



| | | |
|---------|--|---------|
| (10) ES | (11) NUMERO 444511 | (10) A1 |
| | (22) FECHA DE PRESENTACION 21-1-1.976 | |

P.- 62.133

Pos. A3GW31716 ES

PATENTE DE INVENCION

| | | |
|---|-----------------------|--------------------------------|
| (30) PRIORIDADES: (31) NUMERO P 25 02 412.8 | (32) FECHA 22-1-75 | (33) PAIS Rep. Fed. Alemana |
|---|-----------------------|--------------------------------|

| | | |
|--------------------------|--|--|
| (47) FECHA DE PUBLICIDAD | (51) CLASIFICACION INTERNACIONAL eotc | (62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
|--------------------------|--|--|

| |
|--|
| (64) TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE BIS-N-CLOROAMIDAS". |
|--|

| |
|-----------------------------------|
| (71) SOLICITANTE (ES) AKZO NV. |
|-----------------------------------|

| |
|---|
| DOMICILIO DEL SOLICITANTE Ijssellean 82, Arnhem, Holanda |
|---|

| |
|---|
| (72) INVENTOR (ES) Dr. Hans Georg Zengel y Dr. Manfred Bergfeld. |
|---|

| |
|-------------------|
| (73) TITULAR (ES) |
|-------------------|

| |
|---|
| (74) REPRESENTANTE DON OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ |
|---|

Las bis-N-cloroamidas son valiosos compuestos intermedios, que pueden ser utilizados, entre otras aplicaciones, para la preparación de diureticos, diureas, diaminas y diisocianatos. A partir de la memoria de patente alemana 909.455 y de una publicación de Eckert y otros. en *Reyon + Synthetica + Zellwolle* 29, páginas 43 - 53 (1951), son conocidas hasta ahora, como representantes alifáticos de esta clase de sustancias, sólo las bis-N-cloroamidas de los ácidos adípico, pimélico, subérico y sebácico. Estos compuestos pueden prepararse por los procedimientos allí descritos, con rendimientos de 37 a 95 por ciento. Por el contrario, para la preparación de bis-N-cloroamidas aromáticas no era conocido hasta ahora ningún procedimiento adecuado. Unicamente en la memoria de patente de los Estados Unidos 3.105.048 se describe la preparación de bis-N-cloroamida de ácido isoftálico por cloración de amida de ácido isoftálico. Sin embargo, en el tratamiento posterior de este procedimiento conocido, se obtiene la bis-N-cloroamida de ácido isoftálico con un rendimiento de sólo 3,5 por ciento de la teoría. La bis-N-cloroamida de ácido tereftálico

isómera no se puede obtener prácticamente por este procedimiento.

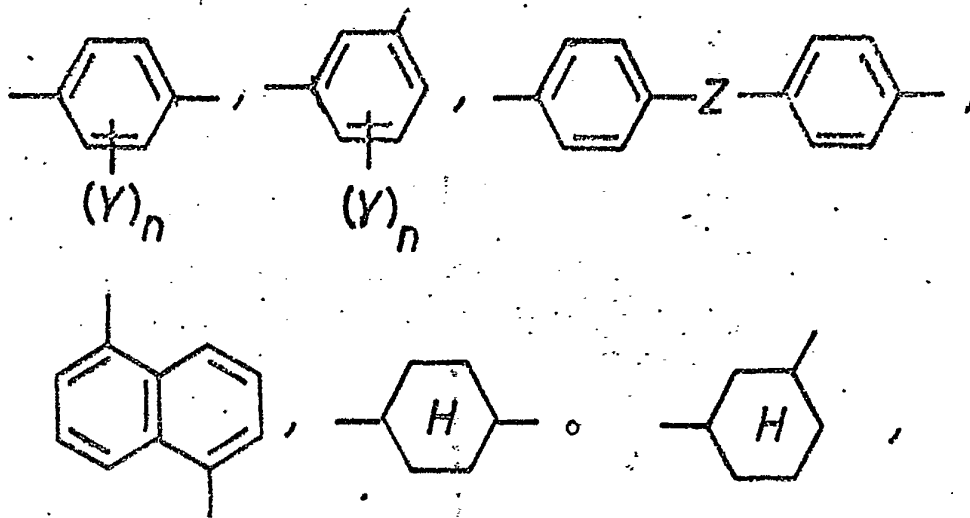
5 Sólo hace poco tiempo se logró sintetizar con elevado rendimiento las bis-N-cloroamidas tanto de ácido tereftálico como también de ácido isoftálico, según un procedimiento descrito en la memoria de patente belga 812.357. Bis-N-cloroamidas cicloalifáticas y otras bis-N-cloroamidas aromáticas no han sido conocidas hasta ahora.

10 A causa de la importancia que corresponde a las bis-N-cloroamidas como productos previos de diisocianatos técnicamente importantes, existía la necesidad de proporcionar otros compuestos de esta clase de sustancias.

15 Objeto de la presente invención son las nuevas bis-N-cloroamidas de la fórmula general $\text{Cl-NH-CO-X-CO-NH-Cl}$, en la que X significa uno de los radicales

20

25



Y significa uno o varios radicales alcoholo inferiores de 1 a 4 átomos de carbono y Z significa un átomo de oxígeno o de azufre, un grupo $-SO_2-$, o un grupo alcoholeno de 1 a 4 átomos de carbono; y n significa un número entero de 1 a 4.

15

En las fórmulas generales, Y representa uno o varios radicales alcoholo inferiores, a saber, en el caso de un radical fenileno con varios sustituyentes, éstos pueden ser iguales o diferentes.

20

Entre los compuestos según la invención se cuentan las bis-N-cloroamidas de los ácidos tereftálico e isoftálico sustituidos con grupos alcoholo, en especial las bis-N-cloroamidas de los ácidos 4-metil-isoftálico y metiltereftálico, además las bis-N-cloroamidas

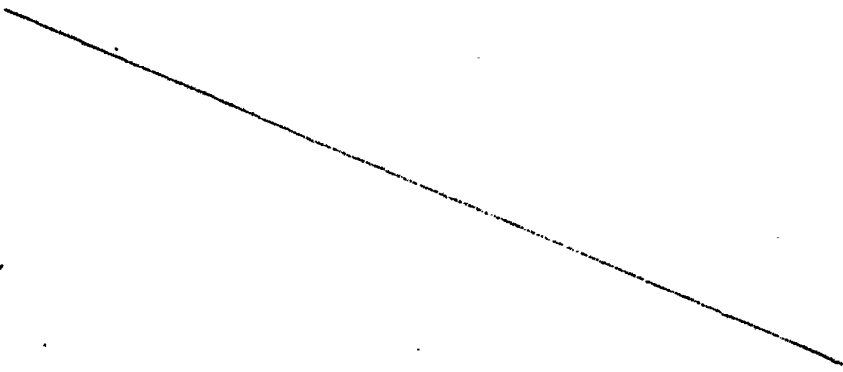
25

de ácido 4,4'-difenileterdicarboxílico, de ácido
4,4'-difeniltioeterdicarboxílico, de ácido 4,4'-difenil-
nilsulfonadicarboxílico, y de los ácidos 4,4'-difenil-
alcoholendicarboxílicos. Ejemplos preferidos de ellos
5 son la bis-N-cloroamida de ácido difenileter-4,4'-di-
carboxílico y la bis-N-cloroamida de ácido etilen-
-1,2-bis-fenil-4,4'-carboxílico.

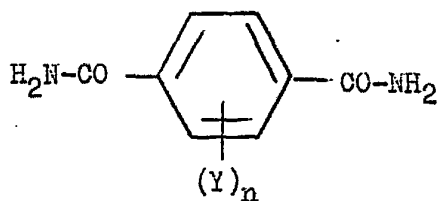
Son además de acuerdo con la invención la
bis-N-cloroamida de ácido naftalen-2,6-dicarboxílico,
10 la bis-N-cloroamida de ácido ciclohexan-1,4-dicarbo-
xílico y la bis-N-cloroamida de ácido ciclohexan-1,3-
-dicarboxílico.

Los compuestos según la invención se obtienen
por cloración de las correspondientes amidas de áci-
15 dos dicarboxílicos. Las condiciones de procedimiento
a emplear para ello son diversas.

La preparación de las bis-N-cloroamidas de
los ácidos tereftálico e isoftálico sustituidos se
realiza, según la invención, clorando una amida de un
20 ácido bencenodicarboxílico de la fórmula general

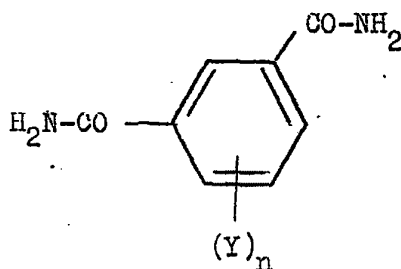


25



ó

5



10

en las que Y y n tienen los significados antes mencionados, en un ácido mineral acuoso, a temperaturas de 0 a 40°C. En el caso de utilización de este modo de procedimiento se obtienen, por ejemplo, la bis-N-
 15 -cloroamida de ácido 4-metilsoftálico y la bis-N-cloroamida de ácido metiltereftálico, con rendimientos excelentes.

También la ciclohexan-1,4-bis-N-cloroamida, la ciclohexan-1,3-bis-N-cloroamida y la bis-N-cloroamida de ácido difenileter-4,4'-dicarboxílico se preparan
 20 ventajosamente por cloración, en un ácido mineral acuoso, a temperaturas de 0 a 40°C, de las correspondientes diamidas, es decir, de las amidas de los ácidos ciclohexan-1,4-dicarboxílico, ciclohexan-1,3-dicarboxílico o difenileter-4,4'-dicarboxílico.
 25

Como ácidos minerales acuosos son adecuados, por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y ácido fosfórico diluidos acuosos. De preferencia se parte en tal caso de una suspensión acuosa neutra de las amidas disolviéndose en la mezcla de reacción el cloruro de hidrógeno formado como subproducto en la cloración, y teniendo lugar la reacción por consiguiente en un medio acuoso y de ácido clorhídrico diluido. De preferencia se parte además de suspensiones acuosas de las amidas en ácido clorhídrico diluido o en ácido sulfúrico diluido.

Algunas de las bis-N-cloroamidas según la invención no son obtenibles por el procedimiento de cloración en un medio de ácido mineral, antes descrito. Esto ocurre, por ejemplo, con la bis-N-cloroamida de ácido etilen-1,2-bis-fenil-4,4'-carboxílico y con la bis-N-cloroamida de ácido naftalen-2,6-dicarboxílico. Estos compuestos tampoco se pueden clorar, por ejemplo, ni bajo elevadas presiones de cloro ni en ácido acético glacial. Se preparan clorando las correspondientes diamidas, es decir las amidas de ácido etilen-1,2-bis-fenil-4,4'-carboxílico o de ácido naftalen-2,6-dicarboxílico, se cloran en una mezcla de ácido acético glacial y un acetato de metal alcalino, de preferencia acetato de sodio, a temperaturas de 10

a 30°C. La cloración de las amidas de ácido transcurre exotérmicamente. El procedimiento según la invención se lleva a cabo a temperaturas de 0 a 40°C. La utilización de temperaturas más elevadas es desventajosa por cuanto, en estas condiciones, se forman por hidrólisis cantidades apreciables de los correspondientes ácidos dicarboxílicos. Por razones económicas, la cloración se lleva a cabo de preferencia a temperaturas de 5 a 25°C, pudiendo ser eliminado el calor de reacción por refrigeración con agua.

El procedimiento según la invención puede ser llevado a cabo tanto a presión normal como también a presión elevada. Ciertamente, con una presión creciente disminuye el tiempo de reacción necesario, pero por razones económicas, el margen preferido de presión está aproximadamente entre 1 y 6 atmósferas absolutas.

Puesto que en el procedimiento según la invención la cloración se realiza en fase heterogénea, hay que procurar un buen mezclado a fondo de la suspensión. La dilución de la mezcla de reacción deberá ser ajustada por lo menos de forma que la misma pueda ser agitada sin dificultades o amasada de otro modo. La dilución preferida de la mezcla de reacción es de aproximadamente 100-200 g de amida por litro de

agua o de ácido mineral acuoso.

5 Manteniendo las condiciones de procedimiento
mencionadas, la cloración está terminada al cabo de
aproximadamente 0,25 a 2 horas. La amida se transfor-
ma en la bis-N-cloroamida de modo prácticamente cuan-
titativo, sin que mientras tanto se produzca una di-
10 solución. La suspensión presente después de termina-
da la cloración, contiene como sustancia sólida única-
mente la N-cloroamida. Los productos pueden ser sepa-
rados de modo sencillísimo por ejemplo por filtración
o por centrifugación. Después del lavado, por ejemplo
con agua fría, y del secado por ejemplo a 50°C en
vacío, se les obtiene con la mayor pureza.

15 Ejemplo 1

53,4 g (0,3 moles) de diamida de ácido-4-me-
til-isoftálico se suspendieron en 1,5 litros de ácido
clornítrico acuoso al 15 por ciento, se enfrió a
10°C y se hizo pasar, con agitación intensa y en un
20 intervalo de 4 horas, una corriente vigorosa de clo-
ro. Después se filtró con succión el producto de reac-
ción blanco, y se lavó con agua hasta neutralidad.
Después del secado se aislaron 60,5 g (= 92,4% de la
teoría) de bis-N-cloroamida de ácido 4-metilisoftáli-
co.

25

Ejemplo 2

De modo análogo al del Ejemplo 1, se cloró diamida de ácido metiltereftálico. 121 g (0,68 moles) de diamida de ácido metiltereftálico se suspendieron en 2,0 litros de ácido clorhídrico acuoso al 15 por ciento, y en el curso de 6 horas a aproximadamente 10°C, se hizo pasar a través de la suspensión una corriente moderada de cloro, con agitación vigorosa. Después de terminada la reacción, la bis-N-cloroamida de ácido metiltereftálico formada se filtró con succión a través de una frita, y se lavó con agua hasta neutralidad. Después del secado quedaron 161,5 g (= 96% de la teoría) de la bis-N-cloroamida de ácido metiltereftálico deseada.

Ejemplo 3

9,33 g de diamida de ácido ciclonexan-1,4-dicarboxílico (55 milimoles) se cloraron en 150 ml de HCl al 15 por ciento, de modo análogo al del Ejemplo 1, a 5°C, en el curso de 1 hora. Después de la filtración con succión, del lavado hasta neutralidad y del secado sobre P₂O₅, quedaron 11,94 g (= 96% de la teoría) de ciclonexan-1,4-bis-N-cloroamida.

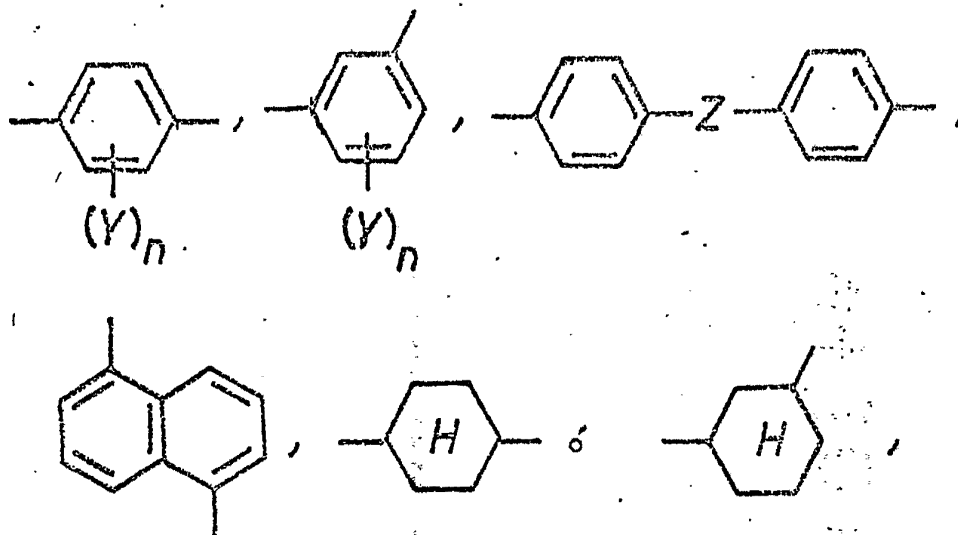
Ejemplo 4

De modo análogo al de los Ejemplos 1 a 3, se cloraron 51,3 g (0,20 moles) de diamida de ácido difenil eter-4,4'-dicarboxílico en 2,5 litros de ácido clorhídrico al 5 por ciento, en el curso de 4 horas, con agitación vigorosa, a 15-20°C. La transformación se realizó de modo análogo al de los Ejemplos 1-3. Se produjeron 63 g (= 100% de la teoría) de bis-N-cloroamida de ácido difenileter-4,4'-dicarboxílico, en forma de polvo blanco.

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Procedimiento para la preparación de bis-N-cloroamidas de la fórmula general Cl-NH-CO-X-CO-NH-Cl, en la que X significa uno de los radicales



Y significa uno o varios radicales alcohilo inferiores de 1 a 4 átomos de carbono, y Z significa un átomo de oxígeno o de azufre, un grupo $-SO_2-$ o un grupo alcohileno de 1 a 4 átomos de carbono, y n significa un número entero de 1 a 4, caracterizado porque se somete a una reacción de cloración diamida de ácido 4-metil-isoftálico, diamida de ácido metiltereftálico, diamida de ácido difenileter-4,4'-dicarboxílico o diamida de ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico en un ácido mineral acuoso a temperaturas des

15

20

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se parte de una suspensión neutra de la diamida.

25 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, ca-

racterizado porque se parte de una suspensión diluída en ácido clorhídrico de la diamida.

4ª.- Procedimiento para la preparación de bis-N-cloroamidas.

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

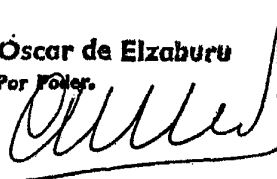
Esta Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

10

Madrid, 04. OCT. 1977

P.A.

Oscar de Elzaburu
Por Poder.



15

20

25

29097

MPB.-