



14750

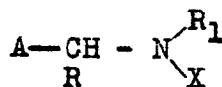
P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

a favor de la razón social suiza J. R. GEIGY A. G., residente en BASILEA (Suiza), por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE ACIDOS BENCIL-AMINO-SULFONICOS α -SUSTITUIDOS DE ELEVADO PESO MOLECULAR".-

-.-

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha encontrado que pueden ser transformados en compuestos nuevos, técnicamente valiosos solubles en agua, las bencilaminas α -sustituidas de elevado peso molecular y sus derivados por introducción de grupos de ácidos sulfónicos, respectivamente de radicales que contengan tales grupos. Las bencilamidas que sirven de materiales de partida directos o indirectos corresponden a la fórmula general:



en la cual

10

R representa alquilo, aralquilo o arilo,



- R₁ hidrógeno, alquilo, oxialquilo o aralquilo,
- X hidrógeno, alquilo, oxialquilo, aralquilo o acilo, y
- A un núcleo benzoico, naftalénico sustituido o no sustituido o naftalénico parcialmente hidratado.

15 Estas bencilaminas α -sustituidas se obtienen de una manera general, según el procedimiento Leukhart, de quetonas arílicas mediante formiato amónico, o también de las mismas quetonas por hidrólisis catalítica en presencia de amoníaco. Han resultado especialmente valiosas las quetonas arilalquílicas que contienen un radical de hidrocarburo saturado de a los menos 8-C átomos. Como ejemplo se citan: quetonas que se obtienen del benzol y ácido graso de semillas de palma, del toluol y ácido palmítico, del dodecilbenzol y ácido acético, de la naftalina o de tetralina y ácido graso de semilla de palma, del anisel y ácido caprínico, etc. No obstante, también pueden ser transformados en compuestos técnicamente valiosos quetonas arilalquílicas con radicales de hidrocarburos con menos de 8 C-átomos, y como ejemplo se citan : acetofenonas, butirefenonas, más también quetonas arilaralquílicas verbigracia desexibenzoínas. Todas estas bencilaminas α -sustituidas, obtenidas de arilquetonas son apropiadas para ser transformadas en derivados de estas aminas por medios de alquilización, oxialquilización, aralquilización y, respectivamente o acidilación (con ácidos carbonílicos o ácidos sulfónicos). Con ayuda de medios de alquilización respectivamente de aralquilización como cloruro de metilo, sulfato dimetílico, sulfato dietílico, glicolclorhidrina, glicerinclorhidrina, cloruro bencílico, etc., pueden ser transformadas las nuevas aminas primarias en derivados secundarios y terciarios. Ácidos carbonílicos

20

25

30

35

40



o ácidos sulfónicos orgánicos cualesquiera o sus derivados como ésteres o halogenuros, así por ejemplo cloruro benzoíli
co, cloruro del ácido graso de semilla de palma, cloruro pro
pionílico, cloruro del ácido fenexiacético, cloruro del áci
do fenilacético, cloruro del ácido nafténico, cloruro toluol
45 sulfónico, cloruro del ácido bencilsulfónico, cloruro del
ácido tetralinsulfónico, etc., pueden ser transformados con
las bencilaminas indicadas en los correspondientes derivados
acílicos. Los ácidos carbonílicos, respectivamente ácidos
50 sulfónicos alifáticos, aralifáticos, aromáticos o hidroare-
máticos, producen diversos efectos técnicos. Con objeto de
conseguir con ello siempre un peso molecular elevado, se
transforman o bien ácidos molecularmente superiores con ben
cilandidas α -sustituidas molecularmente inferiores, o bien
55 ácidos molecularmente inferiores con bencilamidas α -susti-
tuidas molecularmente superiores.

Las bencilamidas α -sustituidas respectivamente sus
alquilos y/o derivados de acilo se pueden transformar en áci
dos sulfónicos con los medios de sulfuración usuales tales
60 como ácido sulfúrico, ácido clorosulfónico, así como tam-
bién ácido sulfúrico que contenga anhídrido de ácido sulfúri-
co etc. Parabel mismo fin, también se puede recurrir a to-
dos los demás métodos conocidos para la aplicación directa
o indirecta de grupos de ácido sulfónico. Tan solo se men-
65 ciona la transformación de las bencilaminas insolubles en el
agua con halogenuros de ácido sulfocarbonílico de la serie
alifática o aromática verbigracia dicloruro del ácido sulfo-
benzoico con alcoholes sulfoalquílicos o sulfocaralquílicos,
preferentemente de sus ésteres etc. Es evidente que la su-
70 cesión de la sulfuración y de las demás reacciones como alqui-



lización, acidilación etc., no reviste importancia alguna. Según las circunstancias, o bien se pueden introducir en la bencilamina libre alquilizada y respectivamente o alquilada grupos de ácido sulfónico, o también introducir primero los grupos de ácido sulfónico y luego, en caso dado, proceder a la alquilización y, respectivamente o en caso dado, a la acidilación.

Los productos así obtenidos representan con bases orgánicas e inorgánicas sales que se disuelven fácilmente y claro en el agua. Tales soluciones poseen efectos capilarmente activos excelentes, como son por ejemplo la capacidad del lavado, de igualación, dispersión, humectación, etc., Algunos de estos nuevos compuestos, también tienen aplicación como excelentes emulsionadores del jabón de cal. En su virtud, los nuevos ácidos bencilaminosulfónicos α -sustituidos de elevado peso molecular pueden ser empleados como medios auxiliares valiosos en la industria textil así como en todos los demás ramos industriales donde se precisan esta clase de medios auxiliares.

EJEMPLO 1 a.

300 partes de benzol lauroílico (obtenido del ácido palmítico, fracción punto de ebullición 14 mm $150-220^\circ$ y benzol) se mezclan con 210 partes de formiato amónico concentrado (830 partes de ácido fórmico al 85 % neutralizado con 1080 partes de amoníaco al 25 % y concentración por evaporación a 900-950 partes). Durante 4 horas se calienta bajo removido intenso a $180-185^\circ$, desprendiéndose agua por destilación. Después de haber mantenido a esta temperatura durante 5-6 horas el compuesto formílico de la α -undecil-bencilamina es saponificado con 1000 partes en volumen de lejía



sosa cáustica alcohólica al 20 % hasta dejar la amina libre que se recupera por extracción con éter. Por destilación (punto de ebullición 14 mm $185-240^{\circ}$) se obtiene un aceite claro, fácilmente soluble en ácido clorhídrico diluido, de olor básico pronunciado.

26,1 partes de esta amina se disuelven en 200 partes en volumen de bencol y se añaden bajo removedor fuerte 16 partes de cloruro benzoílico. Hasta la terminación de desprendimiento del ácido clorhídrico se calienta en el reflujo, lo que requiere unas 20-24 horas.

0,1 mol de α -undecil-N-bencil-benzamida se disuelven a 0° en 100 partes de monohidrato sulfonado paulatinamente a esta temperatura con 40 partes de ácido sulfúrico fumante al 26 %. Al cabo de 2 horas se introduce la masa sulfatada en 500 partes de hielo y se neutraliza a $0-10^{\circ}$ con lejía de sosa cáustica. Después de concentrar por evaporación y secado, se obtiene un producto claro polvoriento cuyas soluciones claras acuosas espumean fuertemente.

EJEMPLO 1 b.

En lugar de saponificar directamente el compuesto formílico de la α -undecil-bencilamina descrito en el ejemplo 1 a, se le aísla y destila por extracción con éter. El aceite casi incoloro presenta un punto de ebullición $0,4 \text{ mm}$ de $215-270^{\circ}$.

0,1 mol de formil- α -undecil-bencilamina se disuelve a 0° en 100 partes de monohidrato de ácido sulfúrico, se añade poco a poco a gotas bajo refrigeración a 0° 40 partes de ácido sulfúrico fumante al 26 %, se remueve durante 3 horas a esta temperatura y se vierte sobre 500 partes de



130 hielo. La solución clara del ácido sulfónico se neutraliza y concentra por evaporación con lejía de sosa cáustica. Se obtiene un polvo claro muy fácilmente soluble en agua, que espumea fuertemente.

EJEMPLO 1 c.

135 26,1 partes de la ϵ -undecil-bencilamina descrita en 1 a, se calientan juntamente con 20 partes de cloruro acetílico durante 5 horas en el reflujo, luego se mezcla con agua, se extrae por eterificación y se lava la solución etérea con solución de sosa diluida. Después de la expulsión del éter, queda un aceite incoloro que poco a poco se
140 solidifica.

0,1 mol de acetyl- α -undecil-N-bencilamina se disuelve a 0° en 100 partes de monohidrato de ácido sulfúrico y se sulfona exactamente según se ha indicado en 1 a,
145 con 40 partes de ácido sulfúrico fumante al 26 %. La sal sódica del nuevo ácido sulfónico es un polvo claro cuyas soluciones acuosas espumean fuertemente.

EJEMPLO 1 d.

26,1 partes de la α -undecil-bencilamina descrita
150 en 1 a, se calientan durante 5 horas en el reflujo con 20 partes de cloruro-n-butírico. El cloruro ácido sobrante se mezcla con agua, se recoge en éter la n-butiril- α -undecil-N-bencilamina y se separa por lavado el ácido-n-butírico con lejía de sosa diluida. La sulfonación-n-butiril-
155 - α -undecil-N-bencilamina se efectúa del mismo modo como en 1 c, y resulta una sal sódica casi incolora que es fácilmente soluble en el agua.

EJEMPLO 1 e.

0,1 mol de la α -undecil-bencilamina, descrita bajo
160 1 a, se calienta en el reflujo con 0,15 mol de cloruro de



165 ácido fenoxiacético en 200 partes en volumen de benzol absoluto hasta que no se desprenda más ácido clorhídrico. Por destilación al vapor corta queda destruido el cloruro ácido sobrante, separada la solución benzéica y recuperada la fenoxiacetil- α -undecil-N-bencilamina por encogimiento por vaporización. La sulfuración análoga a l e, produce un polvo incoloro que se disuelve fácilmente en el agua, resultando soluciones fuertemente espumeantes.

EJEMPLO 1 f.

170 26,1 partes de la α -undecil-bencilamina se transforman, hirviendo durante 6 horas en el reflujo, con 25 partes de cloruro de ácido fenilacético en la fenilacetil- α -undecil-N-bencilamina. El cloruro de ácido fenilacético sobrante es descompuesto por agua y recuperado el radical por extracción con éter, sulfonando después del mismo modo como en l e. 175 La sal sódica del ácido sulfónico espumea muy fuertemente en solución acuosa.

EJEMPLO 1 g.

180 Se disuelve 0,1 mol de la α -undecil-bencilamina en 100 partes en volumen de benzol y 50 partes en volumen de piridina, añadiendo a gotas una solución de 0,15 mol de cloruro de ácido salicílico en 50 partes en volumen de benzol. Después de un calentamiento durante 2 horas en el reflujo se enfría y se extrae la piridina por lavado a fondo con 185 ácido clorhídrico diluido y agua. Una vez separado el benzol por destilación, queda el ácido salicil- α -undecil-N-bencilamida. Este se disuelve a 0° en 150 partes de monohidrato del ácido sulfúrico, sulfonando por adición a gotas de 50 partes de ácido sulfúrico fumante al 26 %. Al cabo de 3 horas 190 habrá terminado la sulfuración; luego la masa es vertida



sobre 600 partes de hielo, se neutraliza con lejía de sosa cáustica y se concentra por evaporación. Se obtiene un polvo blanco que se disuelve claro en el agua.

EJEMPLO 2 a.

195 261 partes de α -undecil-bencilamina se disuelven en
1000 partes de cloruro de benzol seco añadiendo 63 partes
de sosa sólida. Bajo removido a fondo se añaden a gotas a
90-100° 65 partes de sulfato dimetílico, manteniendo a esta
200 temperatura durante 12 horas. La solución siempre ha de ser
de reacción alcalina. Por lavado de la solución refrigerada
con agua quedan eliminadas las partes inorgánicas, y después
de expulsar el cloruro de benzol en el vacío queda la N-metil-
- α -undecil-bencilamina. Puede ser purificada por destila-
ción en el vacío, punto de ebullición 14 mm 190-250°, obte-
205 niéndose en forma de aceite claro.

Se disuelven 0,1 mol de la N-metil- α -undecil-bencil-
amina en 100 partes de monohidrato del ácido sulfúrico a tem-
peratura ordinaria y se enfría a 0°. A esta temperatura se
introducen lentamente 45 partes de ácido sulfúrico fumante
210 al 26 % y se remueve hasta que una prueba se disuelve claro
en lejía de sosa cáustica diluida. Luego se vierte sobre
500 partes de hielo, se neutraliza, recuperándose la sal só-
dica del ácido sulfónico por concentración por evaporación.
Representa un polvo claro cuyas soluciones acuosas poseen
215 buena propiedad espumeante.

EJEMPLO 2 b.

27,5 partes de la N-metil- α -undecil-bencilamina se
calientan a 130-140° con 25 partes de cloruro benzóico.
Al cabo de 24 horas se emulsiona la masa con agua caliente,
220 se destila por corto tiempo al vapor y se extrae el remanente



con éter. La solución etérea es liberada del ácido benzoico por extracción con solución de sosa diluida, se concentra por evaporación, sulfonando la N-metil- α -undecil-N-bencilbenzamida cruda en las condiciones indicadas bajo 1 a. Después de la neutralización con lejía de sosa cáustica se obtiene de la sal sódica un polvo claro fácilmente soluble.

EJEMPLO 2 c.

0,1 mol de la N-metil- α -undecil-bencilamina se calienta durante 6 horas en el reflujo con 0,2 mol de cloruro del ácido acético, después se mezcla con agua, se extrae con éter y se lava la solución etérea con solución de sosa diluida. El éter es eliminado por destilación y el aceite claro remanente, o sea la acetil-N-metil- α -undecil-bencilamina se sulfona según lo dicho en 1 a. La sal sódica del ácido sulfónico es sumamente soluble en el agua, y la solución manifiesta bastante poder espumeante.

EJEMPLO 2 d.

55 partes de la N-metil- α -undecil-bencilamina obtenida según 2 a, se transforman exactamente de acuerdo con las indicaciones del ejemplo 1 c, con 42 partes de cloruro del ácido fenoxiacético en la fenoxiacetil-N-metil- α -undecil-bencilamina. Esta última se disuelve a temperatura ordinaria en 250 partes de monohidrato del ácido sulfúrico, sulfonando bajo refrigeración a fondo a 0° con 75 partes de ácido sulfúrico fumante al 26 %, hasta que una prueba se disuelve claro en lejía diluida. Después de la neutralización con lejía de sosa cáustica se obtiene concentrando por evaporación la solución, un polvo pardo claro cuyas soluciones acuosas espumean.



250

EJEMPLO 2 e.

27,5 partes de la N-metil- α -undecil-bencilamina se transforman, según el ejemplo 1 f, con 26 partes de cloruro del ácido fenilacético, sulfonando el producto de reacción. La sal potásica del ácido sulfónico de la fenilacetil-N-metil- α -undecil-N-bencilamida se disuelve fácilmente en el agua y forma soluciones espumeantes.

EJEMPLO 2 f.

0,1 mol de la N-metil- α -undecil-bencilamina obtenida según el ejemplo 2 a, se disuelve en 100 partes de benzol y 50 partes de piridina, añadiendo a gotas una solución de 0,15 mol de cloruro del ácido salicílico en 50 partes de benzol. La mezcla se calienta y se hierve durante 3 horas en el reflujo, luego se mezcla con agua, extrayendo después la piridina con ácido clorhídrico diluido eliminando el benzol por destilación. La amina del ácido N-metil-N-(α -undecil-bencil) salicílica cruda se sulfona según el ejemplo 1 g, resultando una sal sódica que es fácilmente soluble en el agua, y cuyas soluciones tienen buen poder espumeante.

EJEMPLO 3 a.

310 partes de 4-metil-lauroilbenzol, obtenido del ácido palmítico, fracción, punto de ebullición $14 \text{ mm } 150-220^\circ$ y toluol, se transforman, según el ejemplo 1a, con 210 partes de formiato amónico en el compuesto formílico de la 4-metil- α -undecil-bencilamina, saponificándolo. La base libre hierve a $0,8 \text{ mm } 180-220^\circ$

27,5 partes de 4-metil- α -undecil-bencilamina se calientan a $150-170^\circ$ con 13 partes de cloruro bencílico hasta que haya terminado el desprendimiento de ácido clorhídrico. A continuación la 4-metil- α -undecil-dibencilamina cruda se disuelve en 110 partes de monohidrato de ácido sulfúrico



a temperatura ordinaria, se enfría a 0°, se introducen poco a poco 50 partes de ácido sulfúrico fumante y se remueve hasta que una prueba se disuelve claro en lejía diluida. Luego se vierte sobre 600 partes de hielo y se neutraliza con lejía de sosa cáustica. Se obtiene finalmente un polvo pardo claro cuyas soluciones acuosas espumean fuertemente.

EJEMPLO 3 b.

1/2 mol de la 4-metil- α -undecil-dibencilamina descrita en 3 a, se disuelven en 1000 partes de cloruro de benzol seco y se añaden 63 partes de sosa sólida. Bajo agitación a fondo se añaden a gotas a 90-100° 65 partes de sulfato dimetílico, manteniendo durante 12-15 horas a esta temperatura. Después de la refrigeración, la solución de cloruro de benzol se lava con agua, se elimina el disolvente en el vacío y se destila la base terciaria obtenida, punto de ebullición 170-215°. Por sulfuración, según las indicaciones en el ejemplo 3 a, se obtiene un polvo claro que se disuelve fácilmente en el agua.

En lugar de sulfato dimetílico también se puede emplear para la alquilización sulfato dietílico, o una clorhidrina como clorhidrina glicólica.

EJEMPLO 3 c.

0,1 mol de la 4-metil- α -undecil-bencilamina, descrita en 3 a, se calientan a 150-160° con 0,15 mol de glicerina- α -clorhidrina (o glicolclorhidrina), hasta que no se desprenda más ácido clorhídrico. Se extrae con éter, se elimina la clorhidrina sobrante con agua y se disuelve el radical remanente después de la evaporación del disolvente en 100 partes de monohidrato del ácido sulfúrico. A 0° se añaden a gotas 40 partes del ácido sulfúrico fumante al 26 %



y se agita hasta que una prueba de la masa de sulfuración se disuelve claro en el agua. Se vierte sobre 500 partes de hielo y se neutraliza con lejía de sosa cáustica. Después de la concentración por evaporación se obtiene un polvo amarillo claro cuyas soluciones acuosas poseen propiedades capilar activas marcadas.

EJEMPLO 4.

200 partes de 4-metoxi-lauroilbenzol obtenido del ácido palmítico, fracción punto de ebullición_{14 mm} 170-220° y anisol, son transformadas, según el ejemplo 1 a, con 130 partes de formiato amónico por calentamiento durante 10 horas a 180-185° en el compuesto formílico de la 4-metoxi- α -undecil-bencilamida. Por saponificación con lejía de sosa cáustica alcohólica se puede recuperar la amina libre, punto de ebullición_{1,5 mm} 220-250°.

Se calientan a 150-160° 28 partes de 4-metoxi- α -undecil-bencilamina con 13 partes de cloruro bencílico hasta que haya terminado el desprendimiento de ácido clorhídrico. Después se añaden a gotas 20 partes de cloruro acetílico y se calienta en el reflujo durante 24 horas. El cloruro de ácido acético sobrante se descompone con agua, se extrae todo con éter, y después de la evaporación del disolvente, se disuelve a temperatura ordinaria la base cruda remanente en 120 partes de monohidrato de ácido sulfúrico. A-5-0° se añaden con precaución 50 partes de ácido sulfúrico fumante al 25 % y se remueve a esta temperatura hasta que una prueba haya quedado soluble en agua. A continuación se vierte sobre hielo y se neutraliza con lejía de sosa cáustica. Como producto final se obtiene un polvo claro muy fácilmente soluble en el agua.



EJEMPLO 5.

1 mol de estearoilbenzol se disuelven en amoníaco
alcohólico (excedente triple) y se hidrata catalíticamente
en el autoclave a 80-90° y 110 atmósferas, después de sepa-
340 rado el catalizador y evaporación del alcohol, se destila
en el vacío la α -heptadecil-bencilamina punto de ebullición
0,6 mm 210-212°.

Se disuelven en 800 partes de cloruro de benzol se-
co 1/2 mol de α -heptadecil-bencilamina, se añaden 120 par-
345 tes de sosa sólida y adición sucesiva y lenta a 90-100° de
130 partes de sulfato dimetílico. Al cabo de 12 horas se
mezcla todo con el mismo volumen de agua y se expulsa el
disolvente con vapor de agua. Por extracción con éter del
radical y destilación en el vacío sucesiva se obtiene la
350 α -heptadecilbencildimetilamina, punto de ebullición
0,5 mm 223°.

0,1 mol de α -heptadecil-bencildimetilamina se di-
suelven en 100 partes de monohidrato de ácido sulfúrico y
se añaden a temperatura ordinaria 50 partes de ácido sulfú-
355 rico fumante al 26 %. Se agita hasta que una prueba de la
masa de sulfuración se disuelve clam en lejía diluida, se
vierte sobre 600 partes de hielo, se neutraliza con lejía
de sosa cáustica, obteniéndose la sal sódica del ácido sul-
fónico por concentración por evaporación. Representa un
360 polvo amarillo claro, cuyas soluciones acuosas espumean
débilmente.

EJEMPLO 6.

26,1 partes de la α -undecil-bencilamina se disuel-
ven bajo refrigeración en 120 partes de monohidrato del áci-
365 do sulfúrico, y se añaden a gotas a 0° 40 partes de ácido



sulfúrico fumante al 26 %. Se remueve hasta que una prueba se disuelve claro en lejía diluida, lo que será el caso al cabo de unas 2-3 horas. Luego se vierte sobre 300 partes de hielo y se neutraliza con exactitud. A esta solución se añaden simultáneamente bajo removido a fondo, 8 partes de cloruro acetílico y 50 partes en volumen de 2 n-lejía de sosa cáustica. La solución ha de ser de reacción alcalina. Terminada la transformación, la solución clara acuosa es concentrada por evaporación y se obtiene un polvo incoloro de la sal sódica del ácido sulfónico de la α -unde cil-N-bencil-acetamida.

EJEMPLO 7.

210 partes de acetofenona se calientan bajo removido intenso con 200 partes de formiato de amonio (véase ejemplo 1 a) a 180-185°. La acetofenona que se separa juntamente con el agua de reacción, es nuevamente separada en cada caso y vuelta a ser introducida en el recipiente de reacción. Después de 24 horas todo queda transformado; el compuesto formílico es extraido con éter, aislado y destilado, punto de ebullición $0,5 \text{ mm}$ 155-160°. Por saponificación alcohólica se obtiene la α -metil-bencilamina libre con punto de ebullición 14 mm 100-105°.

50 partes de α -metil-bencilamina se mezclan lentamente con 90 partes de cloruro del ácido graso de semilla de palma y se calienta durante 12 horas a 110-120° hasta que no se desprenda más ácido clorhídrico. Luego se recoge en éter, se extrae con lejía el ácido graso sobrante y se destila la amida del ácido laurínico-N-(α -metil-bencil) punto de ebullición $0,4 \text{ mm}$ 140-210°. Representa un líquido débilmente amarillento que se solidifica lentamente.



70 partes de esta amida ácida se disuelven a 0° en 150 partes de monohidrato del ácido sulfúrico añadiendo poco a poco 50 partes de ácido sulfúrico fumante al 25 %. Se agita hasta que una prueba resulte soluble en el agua, se vierte sobre 700 partes de hielo y se separa el ácido sulfónico que se precipita de modo grumoso del ácido sulfúrico diluido. Se le disuelve en agua, se neutraliza con lejía, se concentra por evaporación obteniéndose un polvo incoloro fácilmente soluble en el agua.

En lugar de la acetofenona también se puede recurrir con el mismo efecto a otros hidrocarburos acidilados de la serie del benzol y naftalina, como por ejemplo propiofenona, butirofenona, amilfenilquetona, naftilmetilquetona y análogas.

EJEMPLO 8.

200 partes de lauroilbenzol se hierven bajo reflujo con 200 partes de chapa de cinc amalgamada y 400 partes de ácido clorhídrico, obtenido de una parte de ácido concentrado y 2 partes de agua. Después de cada hora se añaden otras 50 partes en volumen de ácido clorhídrico. Al cabo de 5 horas se deja enfriar algo, se separa el aceite claro de la capa acuosa y se lava ulteriormente con agua caliente.

El dodecilbenzol bien secado en el vacío, se disuelve en 500 partes en volumen de carbono sulfurado, se introducen agitando en este último 120 partes de cloruro de aluminio y se añaden lentamente a gotas 100 partes en volumen de anhídrido de ácido acético. Se hierve durante 10 horas en el reflujo hasta que haya terminado el desprendimiento de ácido clorhídrico. Luego se vierte sobre hielo llevando eventualmente en solución con ácido clorhídrico el hidróxido.



de aluminio separado, destilando el conjunto al vapor. La 4-dodecil-acetofenona extraída del residuo con éter, tiene un punto de ebullición de $0,5 \text{ mm}$ $185-270^{\circ}$ y representa un aceite claro que se solidifica lentamente.

430 180 partes de 4-dodecil-acetofenona se calientan juntamente con 140 partes de formiato amónico poco a poco a 185° dejando reposar en estas condiciones durante la noche. Después de la saponificación del compuesto formílico producido, se obtiene la 4-dodecil- α -metil-bencilamina

435 libre en forma de aceite claro.

A 32 partes de esta base se añaden a gotas 20 partes de cloruro benzoílico y se calienta durante 24 horas a $110-120^{\circ}$ hasta que no se desprenda más ácido clorhídrico. Luego se recoge en éter, se extrae el ácido benzoico sobrante con solución de sosa diluida y se expulsa el éter por evaporación. El radical se disuelve a 0° en 100 partes de monohidrato del ácido sulfúrico, añadiendo paulatinamente 40 partes de ácido sulfúrico fumante al 26 %. Después de que una prueba de la mezcla de sulfuración haya resultado soluble en el agua, se vierte sobre 500 partes de hielo y se neutraliza con lejía de sosa cáustica. Se obtiene un polvo claro cuyas soluciones acuosas espumean fuertemente.

440

445

EJEMPLO 9.

1/2 mol de 4-fenoxi-acetofenona obtenida por transformación de cloruro acetílico con éter difenílico, se transforma, según el ejemplo 1 a, con 220 partes de formiato amónico en la 4-fenoxi- α -metilbencilamina.

450

0,1 mol de 4-fenoxi- α -metilbencilamina se disuelven en 100 partes de benzol absoluto y 50 partes de piridina, añadiendo a gotas una solución de 19 partes de cloruro

455



del ácido caprílico. Después de 6 horas de cocción en el reflujo, la piridina es extraída por lavado con ácido clorhídrico y agua, se seca la solución de benzol y se elimina el disolvente por evaporación. El radical se sulfona según el ejemplo 3 a, resultando un producto casi incoloro cuyas soluciones acuosas tienen buen poder espumante.

EJEMPLO 10.

27,1 partes de 4-metil- α -undecil-bencilamina obtenida según el ejemplo 3 a, se disuelven en 100 partes en volumen de benzol absoluto y 50 partes en volumen de piridina. Se añade a gotas una solución de 20 partes en cloruro de sulfotolueno en 100 partes de benzol absoluto y se hierve durante 5 horas en el reflujo. Después de la refrigeración se separa la piridina por lavado con ácido clorhídrico diluido y se elimina el benzol por evaporación. El residuo sólido cristalino es convertido en polvo, introducido en 100 partes de monohidrato del ácido sulfúrico, y se añaden a 0° 60 partes de ácido sulfúrico fumante. Después de 1/2 hora habrá terminado la sulfuración y se vierte sobre 500 partes de hielo. Por calización se elimina el ácido sulfúrico y la sal de calcio del producto de sulfonación se transforma con sosa en la sal sódica. Después de concentrar por evaporación, ésta se presenta como polvo claro cuyas soluciones acuosas espumean fuertemente.

EJEMPLO 11.

26,1 partes de 4-metil- α -undecil-bencilamina se transforman exactamente según el ejemplo 9 con 20 partes de cloruro bencilsulfónico, sulfatando después. Se obtiene igualmente un producto débilmente amarillento que es fácilmente soluble en el agua de buen poder espumante.



EJEMPLO 12.

26,1 partes de α -undecil-bencilamina se disuelven en 100 partes en volumen de benzol absoluto y 50 partes en volumen de piridina. Se añade a gotas una solución de 20 partes de cloruro de sulfotolueno en 100 partes en volumen de benzol absoluto y se calienta durante 5 horas al reflujo. Después de la refrigeración se elimina la piridina por lavado con ácido clorhídrico diluido y se expulsa el benzol por evaporación. El radical seco en el vacío, la α -undecil-bencil-toluolsulfamida, se transforma en presencia de lejía de sosa cáustica con 65 partes de sulfato dimetílico en la N-metil- α -undecil-bencil-toluolsulfamida, sulfurando después. Se obtiene un polvo claro, fácilmente soluble en el agua.

490
495
500

EJEMPLO 13.

26,5 partes de α -undecil-bencilamina se disuelven en 100 partes en volumen de piridina y se añade poco a poco una disolución de 25 partes de cloruro tetralinsulfónico en 100 partes en volumen de benzol absoluto. Luego se calienta durante 10 horas en el reflujo, se elimina la piridina con ácido clorhídrico diluido y agua, y, una vez expulsado el benzol, el aceite obscuro remanente se disuelve en 100 partes de monohidrato del ácido sulfúrico. A 0° se añaden 60 partes de ácido sulfúrico fumante al 26 %, y después de 3 horas se vierte sobre 600 partes de hielo. Por calización se elimina el ácido sulfúrico, y la sal cálcica es transformada por adición de sosa en la sal sódica del ácido sulfónico de la N-(α -undecil-bencil)-tetralinsulfamida. Finalmente se obtiene un polvo bastante obscuro que es fácilmente soluble en el agua.

505
510
515



EJEMPLO 14.

1.mol de 4-metil-desoxibenzoína obtenida de cloruro del ácido fenilacético y toluol, se transforma, según el ejemplo 1 a, con 180 partes de formiato amónico en el α -
520 bencil-4-metilbencilamina, Pe 178-180^o.
14 mm

20 partes de esta base se unen con 30 partes de cloruro del ácido esteárico. Bajo autocalentamiento intenso, la masa se convierte espesa, se remueve aun durante 10 horas a 120-130^o. Luego se disuelve en 150 partes de monohidrato
525 del ácido sulfúrico, se refrigera a 0^o, y se añadena gotas 60 partes de ácido sulfúrico fumante al 26 %. La masa amarillo clara cremosa se vuelve soluble en el agua al cabo de 3 horas, se la vierte sobre 750 partes de hielo neutralizando con lejía de sosa cáustica. Después de concentrar por
530 evaporación, se obtiene un polvo incoloro cuyas soluciones acuosas espumean débilmente.

EJEMPLO 15.

En 300 partes de benzofenona se dejan reaccionar, según el ejemplo 1 a, 400 partes de formiato amónico, y
535 después de la saponificación se obtiene el α -fenil-bencilamina, Pe 14 mm 163^o.

36 partes de esta base se mezclan bajo calentamiento intenso con 45 partes de cloruro de ácido palmítico, se agita durante 12 horas a 100-110^o, y después de enfriado se recoge en éter. Lavado con lejía diluida y agua, y expulsado el éter, queda una masa cristalina, es decir la amida del ácido laurínico-N-(α -fenil-bencil). Esta última se disuelve a temperatura ordinaria en 150 partes de monohidrato del ácido sulfúrico, y a 0^o se añaden con precaución 60 partes
545 de ácido sulfúrico fumante al 26 %. Se agita durante 5 horas



a esta temperatura, luego se añaden otras 10 partes de ácido sulfúrico fumante al 66 % y se remueve hasta que una prueba de la mezcla de sulfuración resulte disoluble claro en lejía diluida. A continuación se vierte sobre 750 partes de hielo, se neutraliza con lejía de sosa cáustica y se concentra por evaporación. El radical es un polvo claro cuyas soluciones acuosas son muy espumeantes.

EJEMPLO 16.

26,1 partes de la α -undecil-bencilamina descrita bajo 1 a, se calientan a 120-130° juntamente con 25 partes de clorbencil-4-del ácido sulfónico en 200 partes de diclorbenzol hasta que haya terminado el desprendimiento de ácido clorhídrico y la mezcla se haya convertido homogénea. Se neutraliza con lejía de sosa cáustica, se separa del diclorbenzol, y después de concentrar por evaporación se obtiene un polvo pardo claro cuyas soluciones acuosas espumean fuertemente.

En lugar del clorbencil-4-del ácido sulfónico, también se puede recurrir al ácido cloretansulfónico, cuyo producto final posee propiedades parecidas.

EJEMPLO 17.

0,1 mol de la α -undecil-bencilamina descrita bajo 1 a, se disuelve en 250 partes de piridina, añadiendo 25 partes de dicloruro m-sulfo-benzóilico. Se agita durante 12 horas a 80-90° hasta que una prueba de la mezcla haya quedado soluble claro en el agua. La mayor parte de la piridina se elimina por destilación en el vacío, el remanente es recogido en éter y se neutraliza. Después de concentrar por evaporación la solución clara, se obtiene un polvo amarillento cuyas soluciones acuosas poseen una capacidad espumeante importante.

147535



N O T A

Es objeto de esta patente de invención que se solicita «Procedimiento para la obtención de ácidos bencil-amino-sulfónicos α -sustituidos de elevado peso molecular», que se caracteriza y define por las reivindicaciones siguientes que constituyen su novedad y sobre las cuales ha de recaer la propiedad y explotación exclusiva : -

580

1.- Procedimiento para la obtención de ácidos bencil-amino-sulfónicos α -sustituidos de elevado peso molecular, caracterizado porque, en caso dado se alquilizan y, respectivamente, o acilidan bencilaminas α -sustituidas que contienen un radical de hidrocarburo de elevado peso molecular de a lo menos 8 C-átomos en posición cualquiera, y que por introducción directa o indirecta de grupos de ácido sulfónico son transformados en derivados solubles en agua, pudiendo ser cualquiera la sucesión de la alquilización, acidilación e introducción de grupos de ácidos sulfónicos.

585

590

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque bencilaminas α -sustituidas que contienen un radical de hidrocarburo de elevado peso molecular de a lo menos 8 C-átomos en el alquilo o en el radical de bencilo.

595

α -sustituidos son tratadas con halogenuros del ácido sulfo carbonílico de la serie alifática o aromática.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque bencilaminas α -sustituidas que contienen un radical de hidrocarburo de elevado peso molecular de a lo menos 8 C-átomos en el radical alquílico - o bencílico α -sustituido, son tratadas con alcoholes sulfoalquílicos o sulfoaralquílicos, preferentemente con sus ésteres.

600

605

4.- Procedimiento para la obtención de ácidos bencil-



147535

amino-sulfónicos α -sustituidos de elevado peso molecular.

La presente memoria consta de veinte y dos hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

Madrid, 30 Noviembre 1939. Año de la Victoria.

JAIME ISERN MIRALLES
P. P.