



P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

1 4 7 3 5 2

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE BENCILAMINAS SOLUBLES EN AGUA, POLIATOMICAS, α -SUBSTITUIDAS Y DE SUS DERIVADOS", a favor de la razón social suiza J. R. GEIGY A.-G., domiciliada en Basilea, Suiza.

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha descubierto que las bencilaminas solubles en agua poliatómicas α -substituídas están formando, gracias a sus propiedades interesantes, una clase de compuestos nuevos de gran valor industrial. Se producen según los métodos conocidos en la preparación de derivados de aminas solubles en agua a base de bencilaminas poliatómicas α -substituídas. Así, por ejemplo, se pueden preparar con ácidos, sales por alquilación parcial o completa combinada con aralquilación, o por esta última solamente, compuestos, que siempre que no sean cuaternarios, se pueden hacer solubles en agua con la ayuda de ácidos formando sales.

Por bencilaminas α -substituídas se entienden, de un modo general, las aminas que se obtienen de las arilalquilquetonas según el procedimiento de Leukhart por medio de formiato de amonia, o bien de las mismas quetonas por reduc-



ción catalítica en presencia de amoníaco. Las aril-alquil-
quetonas conteniendo un resto de hidrocarburos de un míni-
mum de 8 C-átomos, son particularmente valiosos. Como ejem-
plos pueden citarse los quetonos obtenidos de benzol y acei-
te de grasa de semillas de palma, de toluol y ácido palmíti-
co, de dodequilbenzol y ácido acético, de difenilétér y
20. ácido caprínico, de naftalina y ácido de grasa de semillas
de palma, de anisol y ácido nafténico, de o-diclorobenzol
y aceite de grasa de semillas de palma, etc.

25. Por la alquilización con los medios alquilizantes
usuales, como son el cloruro de metil, el sulfato de dime-
til, el sulfato de dietil, el cloruro alílico, etc., las
aminas nuevas primarias pueden ser transformadas en compues-
tos secundarios, terciarios y aun cuaternarios. Los secunda-

30. rios y terciarios pueden transformarse también, con varios
medios de alquilización o aralquilización en aminas alqui-
lizadas o aralquilizadas, mezcladas terciarias o cuaterna-
rias; a ello se prestan preferentemente los halogénidos al-
quílicos, los sulfatos alquílicos, los ésteres de ácido

35. sulfónico, los oxihalógenos alquílicos, los halógenos carbo-
ácidos, sus ésteres o amidas, los quetonos halógenos, los
alquilnitrilos halógenos, los alquilrodanidos halógenos,
los halogénidos bencílicos, los halogénidos halogeno-bencí-
licos, los halogénidos halogeno-oxi-bencílicos, etc., sien-

40. do necesario que todos estos compuestos contengan halógeno
capaz de reaccionar.

Las bases secundarias y terciarias obtenidas de
esta manera, forman con ácido, sales solubles en agua como
son: hidrato de cloruro, sulfatos, oxalatos, acetatos, lac-
tatos, etc. Los compuestos cuaternarios son también solubles
45.



en agua. Parte de estos productos nuevos están dotados de excelentes propiedades de dispersión y humedecimiento, de modo que pueden utilizarse ventajosamente en la industria textil, y en otras industrias, necesitando auxiliares de esta clase. Entre los nuevos compuestos, los hay que además poseen otras propiedades ventajosas; así, vb. gr., algunos producen, con colorantes poseyendo grupos ácidos, precipitados insolubles, de modo que pueden utilizarse para la preparación de los baños de tintorería. Varios otros entre estos productos son eficaces contra las plagas, vb. gr. la polilla, como desinfectantes y, por otra parte, para la preparación de materiales de ablandamiento.

Ejemplo 1.

100 partes de laurofenón, obtenidos de ácido de grasa de semillas de palma destilado fracción Kp₁₄ 170 - 220° y benzol, se mezclan con 70 partes de formiato de amonia, obtenido por la neutralización de 830 partes de ácido fórmico del 85% con 1080 partes de amoniaco del 25%, y evaporación a unas 900 a 950 partes, y se calientan dentro de 3 a 4 horas a 180-185°, manteniéndose después esta temperatura durante 5 a 6 horas. El compuesto formílico de la α -laurilbencilamina se saponifica, la amina libre se expulsa con éter y se destila Kp₁₄ a 185-240°. La amina constituye un aceite claro, soluble en ácido clorhídrico diluido, de fuerte olor a base.

a) 1/2 mol. de α -laurilbencilamina se disuelve en 800 partes de volumen de cloruro de benzol seco y se introducen 120 partes de sosa seca. a 100°, se añaden despacio, a gotas, 130 partes de sulfato de dimetilo y se agita a esta temperatura durante la noche. Se elimina por filtra-



ción el sulfato de sosa separado y se agregan al producto de la filtración que contiene la α -lauril-bencildimetilamina 65 partes más de sulfato de dimetilo, también a gotas. Después de haber calentado durante varias horas a 100° , se elimina el cloruro de benzol por destilación al vapor de agua y se evapora la solución clara del compuesto cuaternario de amonia. Queda una pasta tenaz de color claro fácilmente soluble en agua y muy espumosa.

85. b) 0'5 mol. de α -lauril-bencildimetilamina obtenida según el párrafo a) se unen en 500 partes de volumen de cloruro de benzol a 0'6 mol. de glicerina- α -clorhidrina y se agita durante 12 horas a $100-110^{\circ}$. Por destilación al vapor de agua se elimina el cloruro de benzol y se obtiene por evaporación del producto claro y acuoso de la filtración, el compuesto de amonia. Este forma un aceite espeso de color amarillo claro fuertemente espumante en solución acuosa.

95. c) 0'2 mol. de α -lauril-bencildimetilamina se mezclan en una retorta redonda pequeña, con exactamente 0'2 mol. de bromuro de alilo. Se produce un fuerte calentamiento espontáneo y a 70° se hace la transformación. El compuesto de amonia obtenido da una solución clara en agua.

Ejemplo 2.

100. Haciéndose reaccionar cloruro de ácido de grasa de semillas de palma sobre cloruro de benzol, se obtiene, según el ejemplo 1, el correspondiente 4-cloruro de laurofenol. 134 partes de este material, disueltas en 1000 partes de volumen de alcohol, se calientan con 120 partes de dimetilamina en un autoclave durante 20 horas a 210° . Después de la evaporación del alcohol queda el 4-dimetilamino-

105.



laurofenón en forma de una pasta de color marrón que se transforma con formiato de amonia en 4-dimetilamina- α -lauril-bencilamina.

110. 68 partes de 4-dimetilamino- α -lauril-bencilamina se disuelven en 300 partes de volumen de cloruro de benzol, se añaden lentamente 60 partes de sulfato dimetilo y se calienta durante 4 horas a 90°. Para expulsar el cloruro de benzol se trata la mezcla de la reacción con vapor de agua. Finalmente, se obtiene una solución clara acuosa que, después de la evaporación, produce el compuesto de amonia.
- 115.

Ejemplo 3.

- 1 mol. de estearofenón se disuelve en amoniaco alcohólico (excedente triple) y se hidrata catalíticamente en un vaso autoclave a 110 atmósferas y 80-90°. Después de la eliminación del catalizador por filtración y la evaporación del alcohol se destila la α -estearil-bencilamina cruda en el vacío $Kp_{0,6}$ 210-212°.
- 120.

- Se disuelve en 800 partes de volumen de cloruro de benzol seco, 1/2 mol. de α -estearil-bencilamina, se añaden 60 partes de sosa sólida y a 90-100°, lentamente y a gotas, 65 partes de sulfato dimetilo. Al cabo de 12 horas, se mezcla con el mismo volumen de agua y se elimina el cloruro de benzol por destilación al vapor de agua. Por la eliminación del residuo con éter seguida de la destilación en el vacío, se obtiene la α -estearil-bencildimetilamina pura: $Kp_{0,5}$ 223°.
- 125.
- 130.

- Calentándose durante 12 horas cantidades moleculares de α -estearil-bencildimetilamina y éster de ácido cloracético se obtiene un compuesto de amonia claro, soluble en agua.
- 135.



Ejemplo 4.

200 partes de 4-metoxi-laurofenón, obtenido de ácido de grasa, de semillas de palma, fracción Kp₁₄ 170-220°, y anisol, se transforman, como en el ejemplo 1, con 130 partes de formiato de amonia por calentamiento durante 10 horas a 180-185° en el compuesto de formil de la 4-metoxi-lauril-bencilamina. La amina libre puede obtenerse por saponificación con sosa cáustica líquida alcohólica; Kp_{1,5} 200-250°.

145. Se disuelve 1/2 mol. de 4-metoxi- α -lauril-bencilamina en 700 partes de volumen de cloruro de benzol seco, se añaden 60 partes de sosa sólida y, a gotas, 65 partes de sulfato dimetilo. Después de haberse agitado durante 12 horas a 100°, se elimina el cloruro de benzol por destilación en vapor de agua y se separa el residuo por medio de éter. La 4-metoxi- α -lauril-bencil-dimetilamina destila a 1'0 mm. y 210-245°.

155. Calentándose cantidades moleculares de 4-metoxi- α -lauril-bencil-dimetilamina y 3'4-cloruro de diclorobencil durante 15 horas a 160-170°, se obtiene una resina clara transparente que da una solución clara en agua.

Ejemplo 5.

200 partes de laurofenón se hacen hervir en 200 partes de chapa de cinc amalgamada y 400 partes de volumen de ácido clorhídrico, preparado con 1 parte de ácido concentrado y 2 partes de agua, en un condensador refrigerante. Al cabo de cada hora se añaden cada vez otras 50 partes de volumen de ácido clorhídrico. Se deja enfriar un poco y se separa en un embudo de separación el aceite claro de la capa acuosa y se lava con agua caliente.



El laurilbenzol bien secado en el vacío se disuelve en 500 partes de volumen de sulfuro de carbono, se le agregan 120 partes de cloruro de aluminio y, lentamente a gotas, 100 partes de volumen de anhídrido de ácido acético.

170. Se hace hervir durante 10 horas en un condensador refrigerante hasta que haya terminado el desarrollo de ácido clorhídrico. Después se vierte sobre hielo, y el hidróxido de aluminio que puede haberse separado se disuelve, y el total se destila al vapor. El 4-lauril-acetofenón eliminado del residuo por medio de éter, tiene un K_p 0,5 180-270° y es un aceite claro que se solidifica lentamente.

175. 180 partes de 4-lauril-acetofenón se calientan lentamente a 185° con 180 partes de formiato de amonía y se deja reposar durante la noche. Después de la saponificación del compuesto de formil formado se obtiene la α -metil-4-lauril-bencilamina en forma de aceite claro. 0,5 mol. de α -metil-4-lauril-bencilamina se disuelven en 700 partes de volumen de cloruro de benzol seco, se añaden 60 partes de sosa sólida y a 90° lentamente y a gotas 65 partes de dimetilsulfato. Después de haber agitado durante 10 horas a esta temperatura, se expulsa el sulfato de sodio formado por filtración y se añaden, lentamente y a gotas, a la solución clara de cloruro de benzol del compuesto de dimetilamina, a 100°, 77 partes de dietilsulfato. Se mantiene la solución a esta temperatura durante 5 horas y se elimina el disolvente con vapor de agua. Del residuo se obtiene por evaporación el compuesto cuaternario de amonía en forma de un aceite claro y espeso.

180. En vez del dietilsulfato, se pueden emplear cantidades equimoleculares de éster cloracético, alilo-bromuro o
185. 190. 195.

amida cloracética.



N O T A

Hecha la descripción del presente invento, se declaran como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:

200. 1. Procedimiento para producir bencilaminas solubles en agua, poliatómicas, α -sustituídas y sus derivados, caracterizado por transformarse bencilaminas insolubles o difícilmente solubles en agua, poliatómicas y α -sustituídas y sus derivados en sales por medio de
205. ácido o por ser parcialmente alquilizadas y aralquilizadas, o aralquilizadas solamente, y por transformarse por medio de ácidos en sales, o por ser totalmente alquilizadas y aralquilizadas o aralquilizadas solamente.
210. 2. Procedimiento para la producción de ^{en/}béila_minas solubles en agua, poliatómicas, α -sustituídas y de sus derivados.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de ocho hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 24 de noviembre de 1939. Año de la Victoria.

J.R. GEIGY A.-G.

p.a.