonces se debe operar en presencia de medios fijadores de ácidos, en tanto que con empleo de las diaminas libres la transposición se desarrolla sin dificultad, incluso en ausencia de fijadores de ácidos. El segundo grupo amino de la alquilendiamina combina probablemente el halogenohidrógeno que va quedando libre en la condensación del primero con los compuestos de fórmula (1), por cuya razón no está en condiciones de reaccionar ulteriormente a su vez. Probablemente esta es también la razón porque un exceso en compuestos de fórmula (1) no repercute -aparte de por razones económicas- desventajosamente, es decir que también con empleo de mayores cantidades en compuestos de fórmula (1) que las necesarias teóricamente para la sustitución de un átomo de halógeno por reacción con uno de ambos grupos amino existentes en la diamina, la condensación da prácticamente sólo derivados de la alquilendiamina con una sola agrupación de monohalogenotriazina como los compuestos de fórmula

(2)



- en la que significan
20. X el radical de una amina que presenta grupos hidrosolubilizadores, enlazada sobre el grupo amino de la misma, e  
Y el radical de una alquilendiamina enlazada por uno de los dos grupos amino de la misma al átomo de carbono del



254836

núcleo de triazina.

Estos compuestos de la monohalogenotriazina de fórmula (2) pueden ser fácilmente aislados de la mezcla de formación, por ejemplo por filtración, en caso de necesidad

5. después de previa precipitación mediante sal, por ejemplo con cloruros alcalinos.

Los derivados de alquilendiamina obtenidos con arreglo al invento, son nuevos. Constituyen valiosos productos intermediarios que encuentran empleo, gracias al contenido de un átomo de halógeno (substituible), apto para reaccionar y un grupo amino acilable, en la química orgánica, por ejemplo en la fabricación de colorantes, condensando según la presente invención por ejemplo un grupo de halogenuro de

10. ácido de una molécula de colorante con el grupo amino libre de un producto intermedio; así pueden ser condensados, por ejemplo sulfocloruros de ftalocianina con productos intermedios según la presente invención, obteniéndose colorantes que han sido obtenidos ya según otro procedimiento en la memoria de patente española nº 237.160. Igualmente pueden
15. ser llevados a reacción, por ejemplo con los grupos oxo de la celulosa, por lo cual se hace posible una influencia en las propiedades tintóreas de materias que contienen celulosa.

En los ejemplos siguientes, en tanto que no se indica que otra cosa, las partes significan partes en peso, los porcentajes tantos por ciento en peso, y las temperaturas están indicadas en grados Celsius. Entre las partes en peso y las partes en volumen existe la misma relación que entre gramo y centímetro cúbico.

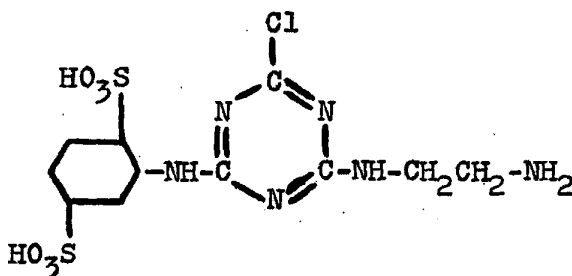
- 25.



# 254836

## E J E M P L O 1

- 12,7 partes de ácido 1-aminobencen-2,5-disulfónico son disueltas en 100 partes de agua con adición de tanta solución de hidróxido sódico 2-n que se vaya formando una solución neutra que es enfriada a 0°. A la solución enfriada se vierte bajo agitación una solución de 9,25 partes de cloruro de cianuro en 40 partes en volumen de acetona, manteniendo mediante simultánea adición de hielo desmenuzado la temperatura entre 0 a 5°. El ácido clorhídrico que queda libre durante la condensación es neutralizado mediante adición a gotas de solución de hidróxido sódico normal de tal manera que el pH es de 6,5 a 7. Después de terminada la condensación es calentado, y entre 25 a 35° es adicionada a gotas bajo agitación una solución de 3 partes de etilendiamina en 50 partes de agua de tal manera que el pH es de 7 a 7,3. Una vez terminada la adición son adicionados 15-20% de cloruro sódico y se enfría a 10°. Al efecto se precipita la sal monosódica del ácido de fórmula



- en finas agujitas incoloras. La papilla cristalina es posteriormente agitada durante 1 a 10 horas, separada por filtración y la torta de filtración es lavada con 25 partes de



254836

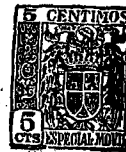
una solución fría de cloruro sódico al 20%. Así se obtienen aproximadamente 50 partes de pasta húmeda que es lo más ven tajosamente utilizada inmediatamente para ulteriores transposiciones.

5. Compuestos análogos son obtenidos con empleo de can tidades correspondientes de 1,3-diaminopropano, o de 1,6-diaminohexano en lugar de etilendiamina, o con substitución del ácido 1-aminobencen-2,5-disulfónico por cantidades co rrespondientes de ácido 1-aminobencen-2-sulfónico, ácido 1-aminobencen-3-sulfónico, ácido 1-aminobencen-4-sulfónico, ácido 1-amino-2-carboxibencen-4-sulfónico, ácido 2-aminonaf talin-4,8-disulfónico, ácido 1,3-diaminobencen-4-sulfónico.

10. La 2-cloro-4-(beta-aminoetil)-amino-6-(2',5'-disulfofenil)-amino-1,3,5-triazina, obtenida según el ejemplo an terior, puede ser utilizada para la preparación de un colo rante reactivo, por ejemplo de la siguiente manera :

15. 30 partes de ftalocianina de cobre (0,05 mol) son ca lentadas en 270 partes de ácido clorosulfónico a 130-140° y agitadas a esta temperatura durante 4 a 5 horas. La mezcla reaccional enfriada es evacuada sobre hielo. El sulfocloru ro segregado es aislado mediante filtración y liberado en lo posible de ácido mediante lavado con agua helada. La pasta es transformada, por amasado en 100 partes de agua y 100 partes de hielo, en una suspensión, y neutralizada con solución de hidróxido sódico.

20. 67 partes (0,15 mol) de la sal monosódica de la 2-cloro-4-(beta-aminoetil)-amino-6-(2',5'-disulfofenil)-ami no-1,3,5-triazina son amasadas en forma de una pasta húmeda en 380 partes de agua a 35° y mezcladas con 25 partes en vo lumen de amoníaco concentrado. La solución obtenida es in-
- 25.
- 30.



254836

- corporada rápidamente en la suspensión de sulfocloruro. Al efecto se adiciona tanto hielo que la temperatura de la mezcla reaccional es de 10-15°. Al cabo de unos 15 minutos se obtiene una solución clara. Se deja agitar aún durante unas cuantas horas a temperatura ambiente. Seguidamente la solución de colorante es ajustada con ácido clorhídrico diluido al pH 7 y el colorante es aislado mediante evaporación al vacío de la solución a 40-60°, o mediante secado por pulverización. Tíñe la fibra celulósica en tonos de un azul brillante, sólidos al lavado.
- 5.
- 10.

E J E M P L O 2

- 48,3 partes del colorante obtenido por diazotación de ácido 1-aminobencen-2,5-disulfónico y copulación a ácido 1-(3'-aminofenil)-5-pirazolon-3-carboxílico, son disueltas en 500 partes de agua, neutralizadas, enfriando la solución a 0° y mezclándola bajo agitación con 18,5 partes de cloruro de cianuro disueltas en 100 partes en volumen de acetona. El ácido clorhídrico que queda libre durante la condensación es neutralizado a 0-5° con solución normal de hidróxido sódico de tal manera que el pH es de 6-7. Después de terminada la condensación la solución reaccional es filtrada y calentada. A 35-40° es adicionada a gotas bajo agitación una solución de 6 partes de etilendiamina en 100 partes de agua de tal modo que el pH es de 7-7,4. Se adiciona 20% de cloruro sódico, agitando en frío a 10°, siendo seguidamente filtrado y el producto aislado lavado con 100 partes de solución fría de cloruro sódico al 20%.
- 15.
- 20.
- 25.

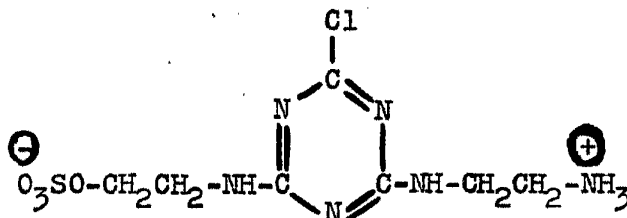
E J E M P L O 3

- 14,1 partes de (semiéster beta-aminoetilsulfúrico) de monosulfato de (aminoetilo) son disueltas en 200 partes
- 30.

254836



- de agua de tal manera que se origina una solución neutra, siendo enfriada a 0°. A ella se vierte, bajo adición de hielo desmenuzado y buena agitación, una solución de 18,5 partes de cloruro de cianuro en 100 partes en volumen de acetona. La temperatura es mantenida mediante enfriamiento por debajo de 5° y el pH durante la condensación, mediante adición a gotas de solución normal de hidróxido sódico, entre 6 y 7. La solución, seguidamente, es filtrada y calentada a 40°. Entre 35 y 40° se adiciona a gotas bajo agitación una solución a base de 6 partes de etilendiamina y 100 partes de agua de tal modo que el pH es de 7-7,3. Después de terminada la condensación es agregado 20% de cloruro sódico y enfriado a 5°. Al efecto se precipita incoloro el producto de fórmula



15. Se continúa agitando durante una hora, se filtra y se lava el producto aislado con solución fría de cloruro sódico al 20%.

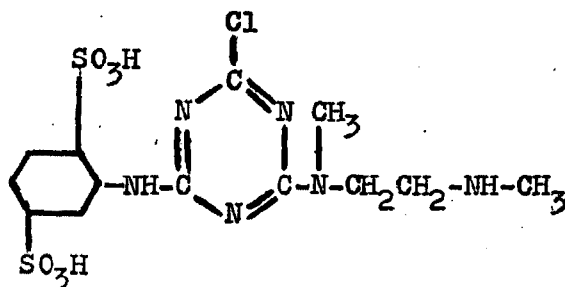
E J E M P L O 4

20. 12,7 partes de ácido 1-aminobencen-2,5-disulfónico son disueltas en 100 partes de agua, con adición de tanta solución de hidróxido sódico 2-n que se forma una solución neutra que es enfriada a 0°. A ella se vierte una solución de 9,25 partes de cloruro de cianuro en 40 partes en volu-



254836

- men de acetona, manteniendo la temperatura entre 0 y 5° mediante simultánea adición de hielo desmenuzado. El ácido clorhídrico que va quedando libre durante la condensación es neutralizado por adición a gotas de solución de hidróxido sódico diluída de modo que el pH es de 6,5 a 7. Después de terminada la condensación la solución formada es calentada a 15°. A ella se añade una solución a base de 4,4 partes de N,N'-dimetiletildiamina y ácido clorhídrico diluído. El ácido clorhídrico que queda libre durante la reacción es neutralizado con solución de hidróxido sódico diluído. El producto de condensación de fórmula
- 5.
- 10.



puede ser aislado por evaporación de la solución reaccional.

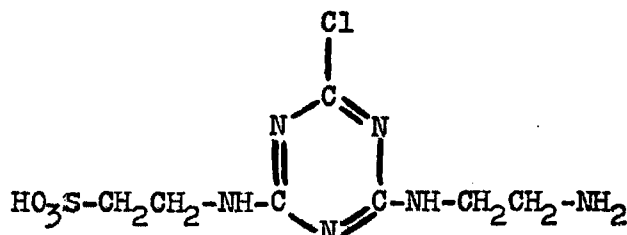
EJEMPLO 5

- 12,5 partes de ácido beta-aminoetansulfónico (taurina) son disueltas en 200 partes de agua y neutralizadas; bajo agitación se mezcla con una solución de 18,5 partes de cloruro de cianuro en 100 partes en volumen de acetona. La temperatura es mantenida por adición de hielo desmenuzado entre 5 y 10°. El ácido clorhídrico que queda libre durante la reacción es neutralizado con solución de hidróxido sódico diluída. Después de terminada la condensación se ca-
- 15.
- 20.



24836

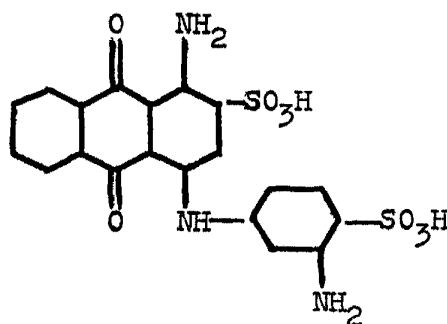
lienta la solución reaccional a 35-45° y se adicionan 6 partes de etilendiamina (en 50 partes de agua) de tal manera que el pH es de 7-7,4. El producto de fórmula



5. puede ser segregado por adición de 20% de cloruro sódico y aislado por filtración del medio reaccional.

E J E M P L O 6

49 partes del ácido de fórmula

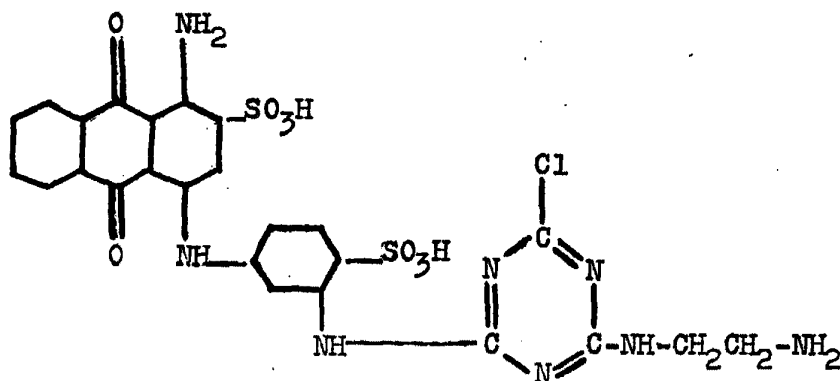


10. son neutralizadas como sal sódica disueltas en 500 partes de agua y enfriadas a 0°. A la solución enfriada se vierte bajo buena agitación una solución de 18,5 partes de cloruro de cianuro en 100 partes en volumen de acetona. Bajo adición simultánea de hielo desmenuzado la temperatura es mantenida entre 0 y 5°. El ácido clorhídrico que queda libre durante la condensación es neutralizado con solución diluí-



254836

- da de hidróxido sódico. Seguidamente la solución reaccional es calentada, adicionando a gotas una solución de 6 partes de etilendiamina en 50 partes de agua de tal modo, entre 30 y 40°, que el pH es de 7-7,4. El producto formado, al efecto, en parte se precipita. Se adiciona un 10% de cloruro sódico y se agita durante una hora. El compuesto de fórmula
- 5.



es separado por filtración, lavado con 200 partes de solución de cloruro sódico al 10% y secado al vacío a 50-60°.

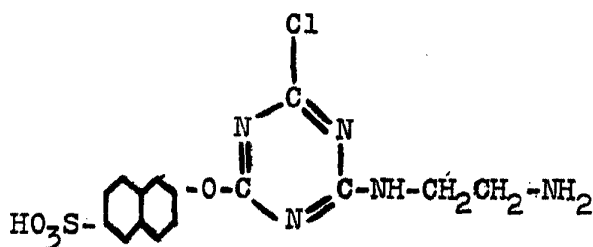
15. EJEMPLO 7

- Una solución acuosa neutraliza de 24,6 partes de sal sódica del ácido 2-oxinaftalin-6-sulfónico es mezclada con buena agitación a 0° con una solución de 18,5 partes de cloruro de cianuro y 100 partes en volumen de acetona. Se mantiene la temperatura reaccional entre 0 y 3°, neutralizando el ácido clorhídrico que va quedando libre durante la condensación con unas 50 partes en volumen de solución de hidróxido sódico 2-n. Seguidamente se hace subir la temperatura de la mezcla reaccional a 40°, dejando afluir, al pH
20. 7-7,5, 6 partes de etilendiamina, disueltas en 100 partes



254836

de agua. Se agita a 20-25° ulteriormente durante una hora y se filtra; de esta manera se aisla el compuesto de fórmula



- La invención, dentro de su esencialidad, puede ser llevada a cabo en otras formas de realización que difieran de la mencionada a título de ejemplo en la descripción, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido en el espíritu de las reivindicaciones.
- 5.
- 10.

= . =

NOTA

Descrito el invento, se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridades suizas núms. 68 173, del 10 enero 1.959 y 80 838 del 20 noviembre 1.959, existiendo en ambas unidad de invención :

- 15.
1. Procedimiento para la preparación de alquilendiaminas asimétricamente substituídas, caracterizado porque se transpone alquilendiaminas con compuestos hidrosolubles



254836



8. Procedimiento para la preparación de alquilendiaminas asimétricamente substituídas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria, que consta de quince hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

5.

Madrid, a 9 de enero de 1.960.

CIBA Societé Anonyme,

p. a.

*[Handwritten signature]*