



P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

a favor de la razón social suiza "SOCIEDAD PARA LA INDUSTRIA QUÍMICA EN BASILEA", domiciliada en Basilea (Suiza), por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE BASES DE AMINA AROMÁTICA".

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Es conocido que mediante combinación de 1 mol de formaldehído anhídrido de anilina con 2 mol clorhidrato de anilina y 5 mol anilina, a temperaturas inferiores a 20^o, se llega a obtener anilina amidobencílica-p.

5. El producto obtenido queda integrado, según esto, a base de 0,5 mol aldehído por 1 mol de amina. Ha resultado ahora que, restringiendo el excedente de anilina y el contingente de ácido, y/o elevando la temperatura, cabe regular la reacción de modo que vayan formándose bases

10. de amina de mayor contingente molecular, manifiestamen-



te debido a acumulación de más moléculas de la base Schiff en torno a la anilina amidobencílica, de formación intermedia. Es posible que paralelamente se originen también combinaciones defenilmetánicas. Será conveniente iniciar la reacción con cantidades más o menos equimoleculares, de base Schiff, y de amina primaria, y obtener mediante aditamento de contingentes ulteriores de la base de metileno la debida proporción entre el aldehído y la amina. Como ácidos catalizantes sirven lo mismo los orgánicos que los minerales; del ácido clorhídrico bastan por ejemplo unos pocos porcientos, mientras que el ácido acético puede sin perjuicio sobrepasar la proporción equimolecular con relación a la amina. Una parte de la amina primaria invertida permanece casi siempre intacta, y puede fácilmente quedar eliminada por vapor de agua, una vez neutralizada la mezcla de reacción. Si para la condensación de formaldehído anhidro de anilina con poca anilina y ácido se eleva la temperatura por encima de 120⁰, se forman resinas del tipo de los cuerpos descritos en la memoria de la patente alemana número 335.984, cuyas resinas no son aquí objeto de reivindicación.

Productos similares a los obtenidos a base de formaldehído anhidro de anilina íntegramente formado, se obtiene al agregar, a temperatura adecuada, lentamente, formaldehído a una amina primaria, en solución con unos pocos porcientos de ácido clorhídrico, de modo que la base Schiff en primer término formada queda sucesivamente convertida en base binuclearia y más adelante en base plurinuclearia, supuesto que el total del



aldehído no alcance un equivalente de la amina. Es conveniente emplear aldehído en una proporción aproximada de $\frac{3}{4}$ mol. La temperatura no deberá por lo general sobrepasar los 100° ; de ser algo prolongada la duración reactiva, cabe arreglarse con temperaturas bastante más bajas.

La reacción que transcurre exotérmicamente activa deberá disponerse del modo más conveniente dentro de un solvente. Han resultado particularmente adecuados solventes orgánicos, como por ejemplo el alcohol; pero bajo determinadas condiciones puede también operarse con una solución acuosa.

Es un hecho comprobado que si ejercen acción cantidades moleculares de formaldehído sobre el clorhidrato de anilina en solución acuosa, se originan resinas fusibles, solubles en bastantes solventes de ebullición a punto algo elevado, mas no en alcohol o en benzol. Esta condensación ya tiene lugar a temperaturas bajas, y sólo requiere unos pocos minutos, a $40-50^{\circ}$. Si en las mismas condiciones se somete a reacción menos de 1 mol de aldehído, queda una parte de la anilina sin modificarse, y se obtiene, en cantidad proporcionalmente más reducida, la misma resina fusible que con cantidades moleculares. Siendo esto así, se encontró que la anilina excedente va condensándose hasta no dejar sino vestigios, y que se originan bases nuevas desde grasosas a sólidas, que no se diferencian de las obtenidas de formaldehído anhidro de anilina, al calentar la solución de condensación a $70-80^{\circ}$, o al dejarla por largo tiempo abandonada a sí misma, o, por último, al llevar



a cabo la reacción desde un buen principio, a temperatura más elevada. Finalmente se obtiene también el mismo resultado al ser condensadas cantidades equimoleculares de aldehído y de amina, y tratadas luego con 0,1 a 0,4 mol de sal de anilina.

75. Las bases nuevas resultan espesas hasta sólidas, estando frías, y oleicas hasta viscosas, estando calientes, dentro de los solventes usuales, principalmente en mezcla de alcohol con benzol, casi siempre de fácil solubilidad, así como también en ácidos diluídos.

80. Cuanto más se aproxima el contenido de aldehído a la proporción molecular 1:1 de aldehído:amina, tanto más pronunciado resulta el carácter resinoso de los aceites.

85. Las bases nuevas son susceptibles de aplicación múltiple en la técnica: así, por ejemplo, como complemento de ácidos desincrustantes, en la industria del caucho y como materia primaria para la obtención de resinas sintéticas, etc.

90. En lugar de anilina y de bases Schiff, resultantes de anilina, pueden emplearse, claro está, también homólogas de las mismas, como por ejemplo toluidina-o ó -m, naftalina-a, formaldehído anhidro-o ó toluidina-m, etc.

95. Ejemplo 1

En 1023 partes de anilina (11 mol) se invierten a 60°, rápidamente, 410 partes de formaldehído al 40% (5 mol). Sube la temperatura de la mezcla a 70°, el agua reactiva se separa y queda eliminada en el embudo sepa-



100. rador. El formaldehido anhidro de anilina ya formado queda disuelto y no se decanta sino después de un reposo algo prolongado; de ahí la conveniencia de ir elaborando la solución enseguida. Se agregan ahora, agitando enérgicamente, 50 partes de ácido clorhídrico concentrado,
105. después de lo cual se produce inmediatamente una considerable elevación de temperatura, que conviene ser mantenida estacionaria a 70°, mediante activa refrigeración. Al cabo de una hora se neutraliza el ácido por medio de 500 partes de solución de sosa normal, expulsando con vapor de agua la anilina sobrante. Queda como
110. remanente un aceite espeso, que al enfriarse se solidifica sin cristalizar. La proporción molecular del metileno con relación a la anilina es la de 0,63:1.

- Si en este ejemplo, antes de invertir el ácido clorhídrico, se diluye el conjunto con 500 partes de alcohol, resulta mucho más fácil regular la temperatura.
- 115.

Ejemplo 2

- 160 partes de toluidina-o ($1\frac{1}{2}$ mol) se disuelven en 80 partes de éter acético, invirtiendo en frío 160 partes de formaldehido anhidro de anilina ($1\frac{1}{2}$ mol) previamente triturado, con 40 partes de alcohol, para que resulte más fácilmente impregnable. La solución queda acelerada mediante adición de 50 partes de éter acético. Se deja en maceración durante la noche, neutralizando
120. el ácido acético con sosa, y destilando la toluidina excedente en corriente de vapor. El residuo es una masa espesa, algo morena, que se vuelve flúida al calor, siendo fácilmente soluble al alcohol-benzol y conte-
- 125.



niendo 0,78 mol metileno por 1 mol base.

130.

Ejemplo 3

279 partes de anilina (3 mol) y 10 partes de ácido clorhídrico concentrado se calientan a 40°, agregándose 164 partes de formaldehído al 40% (2 mol) mas no demasiado aprisa, agitando vivamente. La temperatura

135.

sube a 70° y se la mantiene allí estacionaria durante una hora. Se neutraliza con sosa, expulsando la anilina excedente. Queda como remanente un aceite espeso, que al enfriarse se solidifica, y que contiene 0,85 mol metileno por 1 mol anilina. Se comporta como el producto

140.

del ejemplo 1.

Ejemplo 4

650 partes de clorhidrato de anilina (5 mol) se disuelven en 2000 partes de agua, agregando, a 40°, rápidamente, 328 partes de formaldehído al 40% (4 mol).

145.

La temperatura se eleva a unos 60°. Entonces se calienta la mezcla a 80°, manteniendo esta temperatura durante una hora más o menos, neutralizando luego el ácido con sosa y destilando a vapor de agua. Este tratamiento no es del todo preciso, atendido que tan sólo quedan

150.

unas cantidades en extremo reducidas de anilina en estado no modificado. Queda un remanente que es oleico al calor y resinoso al frío, y que se diferencia apenas, en cuanto a solubilidad, aspecto y reacciones, de los productos descritos en los ejemplos 1 y 3. La propor-

155.

ción entre el metileno y la anilina es la de 0,82:1.



Ejemplo 5

260 partes de clorhidrato de anilina (2 mol) se disuelven en 800 partes de agua, mezclándose a 40° con 110 partes de formaldehído al 40% (1,34 mol). Después de tenerlo en reposo durante tres días, se separa el líquido de un precipitado exiguo, tratando la solución según el ejemplo 4. El producto obtenido es más blando y de más fácil solubilidad que el obtenido según el ejemplo 4, teniendo un contenido de metileno de 0,6 mol por 1 mol de anilina.

Ejemplo 6

260 partes de clorhidrato de anilina se disuelven en 1500 partes de agua, agregando, a 35°, 164 partes (2 mol) de formaldehído al 40%. La temperatura se eleva a 50°. Al cabo de un cuarto de hora se agrega una solución acuosa de 78 partes (0,6 mol) de clorhidrato de anilina, calentando la solución durante tres horas al baño maría, después de lo cual se la sigue tratando según los ejemplos 4 y 5. Obtiénese una resina enteramente semejante a los productos arriba descritos.

Ejemplo 7

143 partes de naftilamina-a (1 mol) se agitan batiéndolas con 1 mol de ácido clorhídrico concentrado, suspendiéndolo en 500 partes de alcohol. Entonces se agregan 140 partes de formaldehído anhidro de anilina (1,3 mol), calentando durante bastante tiempo el compuesto. Una vez neutralizado el ácido con sosa y eliminado el alcohol por destilación, queda como remanente



185. la base nueva en forma de una resina quebradiza que funde a baja temperatura.

N O T A

190. Se hace constar que este invento se refiere a la patente suiza número 89.178, depositada en 3 de febrero de 1932, acogándose a los beneficios de la prioridad que concede el vigente Convenio internacional para la Protección de la Propiedad Industrial.

La presente invención comprende las reivindicaciones siguientes:-

195. 1. Procedimiento para la elaboración de bases de amina aromática de varios núcleos, cuyos remanentes se hallan directa o indirectamente de tal modo trabados por medio de grupos de metileno, que la proporción molecular de los grupos de metileno en relación con los remanentes de amina aromática se halla por encima de $\frac{1}{2}$:1 y por debajo de 1:1, bases integradas por aminas aromáticas primarias, de posición parabásica inocupada y combinaciones integradas por grupos activos de metileno, tales como formaldehído, formaldehído anhidro de anilina, alcohol aminobencílico-p-anhidro, tetraminato de hexametileno, metilal, etc., caracterizado por el hecho de ejercer acción la combinación de metileno, con
200. o sin empleo de solventes, sobre las aminas en presencia de ácidos, y evitando un considerable excedente de aminas a temperaturas inferiores a 120°.
205.



210. 2. Procedimiento para la obtención de bases de amina aromática.

La presente memoria consta de ocho hojas foliadas, escritas por una sola cara.

Barcelona, a 25 de enero de 1933.

JAIME ISENER

P. P.

A handwritten signature in cursive script, appearing to read "Jaime Isern", written over a horizontal line.