

433675

PATENTE DE INTRODUCCION

O. Z. 27 878

Int. Cl.: <u>C07D</u>

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE 4-OXO-TETRAHIDRO-1,3,5-
-OXADIAZINAS HIDROXIMETILADAS.

ABUJADO

Solicitante: BASF AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residen
te en 6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana

=====

La presente invención se refiere a un procedimien-
to para la obtención de 4-oxo-tetrahidro-1,3,5-oxadiazina-
por tratamiento de la urea (en caso dado hidroximetilada) con
formaldehído en proporciones determinadas y bajo condiciones
determinadas de temperatura y de pH, durante 30 minutos como

5

máximo.

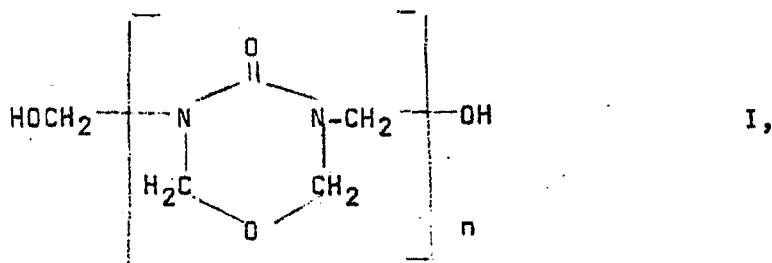
Se conocen ya procedimientos para la obtención de 3,5-bis-alcoximetil-4-oxo-1,3,5-oxadiazinas (3,5-bis-alcoximetiluronas). Así, el Bull. chem. Soc. del Japón, tomo 11 (1936) página 259 describe un procedimiento en el que se calienta a reflujo en una primera etapa una mezcla de 1 molécula de urea y 4 moléculas de formaldehído en presencia de hidróxido de bario, se concentra la mezcla y se hace reaccionar en una segunda etapa con metanol a temperatura ambiente en presencia de ácido clorhídrico, y se obtiene la 3,5-bis-metoximetil-4-oxo-1,3,5-oxadiazina (N,N'-bis-metoximetilurona). Una memoria aparecida en Journal of Organic Chemistry tomo 28, página 1876-1877 (1963) indica que se puede hidrolizar esta oxadiazina con un ácido diluído hirviendo para obtener la urona. Según el procedimiento descrito en la patente alemana 1.123.334 se puede obtener las 3,5-bis-alcoximetil-4-oxo-tetrahydro-1,3,5-oxadiazinas haciendo reaccionar en una primera etapa 1 molécula de urea con más de 5 moléculas de formaldehído, entre 40 y 80°C a un pH de 10, evaporando la mezcla y tratando en una segunda etapa con un alcohol en presencia de un ácido. La reacción de la segunda etapa se efectúa, según lo indica la descripción y los ejemplos, a temperatura ambiente.

Todos estos procedimientos de producción tienen inconvenientes al realizarse a escala industrial. Las cantidades importantes de álcali empleadas en la primera etapa y las cantidades de ácido empleadas en la segunda etapa tienen que neutralizarse, y la separación de las sales formadas resulta costosa. Además, se forman en la primera etapa, por reacción de Cannizzaro, formiatos reductores que limitan el empleo de los productos formados, a menos que se realice una purificación

especial.

Se indica en Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", tomo XIV/2, Páginas 327 y siguientes y 348, que una molécula de urea reacciona con más de 4,5 moléculas de formaldehído encima de los 80°C y a un pH < 3 dando productos de policondensación solubles en agua. Se obtienen productos de condensación incoloros muy viscosos.

Se ha descubierto que se obtienen de manera ventajosa las 4-oxo-tetrahidro-1,3,5-oxadiazinas hidroximetiladas de fórmula general



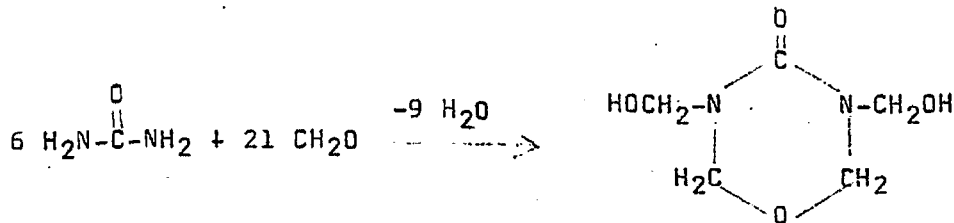
en la cual $n = 1, 2$ ó 3 , haciendo reaccionar ureas de fórmula general



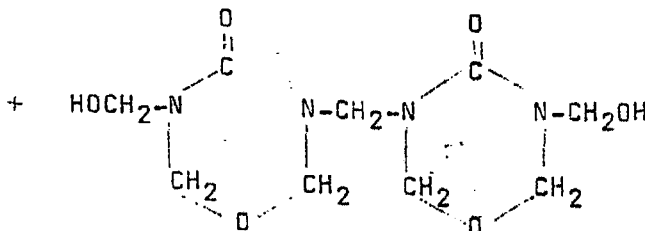
en donde los radicales R pueden ser idénticos o diferentes y representan, cada uno, un átomo de hidrógeno o un grupo CH_2OH con formaldehído en una relación molecular de por lo menos $4 - x$ moléculas de formaldehído por molécula de urea, siendo x el número de grupos CH_2OH del compuesto II, a un valor pH como máximo igual a 2,5 y a una temperatura de 80 a 110°C, durante 30 minutos como máximo.

Cuando se parte de la urea, la reacción transcurre según la ecuación que sigue:

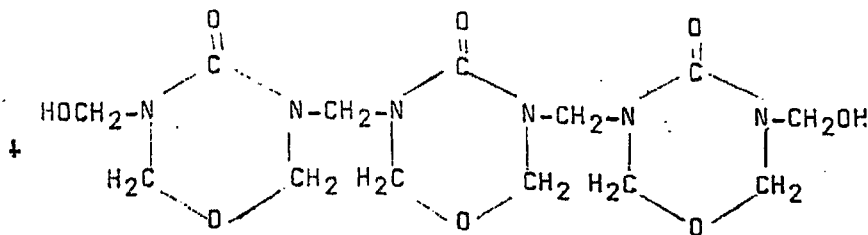
5



10



15



20

La invención se basa en la observación de que los compuestos de fórmula II se forman durante los primeros 30 minutos de la reacción de la urea o de las hidroximetilureas con el formaldehído bajo ciertas condiciones en cuanto a relación molecular, temperatura y valor pH. Comparado con los procedimientos conocidos, el procedimiento de la presente invención proporciona las 4-oxo-tetrahidro-1,3,5-oxadiazinas de una manera más sencilla y más económica, con rendimientos mejores y con un grado de pureza más elevado. No se producen policondensaciones apreciables.

25

30

Se emplea como compuestos II, urea, hidroximetilurea bis-hidroximetilurea o tris-hidroximetilurea. Se pueden partir también de mezclas de reacción de urea y formaldehído conte-

niendo estos compuestos. Así, haciendo reaccionar 1 molécula de urea con 4 a 5 moléculas de formaldehído a 50-80°C y a un pH de 5 a 7,5, durante 30 a 90 minutos, se obtiene una mezcla de reacción conteniendo un 5 a un 10 % de hidroximetilurea, -
5 un 40 a 60 % de bis-hidroximetilurea y un 10 a 30 % de tris-hidroximetilurea (en peso). Se puede utilizar igualmente mezclas de compuestos de fórmula II. En general, se obtienen mezclas de los tres compuestos de fórmula I ($n = 1, 2$ y 3). Estas mezclas contienen en general un 50 a 80 %, preferentemente
10 un 60 a 70 % del compuesto I ($n = 1$) (urona), un 15 a 30 % del compuesto I con $n = 2$ (metileno-bis-urona), y un 5 a 20 % del compuesto I con $n = 3$ (bis-metileno-tris-urona) (en peso). La proporción de urona es tanto mayor cuanto mayor es la cantidad de formaldehído empleada con respecto a la cantidad de compuesto de fórmula II.
15

Es ventajoso utilizar una solución acuosa de formaldehído, en caso dado estabilizada añadiendo alcohol. Se puede emplear también el paraformaldehído. Se emplea por lo menos
20 4 - x moléculas de formaldehído. preferentemente 4 - x a 10-x moléculas de formaldehído por molécula de urea. Se emplea de preferencia 4 a 6 moléculas de formaldehído por molécula de urea no substituída ($x = 0$), 3 a 5 moléculas de formaldehído por molécula de hidroximetilurea ($x = 1$), 2 a 4 moléculas de formaldehído por molécula de bis-hidroximetilurea ($x = 2$), 1
25 a 3 moléculas de formaldehído por molécula de tris-hidroximetilurea ($x = 3$).

Se efectúa la reacción a un pH inferior o igual a 2,5, preferentemente comprendido entre 0,5 y 2,0. Se obtiene el pH deseado añadiendo ácidos minerales u orgánicos no oxidantes bajo las condiciones de la reacción. Entre estos ácidos -
30

5 figuran el ácido ftálico, el ácido oxálico, los ácidos sulfónicos tales como el ácido para-tolueno-sulfónico, el ácido sulfúrico, el ácido fosfórico, el ácido clorhídrico. Se agrega - en general un 0,1 % a un 5 % en peso de ácido, respecto al com-
puesto II.

10 Se efectúa la reacción entre 80 y 110°C, preferente-
mente entre 90 y 100°C, a presión atmosférica o bajo presión,
en continuo o en discontinuo. Por regla general, se opera en
medio acuoso, por ejemplo empleando una solución acuosa de for-
maldehído al 35 - 40 %. La duración de la reacción es inferior
o igual a 30 minutos, preferentemente está comprendida entre
0,5 y 15 minutos, en especial entre 0,5 y 5 minutos.

15 Cuando la duración de la reacción excede los 30 mi-
nutos, se forman cantidades crecientes de productos de policon-
densación (condensados mixtos de núcleos de urona con la urea,
ligados por puentes metilénicos). La duración de la reacción
es tanto más corta cuanto más elevada sea la temperatura y -
cuanto más bajo sea el valor pH. Así, la reacción de la urea
con 4 moléculas de formaldehído dura 2 minutos a 90°C y pH=1;
20 y 15 minutos a 90°C y pH=2; dura 25 a 30 minutos a 80°C y -
pH=2,5 y 1/2 hasta 1 minuto a 100-110°C y pH = 0 a 0,5.

25 La reacción se puede efectuar como sigue: Una mezcla
del compuesto II, formaldehído y ácido se lleva a la tempera-
tura de reacción durante el tiempo deseado, al pH deseado. Se
puede calentar primero la mezcla del compuesto II y el formal-
dehído y agregar luego el ácido. En una forma de realización
preferida, se mezcla el formaldehído y el ácido y se calienta
a la temperatura deseada, luego se agrega la urea de fórmula
II. Una vez terminada la reacción, se neutraliza la mezcla con
30 lejía de sosa y se enfría. Se emplea en general la mezcla de

compuestos I tal cual y se mide el rendimiento por ejemplo por espectrografía Raman. El núcleo urónico muestra una banda característica a 810 cm^{-1} . También es posible aislar los compuestos formados, de preferencia concentrando la mezcla por evaporación, diluyendo el residuo por un alcohol tal como el metanol, en presencia de un ácido tal como el ácido clorhídrico, neutralizando, extrayendo con un disolvente apropiado tal como el cloroformo y separando el compuesto I en forma de bis-metoximetilurona por destilación bajo presión reducida.

Los compuestos obtenidos por el procedimiento de la presente invención son agentes de apresto para textiles y productos intermedios para la preparación de agentes de apresto para textiles, en particular para tejidos celulósicos. Dan aprestos inarrugables de buena resistencia hidrolítica. Así, se puede impregnar un tejido con un baño conteniendo 50 hasta 300 g/l de tal producto de apresto (con formaldehído u otro producto de apresto N-hidroximetilado), secar y calentar a 80-160°C obteniendo así un apresto inarrugable. La utilización de estos productos de apresto se describe en la publicación de patente alemana número P 21 63 853 9, solicitadas el 22 de Diciembre de 1971.

En los ejemplos que siguen, las partes y tantos por ciento indicados se refieren al peso.

Ejemplo 1:

a) Reacción: Se calienta a 90°C 1500 partes de formal al 40 % y 5 partes de ácido sulfúrico al 50 %. Se agrega bajo agitación 120 partes de urea en 5 minutos. Se mantiene luego la mezcla a 90°C durante 10 minutos. Se neutraliza la solución con lejía de sosa concentrada y se evapora bajo pre-

sión reducida.

b) Caracterización de los compuestos I por sus dié-
teres metílicos: Se disuelve el residuo en 1000 partes de me-
tanol, se agrega 10 partes de ácido clorhídrico concentrado y
5 se calienta la mezcla a 40-50°C durante tres horas. Luego se
neutraliza la solución con lejía de sosa concentrada, se fil-
tra el cloruro de sodio formado y se destila el metanol bajo
presión reducida. Se extrae el residuo con 500 partes de clo-
roformo. Después de destilar el cloroformo, se obtiene 328 -
10 partes de una mezcla conteniendo un 75 % de bis-metoximetilu-
rona (Punto de ebullición E = 116 a 118°C/0,5 - 1,5 mm), un
20 % de bis-metoximetil-metileno-bis-urona (Punto de ebulli-
ción E = 144 a 159°C/ 1 mm) y un 5 % de bis-metoximetil-bis-
metileno-tris-urona (Punto de ebullición E = 170 a 180°C/0,5
15 mm). El rendimiento, referido a la urea, asciende al 86 %.

Ejemplo 2:

Se agrega 10 partes de ácido para-tolueno-sulfónico
a 900 partes de formol al 40 % y se calienta a 95°C. Luego se
20 agrega 120 partes de urea en el transcurso de cinco minutos a
95°C, bajo agitación. El pH de la mezcla es de 1,3. Se mantie-
ne la mezcla a 95°C durante cinco minutos, se neutraliza con
lejía de sosa al 50 % y se enfría a temperatura ambiente. Se
determina el contenido en compuestos I por espectroscopia Ra-
man y aislamiento de los diéteres metílicos como en el ejem-
25 plo 1. Se obtienen 233 partes de compuestos I de la misma com-
posición que en el ejemplo 1 (rendimiento: 75 %).

Ejemplo 3:

5 Se calienta a 95°C 363 partes de solución acuosa al 70 % de una mezcla de bis-hidroximetilurea, tris-hidroximetilurea y formaldehído libre (relación molecular de urea/formaldehído: 1:4). Se agrega 5 partes de ácido sulfúrico al 50 % y se mantiene a 95°C durante cinco minutos. El valor pH de la mezcla es de 0,7. Se neutraliza luego con lejía de sosa al 50 % y se enfría a temperatura ambiente. Se determina el contenido en compuestos I por espectroscopia Raman y por aislamiento de los diésteres metílicos como en el ejemplo 1. Se obtiene 10 180 partes de compuestos I de la misma composición que en el ejemplo 1 (rendimiento: 65,5 %).

Ejemplo 4:

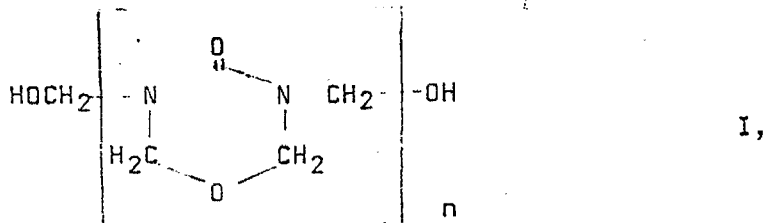
15 Se calienta a 95°C una mezcla de 1500 partes de formal al 40 % y 5 partes de ácido oxálico, y se agrega en el transcurso de cinco minutos 120 partes de bis-hidroximetilurea. Se mantiene la mezcla a 90 - 95°C durante cinco minutos, luego se enfría a temperatura ambiente, se neutraliza con lejía de sosa diluída y se filtra. Se determina el contenido en compuestos I por espectroscopia Raman y aislamiento de los diésteres metílicos como en el ejemplo 1. Se obtiene 205 partes de compuestos I de la misma composición que en el ejemplo 1 (rendimiento: 66 %).

NOTA

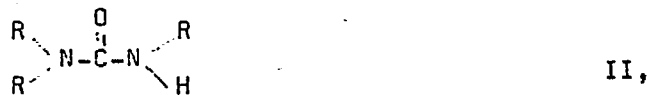
25 Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse 30 constar que las disposiciones anteriormente indicadas son sus

ceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Introducción por 10 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE 4-OXO-TETRAHIDRO - 1,3,5-OXADIAZINAS HIDROXI METILADAS; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la obtención de 4-Oxo-tetrahidro-1,3,5-oxadiazinas hidroximetiladas, de fórmula general



15 en donde n = 1, 2 ó 3, caracterizado porque se hacen reaccionar ureas de fórmula general



20 en donde los radicales R pueden ser idénticos o diferentes y representan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo CH₂OH, con formaldehído, en la relación de como mínimo 4 - x moléculas de formaldehído por molécula de urea, siendo x el número de grupos CH₂OH del compuesto II, a un valor pH igual o inferior a 2,5 y a una temperatura de 80°C a 110°C, durante 30 minutos como máximo.

25 2.- PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE 4-OXO-TETRAHIDRO -1,3,5-OXADIAZINAS HIDROXIMETILADAS.

Esta Memoria consta de 10 hojas escritas a máquina por una sola cara.

- 9 ENE. 1975

Madrid,
 BASF AKTIENGESELLSCHAFT

SECRETARÍA ACORDO Y MODELO
 Firmador: L. Gzela Fernández

