



MEMORIA DESCRIPTIVA que forma parte integrante de la patente de invención que se solicita en España a favor del Sr. Dr. D. Leon Lilienfeld, residente en Viena III (Austria) por: "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE BASES ORGANICAS".

Los trabajos hasta hoy llevados a cabo acerca de la acción del amoniaco sobre la diclorhidrina, en los cuales se ocuparon principalmente Berthelot, Luca y Claus, proporcionaban cuerpos amorfos insolubles en todos los disolventes y, por tanto, inapropiados para reacciones químicas u otras aplicaciones cualesquiera.

En la actitud se ha descubierto que se obtienen productos solubles y técnicamente valiosos, cuando el amoniaco se deja actuar sobre la diclorhidrina o sus homólogos o análogos, a una temperatura inferior a 100° C.

La reacción puede verificarse en presencia o en ausencia de disolventes o diluyentes, tales como alcohol, agua o análogos.

Los productos de este invento son reactivos valiosos para reacciones sintéticas y se dedican también a fines médicos y/o de perfumería.

A continuación se dan algunos ejemplos de este invento, pero debe entenderse que el mismo no se limita a estos detalles.

Las partes son en peso:

Ejemplo 1:

A 1000 partes de α -diclorhidrina, se añaden 1185 partes de solución de amoniaco en alcohol absoluto (preparada por la introducción de 240 partes de amoniaco seco en 1000 partes de alcohol absoluto, a 0° C.) y la mezcla se guarda durante 10 días, agitando intermitentemente, en una vasija bien cerrada,



25 de 16 a 18° C. Después de este tiempo, el líquido madre alcohólico, limpio se separa por filtración de los cristales de cloruro amónico, se lavan estos con alcohol absoluto y el filtrado alcohólico limpio, junto con el alcohol de lavado, se limpia de alcohol y amoniaco, por destilación a presión reducida y de 50 a 25° C.

30 El residuo es un aceite limpio, amarillo, muy viscoso, soluble en agua y alcohol, pero insoluble en éter.

Si se desea, el producto de la reacción puede purificarse por uno de los métodos siguientes:

METODO PRIMERO

35 El producto bruto de la reacción, esto es, el residuo de la destilación del alcohol y amoniaco, se separa de la α -diclorhidrina (si existe), eliminando por destilación la diclorhidrina a presión reducida (15 a 18 mm.) de 70 a 80° C.

Por ser el cuerpo bastante sensible a la acción del calor, 40 la temperatura no debe exceder de 70 a 80° C.

El residuo de la destilación es un jarabe muy espeso, perfectamente limpio y amarillo, cuya consistencia es análoga a la de la miel muy espesa o de la trementina de Venecia.

METODO SEGUNDO

45 La masa bruta de reacción, esto es, el residuo de la destilación del alcohol y amoniaco, se amasa con cantidades de éter repetidamente cambiadas, hasta que, por evaporación, el éter no deja residuo alguno, después de lo cual se seca el producto a presión reducida, a la temperatura ambiente.

50 El producto final es un jarabe amarillo casi limpio que tiene la consistencia de la miel muy espesa o de la trementina de Venecia.

METODO TERCERO

La mezcla de reacción, sin separar del alcohol y amoniaco, se 55 deja caer gota a gota en un gran exceso de éter, en agitación continua. El precipitado lechoso se recoge en forma de una masa pastosa, parte en las superficies de las paredes, y parte en el fondo de la

vasija, en que se lleva a cabo la precipitación. Después de separarlo del líquido madre casi limpio, por decantación de este, se recoge el precipitado y se amasa con cantidades de éter nuevo, hasta que, por evaporación, el éter no deja residuo alguno, después de lo cual se seca el residuo a presión reducida, a la temperatura ambiente. El producto final es una masa amarilla que tiene una consistencia que recuerda la de la trementina de Venecia.



65

METODO CUARTO

Bien el producto de reacción, esto es, el producto que queda como residuo de la destilación del alcohol y amoniaco, o bien el residuo de la destilación de la *d*-diclorhidrina inalterada (ver método primero) se disuelve en una pequeña cantidad de agua, y la solución limpia se enfria a 8° C. y se precipita mientras se agita con una solución de carbonato sódico de 20 por ciento de concentración. El precipitado oleaginoso se deposita en el fondo de la vasija en forma de una capa oleaginoso, espesa y turbia. Después de reposar durante varias horas, el precipitado oleaginoso se separa del líquido madre por decantación de este.

El producto final es soluble en agua, alcohol acuoso y en alcohol metílico y se seca en vacío a la temperatura ambiente.

Ejemplo 2:

El método se aplica como en el ejemplo 1, pero con la diferencia de que en lugar de 1185 partes de la solución alcohólico-amoniaco, se emplean 1702 partes de la misma.

Ejemplo 3:

El procedimiento se aplica como en el ejemplo 1, pero con la diferencia de que en lugar de 1185 partes de la solución alcohólico-amoniaco, se emplean 2040 partes de la misma.

Ejemplo 4:

El procedimiento se aplica como en el ejemplo 1, pero con la diferencia de que en lugar de 1185 partes de la solución alcohólico-amoniaco, se emplean 2720 partes de la misma.



90 Ejemplo 5:

El procedimiento se aplica como en el ejemplo 1, pero con la diferencia de que en lugar de 1185 partes de la solución alcohólico-amoniaca, se emplean 170 partes de la misma.

Ejemplo 6:

95 El procedimiento se aplica como en el ejemplo 1, pero con la diferencia de que en lugar de 1185 partes de la solución alcohólico-amoniaca, se emplean 340 partes de la misma.

Ejemplo 7:

100 El procedimiento se aplica como en el ejemplo 1, pero con la diferencia de que en lugar de 1185 partes de la solución alcohólico-amoniaca, se emplean 680 partes de la misma.

Ejemplo 8:

El procedimiento se aplica como en cualquiera de los ejemplos anteriores pero con la diferencia de que en lugar de 10 días, 105 el tiempo de reacción es de 20 a 40 días.

Los ejemplos anteriores pueden también llevarse a cabo de modo tal que la α -diclorhidrina se disuelva en la cantidad relativa de alcohol y la cantidad relativa de amoniacó se introduzca en la solución alcohólica de diclorhidrina en forma de amoniacó gaseoso 110 seco, preferiblemente con enfriamiento.

Ejemplo 9:

Se sigue el mismo procedimiento que en el ejemplo 1, pero con la diferencia de que la reacción se verifica a 75° C. en un autoclave, siendo de 3 horas el tiempo de la reacción.

115 El producto final tiene el mismo aspecto e iguales propiedades que el producto obtenido en el ejemplo 1.

Ejemplo 10:

El procedimiento se aplica igual que en el ejemplo 1, pero con la diferencia de que la reacción se verifica a 50° C. en un autoclave, siendo de 3 horas la duración de la reacción. 120

El producto final tiene el mismo aspecto e iguales propiedades que el producto obtenido en el ejemplo 1.



Ejemplo 11:

Se aplica igual procedimiento que en el ejemplo 2, pero con
125 la diferencia de que la reacción se verifica a 50° C. en un autoclave,
siendo de tres horas la duración de la reacción.

El producto final tiene el mismo aspecto e iguales propiedades
que el producto obtenido en el ejemplo 2.

La mejora técnica de este procedimiento se deduce claramente
130 del hecho de que, cuando cualquiera de los ejemplos anteriores se
aplica de 100 a 105° C. se obtiene un producto amorfo que es insoluble
o solo muy poco soluble en agua o en el alcohol o substancias
análogas, y por tanto, inútil.

Ejemplo 12:

135 El producto final de cualquiera de los ejemplos 1 a 11, preferiblemente
después de haberlo purificado de acuerdo con cualquiera de los métodos
descritos en el ejemplo 1, se calienta a 100° C. durante 15 a 60 horas.
Durante este tratamiento se transforma en un producto transparente
o traslucido parecido a la resina, que todavía
140 es soluble en agua.

Ejemplo 13:

Se añaden 1000 partes de una solución acuosa-amoniaca de 23
por ciento de concentración, a 1000 partes de α -diclorhidrina con-
tenida en una vasija a presión, después de lo cual se agita la mez-
145 cla sin suministro de calor externo. Por ser exotérmica la reacción,
la temperatura aumenta dentro de un corto tiempo hasta 60 a 70° C.
y después de 1 a 2 horas llega a ser de 110 a 120° C. Después de un
corto tiempo, la reacción violenta se calma; la masa de reacción
es un fluido limpio, amarillo que se deja enfriar espontáneamente. Du-
150 rante la fase de enfriamiento se separan cristales de NH_4Cl que se
depositan en el fondo de la vasija. El líquido madre se separa de los
cristales por filtración, y se evapora a 30 o 40° C. a una presión de
15 a 18 mm. El residuo muy viscoso, con cristales diseminados en su
masa, se seca en vacío, de 30 a 40° C., hasta que esté exento de agua.
155 El residuo pastoso se amasa con alcohol repetidamente renovado hasta



que una pequeña cantidad de este no deje residuo por evaporación.

Se mezclan las soluciones alcohólicas y se filtran hasta que estén limpias, separándolas del alcohol a presión reducida y de 30 a 40° C.

160 El residuo seco es una masa muy viscosa de color amarillo obscuro soluble en agua y alcohol.

El ejemplo 13 puede también llevarse a cabo de modo tal que la diclorhidrina se disuelva en agua y en amoniaco se introduzca en la solución acuosa de diclorhidrina, en forma de amoniaco gaseoso seco.

Los ejemplos anteriores pueden también llevarse a cabo de modo tal que en lugar de emplear una solución alcohólica o acuosa de amoniaco, se introduzca amoniaco gaseoso seco directamente en la α -diclorhidrina refrigerada exteriormente por medio de agua en-
170 friada con hielo. Claro está, que no es necesario evaporación alguna del alcohol o del agua, de modo que, después de terminar la reacción y después de eliminar del producto, por filtración, los cristales de NH_4Cl , el filtrado debe considerarse como comprendiendo el producto bruto de la reacción, que, si se desea, puede
175 purificarse por cualquiera de los métodos descritos en el ejemplo 1.

Cuando se aplica este procedimiento de acuerdo con esta modificación, el amoniaco gaseoso puede introducirse en diclorhidrina o en un homólogo o un análogo de la misma, bien de tal modo que la cantidad calculada de amoniaco se introduzca por completo y en una
180 sola operación, o bien por partes y en varias operaciones. Estas dos variantes, se aclaran en los dos ejemplos siguientes:

Ejemplo 14:

Se enfrían a -10° C. 1000 partes de α -diclorhidrina, después de lo cual se introduce amoniaco gaseoso seco hasta que la ma-
185 sa de reacción pese 1230 partes. Después se deja reposar la masa de reacción a 16° C. durante 3 a 5 días. Durante este tiempo se forma una cantidad considerable de cristales que, según el análisis son probablemente, de cloruro amónico.

Después de los 3 a 5 días citados, el producto de reacción se



190 separa de los cristales por filtración y luego se conserva a presión reducida y a la temperatura ambiente, con objeto de eliminar los últimos vestigios de amoniaco.

El producto final es un aceite viscoso, limpio, soluble en agua y alcohol. Permaneciendo a la temperatura ambiente durante un
195 tiempo mayor, tiene tendencia a ponerse turbio o también a separar cristales que, probablemente, son de cloruro amónico.

Puede purificarse, por ejemplo, por cualquiera de los métodos descritos en el ejemplo 1.

Ejemplo 15:

200 Se enfrían a 0° C. 1000 partes de α -diclorhidrina, después de lo cual se introduce amoniaco gaseoso seco hasta que la masa de reacción pese de 1080 a 1085 partes.

La masa de reacción se deja reposar a la temperatura ambiente unas 20 a 24 horas, durante cuyo tiempo permanece abierta una de
205 las llaves de que la vasija está provista.

Después de este tiempo, la masa de reacción se enfría nuevamente a 0° C. y se introduce amoniaco gaseoso hasta que la masa de reacción pese de 1170 a 1180 partes, después de lo cual se deja reposar la vasija en el refrigerador durante la noche, con una de las
210 llaves abiertas. Durante este tiempo, la cantidad de cristales de cloruro amónico separados experimenta un aumento sensible. Dado que parte del amoniaco introducido se desprende durante el reposo en hielo, después de este tiempo el peso total de la masa de reacción es de 1140 a 1145 partes.

215 Este procedimiento se repite luego otras cuatro veces, siendo los siguientes los pesos de la masa de reacción:

Tercer día: Peso de la masa inmediatamente después de la introducción del amoniaco gaseoso: 1180 a 1190 partes.

Peso de la masa de reacción después de reposar una noche en
220 hielo: 1150 a 1160 partes.



Cuarto día: Peso de la masa inmediatamente después de la introducción del amoniaco gaseoso: 1190 a 1195 partes.

Peso de la masa de reacción después de reposar una noche en hielo: 1190 a 1195 partes (sin disminución).

225 Quinto día:

Peso de la masa de reacción inmediatamente después de introducir el amoniaco gaseoso: 1195 a 1200 partes.

Peso de la masa de reacción después de reposar una noche en hielo: 1190 a 1195 partes (ligera disminución).

230 Sexto día: Peso de la masa de reacción inmediatamente después de introducir el amoniaco gaseoso: 1210 a 1220 partes.

Después se separa el amoniaco en exceso, de la masa de reacción, haciendo circular a su través una corriente de aire durante 4 horas; el peso final es de 1175 a 1180 partes.

235 Luego se separan por filtración, todos los cristales de producto de la reacción y después se conserva a presión reducida para eliminar los últimos vestigios de amoniaco.

El producto final es un aceite viscoso y limpio, soluble en agua y alcohol. Conservado a la temperatura ambiente por un tiempo más prolongado, tiene la tendencia de hacerse turbio o también se separan cristales que, probablemente, son de cloruro amónico.

Puede purificarse, por ejemplo, por cualquiera de los métodos descritos en el ejemplo 1.

245 Ejemplo 16:

El procedimiento se aplica de igual modo que en el ejemplo 1, pero con la diferencia de que en lugar de 1185 partes de la solución concentrada alcohólico-amoniaca, se emplean 7400 partes de una solución de amoniaco en alcohol absoluto al 4 por ciento de concentración.

250 En los ejemplos anteriores, puede usarse la β -diclorhidrina, en substitución de la α -diclorhidrina.



En los ejemplos anteriores, cuando se desee o convenga, en lugar de los derivados clorados pueden usarse las cantidades equivalentes de derivados bromados o iodados.

En lugar de los derivados halógenos empleados en los ejemplos anteriores, pueden usarse proporciones equimoleculares de homólogos o análogos de aquellos, por ejemplo, butenil-diclorhidrina, 1:3-dicloro-2-metil-propanol/2/, alcohol dibromohexílico, eritrita-diclorhidrina, manita-diclorhidrina.

REIVINDICACIONES.

1.- Procedimiento para la fabricación de compuestos orgánicos que contengan nitrógeno, en el que se hace actuar el amoniaco sobre una diclorhidrina o un homólogo o análogo de esta, a una temperatura inferior a 100° C.

2.- Procedimiento para la fabricación de compuestos orgánicos, según lo reivindicado en el punto 1, en el que el amoniaco se hace actuar sobre la diclorhidrina en presencia de un diluyente apropiado, por ejemplo, alcohol.

3.- Procedimiento para la fabricación de compuestos orgánicos que contengan nitrógeno, en el que se hace reaccionar una solución alcohólica de amoniaco con una diclorhidrina o un homólogo o análogo, a una temperatura inferior a 100° C.

4.- Procedimiento para la fabricación de compuestos orgánicos que contengan nitrógeno, en el que se hace reaccionar una solución acuosa de amoniaco con una diclorhidrina o un homólogo o análogo de esta, a una temperatura inferior a 100° C.

5.- Procedimiento para la fabricación de compuestos orgánicos que contengan nitrógeno, en el que se hace reaccionar amoniaco gaseoso con una diclorhidrina o un homólogo o análogo de esta, a una temperatura inferior a 100° C.

6.- Procedimiento para la fabricación de compuestos orgánicos que contengan nitrógeno, en el que se hace reaccionar amoniaco con una diclorhidrina o un homólogo o análogo de esta, a una tempe-

285 raturá superior a 100° C. en presencia de agua.



7.- Procedimiento para la fabricación de compuestos orgánicos que contengan nitrógeno, substancialmente tal como se ha descrito con referencia a cualquiera de los ejemplos mencionados.

290 8.- Procedimiento para la fabricación de compuestos orgánicos que contengan nitrógeno, que pueden prepararse por la fabricación determinada en cualquiera de los puntos anteriores, siempre que se obtengan por estos métodos o por cualquier procedimiento que sea evidente y químicamente equivalente a esta fabricación.

Nota: La presente patente debe recaer sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE BASES ORGANICAS", tal como aparece descrito en la presente memoria.

Con arreglo a lo preceptuado en la vigente Ley de la Propiedad Industrial y Comercial, se solicita el derecho de prioridad de la patente inglesa nº 19350-31 del 4 de Julio de 1931.

Consta á esta memoria de diez hojas foliadas y escritas por una sola cara.

Madrid, a 29 Septiembre 1932

Dr. Leon Lilienfeld

Juan José Ramiro
88 Calle de Alcalá