

AGENCIA INTERNACIONAL

= DE =

Propiedad Industrial y Comercial

= DE =

D. RAIMUNDO DE DALMAU DOMINGO

MEMORIA DESCRIPTIVA

de solicitud de una patente de invención.

a nombre de I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft.



MEMORIA DESCRIPTIVA
que se acompaña a la
solicitud de una patente de invención por 20 años en
España

por

»Procedimiento para la obtención de combinaciones amó-
nicas de aminos halogenados aromáticos»,

a favor de

»I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft», con resi-
dencia en Frankfurt A.Main, Gutleutstrasse 31 (Büro Gries-
heim.)

==:==

Hasta ahora no existía ningún procedimiento universalmente aplicable para introducir halógenos en el núcleo de aminos aromáticos terciarios, puesto que en los métodos usuales de la halogenización, probablemente debido a la facilidad de oxidación de los aminos terciarios, se presentan frecuentemente productos secundarios inesperados. De ahí que los métodos hasta ahora empleados se limitaban generalmente a los indirectos, como la alquilización de anilinas de cloro o también la halogenización en medios anhidros, como ácido acético glacial.

Ahora bien, se ha hecho la observación sorprendente que los aminos terciarios aromáticos en una solu-



ción acuosa de sus sales ácido-minerales pueden ser reducidos fácil y llanamente en productos sustitutivos mediante tratamiento con halógenos. Según el procedimiento nuevo presente se deja influir los halógenos sobre soluciones acuosas de las sales ácido-minerales, especialmente de los hidratos clóricos de los aminos terciarios que todavía pueden contener ácido libre, con lo cual se obtendrán, según la cantidad del halógeno empleado, productos mono o disustitutivos. Para la reacción, que se verifica convenientemente con temperatura corriente o moderadamente elevada, se pueden emplear los halógenos como tales o también en statu nascendi, produciéndolos en las soluciones ácidas, por ejemplo mediante adición de cloratos o bromatos.

La admisión de los átomos halógenos se verifica preferentemente en la posición o al grupo dialkylamino, y con menos frecuencia en la posición p. En el caso de hallarse la posición p. ocupada por un sustitutivo, se opera la admisión del halógeno exclusivamente en la posición o.

Ahora se ha venido en conocimiento que de estos cuerpos se pueden obtener combinaciones de amonio, si se juntan en proporción molecular, sea directamente o en un medio de solución apropiado como toluol, benzola, mono clórica o parecidos, con alkylestos de ácido sulfúrico o alkylestres arylsulfácidos. Teniendo en cuenta que por la introducción de los grupos negativos se reduce la basicidad de los aminos terciarios aromáticos y por consiguiente su capacidad de reacción, no se pudo prever un transcurso tan llano de esta reacción. Esta última se lleva a término o mediante la operación de remover durante algún tiempo con temperatura ambiente o mediante calentamiento bajo reflujo

Una ventaja especial del procedimiento presente consiste en el hecho de que las combinaciones de amonio



de ordinario difíciles a aislar, se pueden obtener en él fácilmente como alhylsulfatos o arylsulfácidos en forma sólida.

Las combinaciones de amonio de los aminos halogenados aromáticos obtenidos según el procedimiento presente son especialmente apropiados para fines de alkyllización y además importantes productos intermedios para la fabricación de materias colorantes.

Ejemplo 1:

Se disuelven 135 partes de dimetil-p-toluidin en una mezcla de 130 partes de ácido muriático 20° Bé y 150 partes agua. En esta solución obtenida se introduce, removiendo bien y con una temperatura de unos 15 a 20° una corriente pausada de cloro hasta alcanzar un aumento de peso de 71 partes. La solución descargada mediante filtración de pequeñas cantidades de impurezas se ajusta alcalinicamente con madre de sosa y el aceite separado se aísla en la forma acostumbrada. Así se obtiene el m-cloro-dimetil-p-toluidin ($\text{CH}_3: \text{Cl}: \text{N}(\text{CH}_3)_2 = 1:3:4$ que hierve con 225 a 228° en producto superior.

Ejemplo 2:

Se disuelven 135 partes de dimetil-p-toluidin en 260 partes de ácido muriático de mediana concentración. Después se añaden a la solución con 15 a 20° y gotteando 160 partes de bromo. Se filtra de pequeñas cantidades de impurezas, se hace la solución alcalina y se extrae con éter. Mediante destilación de la solución etérea se obtiene el m-Bromo-dimetil-p-toluidin ($\text{CH}_3; \text{Br}: \text{N}(\text{CH}_3)_2 = 1:3:4$).

Ejemplo 3:

En una solución de 171 partes dimetil-B-naltilamin en 130 partes de ácido muriático y 500 partes de



agua se introduce con temperatura de 20 a 30° un chorro lento de cloro hasta un aumento de peso de 71 partes, aislando el producto de monocloro formado en la forma acostumbrada. Este es un aceite amarillento del punto de ebullición de 185 a 188°/22mm y posee según sus cualidades químicas probablemente la constitución de un 1-cloro-dimetil-B-naftilamin.

Ejemplo 4:

En una solución de 171 partes de dimetil-B-naftilamin en 620 partes de ácido muriático de mediana concentración se introducen goteando con 30 a 40° 160 partes de bromo. El precipitado formado, consistiendo en hojitas amarillentas se filtra después de su enfriamiento, se lava con agua y se deja secar. Después de cristalizar, del alcohol se obtiene un cuerpo nuevo, fundiéndose con 130°, que según sus cualidades químicas posee probablemente la constitución de un 1-bromo-dimetil-2-naftilamin.

Ejemplo 5:

Si se deja en la misma forma, como indicado en ejemplos 1 y 3, influir cloro sobre 121 partes de dimetilanilina, se obtiene en la destilación un aceite claro, hirviendo entre 206 a 239° de un cloro terebintáceo que representa una mezcla de preferentemente o-clorodimetilanilina, junto con o.p-diclorodimetilanilina y dimetilanilina sin alteración. El mismo producto es conseguible, si se opera la clorización en vez de cloro elemental, con clorato de sodio y bajo empleo de ácido muriático sobrante.

Si por otra parte se aumenta la cantidad de cloro hasta alcanzar un aumento de peso de unas 142 partes de cloro, se obtiene un producto conteniendo principalmente o.p-diclorodimetilanilina.

Ejemplo 6:

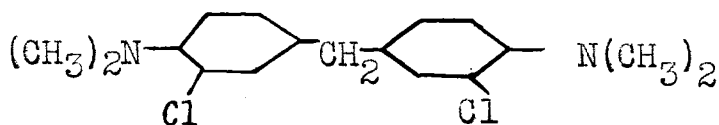
Si a una solución de 121 partes de dimetila-



nilina en 260 partes de ácido muriático con 30 a 35° se añaden goteando 160 partes de bromo y se trabaja el líquido de reacción alcalizado y filtrado de pequeñas cantidades de impurezas en la forma descrita en el ejemplo 4, se obtiene como polvo blanco el p-bromodimetilanilina, que, cristalizado de ácido acético glacial, se funde con 55°.

Ejemplo 7:

Se disuelven 254 partes de tetrametildiamintdifenilmetán en 275 partes de ácido muriático 20° Bé caliente. La solución utilizada con 300 partes de agua se cloriza con 20 a 30°, hasta que el aumento de peso alcance 142 partes. El producto clorizado se separa con madre de natrón como aceite pesado pardusco y puede mediante destilación bajo presión disminuida ser reducido a forma limpia. El punto de ebullición de la combinación pura obtenida como aceite amarillo claro viscoso se halla cerca de 276 a 277°/36 mm. La combinación posee según sus cualidades la fórmula:



Ejemplo 8:

Se disuelven 66 partes de tetrametildiaminodifenilmetán en 130 partes de ácido muriático de mediana concentración y se añaden con unos 30° gota a gota y siempre removiendo fuertemente 80 partes de bromo. La solución se filtra de impurezas, se alcaliza y se extrae con éter. Al evaporarse el éter queda el dibromtetrametildiaminodifenilmetán, que probablemente posee una constitución correspondiente a la combinación diclórica descrita en el ejemplo 7, en forma de aceite pesado.

Ejemplo 9:

Se mezclan 16,9 partes del m-clordimetil-p-toluidin $(\text{CH}_3:\text{Cl}:\text{N}(\text{CH}_3)_2 = 1:3:4)$ con 18,8 partes de p-to-



luolsulfácidometilester y se calientan durante varias horas en una caldera en baño de agua, siempre removiendo. Después de algún tiempo se enfría la fundición en forma de amalgama cristalina. La combinación amónica así formada es fácilmente soluble en agua y puede mediante solución en alcohol y reprecipitación con éter, obtenerse en prismas nicloros del punto de fundición de unos 154°.

Ejemplo 10:

Se mezclan 41 partes del 1-clordimetil-B-naftilamin con 26 partes de sulfato de dimetil. De la solución se precipitan después de algún tiempo cristales nicloros. Mediante calentamiento durante varias horas a 80 hasta 90° se lleva a fin la reacción. Entonces se encuentra la masa enfriada en forma de torta cristalina, que se compone de la combinación amónica casi pura. Mediante solución en alcohol y reprecipitación con éter se obtienen agujas incoloras que se funden con 98° (después de previo ablandamiento).

Ejemplo 11:

Se mezclan 17 partes del producto de clorización, que se obtiene mediante la clorización del dimetil-anilín en solución muriática aguada con 1,5 mol. de cloro y que se compone preferentemente de o-clordimetilanilín, junto con o.p-diclordimetilanilín y poco de dimetil-anilín sin alteración (véase ejemplo 5), con 14,5 partes de sulfato de dimetil. De la solución en un principio clara, se separa después de algún tiempo bajo calentamiento un aceite. Para dar fin a la reacción se deja elevar la temperatura a 115 a 120°, continuando todavía con unos 100°, hasta que una prueba diluida con agua con madre de natrón sobrante queda casi clara. Al enfriarse se entumece el producto de reacción hasta formar una masa amarillenta cristalina, que



se compone de (de) una mezcla de las combinaciones de amonio de o y o.p-diclordimetilanilin y puede ser empleada directamente para alcalizaciones.

Ejemplo 12:

Se disuelven 65 partes del m.m¹-diclortetra metil-p-p¹-diaminodifenilmetán, descrito en el ejemplo 7, en 90 partes de monoclorbenzol. A la solución calentada hasta casi la ebullición se añaden lentamente 51 partes de sulfato dimetil que el líquido se mantiene por el calor de reacción en hervor moderado. Ya durante la operación de admisión se produce la precipitación de cristales. Después se remueve todavía con igual temperatura durante algún tiempo y se filtra la combinación de amonio después de su enfriamiento. El punto de fundición de la combinación lavada con éter y secada se encuentra cerca de 218° (con desarrollo de gases).

Se obtiene un producto análogo si en vez del sulfato de dimetil se emplea la misma cantidad de sulfato de diaetil.

Ejemplo 13:

Se disuelven 206 partes del dibromtetrametildiaminodifenilmetán en 600 partes de monoclorbenzol y se calientan hasta una débil ebullición. A esta solución se añaden lentamente y goteando 128 partes de sulfato de dimetil. Esta nueva combinación de amonio se precipita prontamente como polvo cristalino. Después de enfriado se filtra al cabo de algún tiempo, se lava con éter y se seca

N O T A

Descrito suficientemente el presente invento, lo que se declara como nuevo y de propia invención de mis representados, son las siguientes reivindicaciones:



1ª.- "Procedimiento para la obtención de combinaciones anónicas de aminos halogenados aromáticos".

2ª.- "Procedimiento, según la 1ª reivindicación, caracterizado por el hecho de que se dejan influir sobre aminos terciarios aromáticos en solución utilizada ácidomineral halógenos a temperatura ordinaria, hasta moderadamente elevada y que se ponen los dialkilylamines halogenados así obtenidos y en la forma acostumbrada aislados en reacción con alkilestres de ácidos sulfúrico o alkilestres de aryl sulfácido, con o sin adición de un medio de solución.

Todo según queda expuesto en esta memoria que consta de ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid treinta de Junio de mil novecientos veintisiete

RAIMUNDO DE BALMAU DOMINGO
P. P.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Raimundo de Balmau Domingo', is written over the printed name and initials.