

157353

PATENTE ESPAÑOLA

MEMORIA

descriptiva sobre "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PRODUCTOS  
DE CONDENSACION".

POR

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT,

DE

Frankfurt a/Main,

ALEMANIA.

PATENTE DE INVENCION

Hoe. 7239



Grupo 4a.= Clase 40a.=

15 7363

15 7363

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento para la obtención de productos de condensación".

Solicitantes: I.G.Farbenindustrie Aktiengesellschaft  
domiciliados en Frankfurt a/Main, Alemania.

Hemos descubierto que se forman valiosos productos de condensación, si se condensan, con compuestos orgánicos de halógeno que contengan grupos ácidos formando sales, en presencia de álcalis, compuestos que contienen grupos sulfamídicos, o mezclas de tales compuestos, obtenidos mediante tratamiento simultáneo de hidrocarburos saturados alifáticos con anhídrido sulfuroso y halogeno y reacción de los compuestos así obtenidos que contienen azufre, oxígeno y halógeno, con amoníaco o con aminas primarias.

- 5.
10. Se pueden obtener los compuestos que contienen grupos sulfamídicos, empleadós como materias primas, partiendo de cualesquiera hidrocarburos saturados alifáticos. Vienen en consideración, por ejemplo, hidrocarburos de parafina, hidrocarburos de petróleo, hidrocarburos sintéticos, tal como se
15. forman en la reducción del óxido de carbono sin presión o a



presión reducida o mediana, o bien en la hidrogenación del carbón a elevada presión. Si están presentes en la mezcla hidrocarburos no saturados, éstos podrán absorberse en forma usual, o bien transformarse en hidrocarburos saturados

20. mediante hidrogenación ulterior.

Para la condensación con estos compuestos, o de sus mezclas, que contienen grupos sulfamídicos, se pueden citar los siguientes cuerpos como compuestos de halógeno orgánicos que contienen grupos ácidos formando

25. sales; ácidos carbonílicos halógenos, por ejemplo, ácido cloracético, ácido  $\beta$ -cloropropiónico, ácido  $\alpha$ -clorobutírico, ácido  $\gamma$ -clorobutírico, ácido  $\alpha$  bromolaurínico, ácido  $\omega$ -bromundecánico, ácido clorometilbenzóico, ácido clorometilfenoxiacético, ácido bromosuccínico; ácidos halogenosulfónicos
30. o ésteres sulfúricos de alcoholes halogenados, como ácido brometanosulfónico, ácido  $\beta$ -cloro- $\beta$ -oxipropanosulfónico, ácido bencilcloruro- $p$ -sulfónico, ester del ácido  $\beta$ -cloro o  $\beta$ -brometanol sulfúrico, ácido cloronitrobenzóico, ácido cloretiloxietanosulfónico.

35. También pueden ponerse primero en reacción halogenohidrinas de alcoholes polivalentes, como etileno-clorohidrina, glicerínclorohidrina, monoclorohidrinas de éteres poliglicólicos o de poliglicerinas, y realizar la reacción de los oxicompuestos así obtenidos con ácidos inorgánicos
40. polibásicos. Los compuestos orgánicos de halógeno que contienen grupos ácidos que forman sales, se emplearán adecuadamente en forma de/sales alcalinas o de sus ésteres. En el último caso se forman productos de condensación similares a ésteres, de los cuales se pueden obtener, mediante saponificación, los ácidos libres
45. respectivamente sus sales alcalinas.

En general se realizan las reacciones de tal modo que se preparan los compuestos que contienen grupos sulfamídicos, con agua en solución, o en dispersión, o bien en forma de pasta, adicionando, por ejemplo, la cantidad equivalente de sosa

50. cáustica o potasa cáustica, poniendo después en reacción los

157363



- 3 -

- compuestos empleados para la condensación. También puede trabajarse de tal forma que se adiciona simultánea y continuamente el segundo componente de reacción empleado para la obtención del producto de condensación, y potasa cáustica, a la masa de
55. reacción. Se realiza la formación de los nuevos productos, produciéndose la cantidad correspondiente de sales alcalinas inorgánicas. También puede efectuarse la reacción, prescindiendo completamente del agua, o bien en presencia de un disolvente o diluyente indiferentes
60. Los nuevos productos poseen características capilaractivas y pueden emplearse como agentes humectantes, productores de espuma, agentes de dispersión y de limpieza, ante todo en la industria textil. Pueden utilizarse por sí solos y también mezclados entre sí, y asimismo en mezcla con
65. otros productos utilizados para dichos fines en la industria textil, como por ejemplo con jabones, productos sustitutivos de jabón; con estos mismos productos, resistentes a la dureza del agua, con disolventes, mucilagos vegetales, etc. Pueden hacerse las adiciones usuales que sirven, por ejemplo, para
70. hacer inofensivas las substancias que originan la dureza del agua, como sales del ácido fosfórico que sean más pobres en agua que ácido ortofosfórico, sales del ácidonitrilotriacético. Además pueden adicionarse agentes de blanqueo, por ejemplo, perborato, persulfato, percarbonato, así como agentes estabili-
75. zantes para los productos citados en último lugar.

#### E j e m p l o s

1. En un recipiente agitador se mezclan 305 partes en peso de hexadecanosulfonamida con 250 partes en peso de lejía de sosa cáustica al 32% , formando una masa
80. homogénea, y a eso se introduce agitando fuertemente 350 partes en peso de cloracetato sódico al 65%. La reacción se produce mediante calentamiento paulatino; se mantiene la temperatura en lo posible por debajo de los 95° C. con objeto de evitar que se forme demasiado violentamente espuma en la
85. masa de reacción. También puede esperarse con introducir el



- cloracetato sódico hasta que la mezcla preparada de hexadecano-sulfonamida y lejía de sosa cáustica alcance aproximadamente los 90° C., introduciendo la sal en tal medida que la temperatura de la mezcla de reacción no sobrepase perceptiblemente de los
90. 100° C. Convenientemente se sigue aun agitando la masa de reacción durante aproximadamente una hora a 100° C., se absorbe la fusión, que por fin se ha vuelto viscosa, en agua y se separa, precipitando por medio de sal comun, el hexadecanosulfonamidacetato sódico  $C_{16}H_{33}.SO_2-NH-CH_2-COONa$ , o bien se precipita mediante adición
95. de ácido mineral el ácido sulfamidacético bruto que no se disuelve en agua. Para purificar separando de hexadecanosulfamida eventualmente mezclada, se absorbe en solución de sosa, en la que no se disuelve la sulfonamida. Al mismo tiempo pueden separarse tambien hidrocarburos eventualmente mezclados, empleando solución
100. alcalina, respectivamente alcalina sódica, diluida y caliente, caso de hallarse aun presentes tales hidrocarburos en la primera materia, a partir de la obtención de los sulfocloruros, o bien si se adicionaron, en la reacción aquí descrita, con ácido cloracético, para diluir la masa de reacción. El ácido hexadecano-
105. sulfonamidacético se disuelve fácilmente en éter, bencina, benceno y alcohol. Las sales alcalinas producen en solución acuosa fuerte espuma y muestran buena eficiencia de lavado.

- La obtención de la hexadecanosulfamida, utilizada como materia prima, se realiza del siguiente modo: se introducen en 226 partes en peso de hexadecano, simultáneamente cloro
110. y anhídrido sulfuroso, en relación e equivalente, exponiendo la masa de reacción a la luz ultravioleta y manteniendola mediante agitación en continuo movimiento. Después de hacer constar un aumento de peso en 100 partes de peso, se interrumpe la
115. entrada de gas y se separa en vacío el gas eventualmente disuelto.

- Seguidamente se ponen en un recipiente tubular de agitación refrigerable, 500 grs. de éter y agitando, se hace pasar una fuerte corriente de amoniaco. Luego se adicionan
120. lentamente, a gotas, siguiendo continuamente con el paso de amoniaco, 324 partes en peso de los cloruros hexadecanosulfónicos arriba citados, manteniéndose la temperatura de reacción entre

157363



- 5 -

- 5 y 7° C. Una vez quede introducido todo el sulfocloruro, se agita la masa de reacción durante 1-2 horas, a 15 - 20° C., haciendo pasar igualmente amoníaco. Después de enfriar se separa
125. por filtración el cloruro amónico formado y se elimina el disolvente mediante destilación. Se obtienen unas 305 partes en peso de una mezcla aceitosa de hexadecanosulfamidas que, al dejarla reposar durante bastante tiempo, se solidifica, en parte, en forma cristalina.
130. 2. 300 partes en peso de metilosulfonamidas  $R-SO_2-NH-CH_3$ , obtenidas mediante tratamiento de una fracción saturada y posteriormente hidrogenada de hidrocarburos que se forma durante la obtención de bencina mediante reducción de óxido de carbono y que tiene los límites de ebullición entre
135. 200 - 350° C., con cloro y anhídrido sulfuroso y reacción ulterior con metiloamina, se mezclan con 160 partes en peso de ácido  $\beta$ -cloropropiónico. A esta mezcla se dá entrada paulatinamente agitando y calentando al mismo tiempo, la masa de reacción a 50-90° C., a 200 partes en peso de lejía de sosa
140. cáustica al 30%. La elaboración del ácido alquilosulfometilamida- $\beta$ -propiónico bruto así obtenido de la fusión, se realiza de una manera similar como quedó descrito en el ejemplo I.
3. 500 partes en peso de una mezcla de sulfometilamidas de parafina, obtenida de parafina dura, mediante
145. tratamiento simultáneo con cloro y anhídrido sulfuroso y subsiguiente reacción con metilamina, se amasan íntimamente a 90° C. con 200 partes en peso de ácido cloracético. Siguiendo con la mezcla de la masa, se dá entrada a 200 partes en peso de lejía de sosa cáustica al 50%. Con objeto
150. de efectuar mejor la mezcla, se podrá también adicionar o mezclar a la sulfometilamida de parafina dura la misma cantidad en peso de una mezcla de hidrocarburos alifáticos que hierve a 150-200° C. Se purifica el ácido sulfonamidacético así formado, eliminándolo con solución caliente de sosa y
155. precipitando después mediante ácido mineral.
4. 128 partes en peso de una fracción de bencina totalmente saturada, que hierve desde unos 50 - 150° C.

157363

- 6 -



(obtenida mediante reducción de óxido de carbono), se transforman mediante introducción simultánea de cloro y anhídrido sulfuroso  
160. exponiendo con una lámpara de vapores de mercurio en una mezcla de compuestos que contienen cloro, azufre y oxígeno. Del producto de reacción se obtiene, mediante reacción de amoniaco líquido, una mezcla de alquilosulfamidas, cuyos radicales de alquilo contienen aproximadamente 6 - 12 átomos de carbono, siendo el  
165. rendimiento de unas 200 partes en peso.

200 partes en peso de esta mezcla alquilosulfamídica se mezclan en una máquina de amasar con 200 partes en peso de lejía de sosa cáustica al 40%, produciéndose la solución de la mezcla alquilosulfamídica. Seguidamente se  
170. introducen 320 partes en peso de bromacetato sódico, calentando la masa de reacción a unos 60-80° C. Al cabo de una hora está terminada la reacción. Se aíslan las sales sódicas de los ácidos alquilosulfamidoacéticos de acuerdo con el ejemplo 1.

5. Una fracción de hidrocarburos saturados  
175. procedente de petróleo de Pennsylvania, con los límites de ebullición entre 250 - 350° C. y un peso molecular medio de 210, se trata de tal modo simultáneamente con cloro y anhídrido sulfuroso que aproximadamente la mitad de los hidrocarburos empleados permanezca invariada. Se trata la mezcla de reacción  
180. con una solución de metilamina en éter, haciendo pasar continuamente metilamina por la mezcla. Una vez terminada la reacción se separa por filtración el metilaminoclorhidrato precipitado, eliminando el bencol por medio de destilación.

500 partes en peso de la alquilosulfometilamida  
185. así obtenida se mezclan con 200 partes en peso de lejía de sosa cáustica de una concentración del 40% de NaOH, preparando una masa homogénea. A esto se añaden 320 partes en peso de  $\beta$ -bromoetanosulfonato sódico. Se calienta la mezcla, agitando continuamente, durante unas 6 horas a 100 - 110° C. Después de  
190. terminada la reacción se ajusta la masa de reacción con agua, hasta alcanzar 4200 partes en peso, separándose en reposo, ante todo a 60 - 70° C., unas 200 partes en peso del hidrocarburo no transformado. Se evapora hasta secarse, la solución de sal

107363



- 7 -

195. que contiene la mezcla obtenida de las sales sódicas de los ácidos alquilosulfometilaminoetano-sulfónicos. Se obtiene una masa salina sólida, susceptible de pulverización, que muestra un contenido de aproximadamente 50% de las sales sódicas citadas.

200. 6. Una fracción de hidrocarburos saturados con los límites de ebullición entre 240 - 340° C., obtenida mediante reducción de óxido de carbono, se trata simultáneamente con cloro y anhídrido sulfuroso, obteniendo una mezcla de compuestos que contienen por cada mol. de hidrocarburo empleado, aproximadamente 1 átomo de cloro y azufre y 205. 2 átomos de oxígeno. De esta se obtiene, mediante tratamiento con amoníaco líquido, una mezcla de alquilosulfamidas con un peso molecular medio de aproximadamente 280.

210. 280 partes en peso de estas sulfamidas se laboran con 160 partes en peso de lejía de sosa cáustica al 50% , preparando una masa homogénea. A esto se añaden 350 partes en peso de sulfonato sódico de cloruro-p-bencílico, y se calienta el producto de reacción, mezclando continuamente, durante unas 4 - 6 horas a 70 - 90° C. Después de neutralizar se seca la masa, formándose una mezcla salina que muestra 215. un contenido de aproximadamente 66% de sales sódicas de las alquilosulfo-p-sulfobencilamidas obtenidas.

220. 7. 305 partes en peso de la mezcla de hexadecano-sulfamidas, descrita en el ejemplo 1, se disuelven con 500 partes volumétricas de lejía de 2-n-sosa cáustica. A la solución se adicionan, a la temperatura ambiente, agitando, 200 partes en peso de la sal sódica del éster cloretílico del ácido sulfúrico, calentando la masa de reacción lentamente a la temperatura del baño maria. Al cabo de unas 2-3 horas 225. está terminada la reacción. Se neutraliza la masa de reacción / ácido clorhídrico diluido y se ajusta con agua hasta alcanzar 1300 partes en peso. La masa pastosa así obtenida representa la solución al 35% de la mezcla de sales sódicas de éster sulfúrico de los hexadecanosulfamidoetanoles.

8. Como en el ejemplo anterior, se disuelven



230. 305 partes en peso de hexadecanosulfamidas en 500 partes volumétricas de lejía de 2-n-sosa cáustica. Se adicionan, agitando, a la solución calentada al baño maría, 100 partes en peso de etilenoclorhidrina. Después de calentar durante 2-3 horas queda separado un aceite débilmente
235. amarillo. Se lava este aceite con solución al 10% de sulfato sódico, deshidratando en el vacío, mediante calentamiento a unos 100° C. 350 partes en peso de las hexadecanosulfoetanolamidas así obtenidas se disuelven en 350 partes en peso de cloruro de metileno, adicionando
240. a la solución paulatinamente, a 10 - 15° C., 130 - 140 partes en peso de ácido clorosulfónico. Se agita ulteriormente durante 2 - 3 horas a 10 - 15° C. y se introduce la masa de sulfonación, a 10 - 15° C., en 200 partes volumétricas
245. de lejía de 5-n-sosa cáustica, manteniendo el caracter alcalino de la masa de reacción mediante nueva adición eventual de lejía de sosa cáustica. Ahora se realiza ajuste neutro y se evapora el producto de reacción hasta secarse. Se obtienen 450 partes en peso de un producto solido que se disuelve claro en agua y que es idéntico al obtenido
250. segun ejemplo 7.
9. 327 partes en peso de una mezcla de N-oxetilo-sulfamidas alifáticas, obtenida de una mezcla de hidrocarburos con los límites de ebullición entre 240 - 340°C y un peso medio molecular de 200 mediante reacción simultánea
255. de cloro y anhídrido sulfuroso, exponiendo con luz activa y reacción subsiguiente con etanolamina, se calientan, hasta hervir, con 1000 partes volumétricas de solución normal de etilato potásico en alcohol etílico, separando el alcohol mediante destilación hasta reducirlo a unas
260. 300 partes volumétricas. Ahora se añaden 250 partes en peso de glucósido cloretílico, agitando la mezcla durante varias horas en el baño maría. Después se separa por aspiración el cloruro potásico precipitado y se elimina el alcohol por destilación. Se obtienen 500 partes en
265. peso de un producto de reacción viscoso-aceitoso.



A este se adicionan, refrigerando, a 20 - 25° C. 100 partes en peso de ácido sulfúrico concentrado. Después de agitar brevemente a 20- 25° C. se obtiene un producto de reacción soluble en agua. Se adicionan, agitando, 100 partes en peso de hielo, ajustando la solución ácida, a 15 - 20° C., con lejía de sosa cáustica muy débilmente alcalina, y evaporando en operación subsiguiente hasta secarse. Se obtiene una masa viscosa que se solidifica después de reposar durante bastante tiempo, mostrando su solución una muy buena capacidad de formar espuma.

10. 324 partes en peso de los sulfocloruros hexadecánicos, descritos en el ejemplo 1, se transforman con anilina en una mezcla de hexadecanosulfanilidas. 380 partes en peso de hexadecanosulfanilidas se mezclan, en solución de toluol, con 40 partes en peso de amida sódica manteniéndolas durante tanto tiempo en ebullición lenta, hasta que ya no escape amoniaco. Entonces se añaden 120 partes en peso de glicerina- $\alpha$ -clorhidrina y se sigue calentando la mezcla hasta hervir. Al cabo de 3-4 horas se separa por filtración la sal comun precipitada, eliminando el toluol por destilación. El producto de reacción se diluye con igual cantidad de éter, añadiendo después, a gotas y a 10 - 15° C., 120 partes en peso de ácido clorsulfónico, agitando ulteriormente durante 2 horas a 10 - 15° C. Luego se añaden, agitando, 500 partes en peso de hielo, se neutraliza la solución a 15 - 20° C. con lejía de sosa cáustica y se evapora hasta secar. Se obtienen 560 partes en peso de un producto casi incoloro que se solidifica lentamente, siendo soluble en agua.

295.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no altere su principio fundamental. También se

300.



hace constar que dicho invento corresponde a una patente presentada en Alemania con fecha 27 de enero de 1939, nº I 63 619 IVd/120, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita patente de invención, por veinte años en España: "Procedimiento para la obtención de productos de condensación"; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento para la obtención de productos de condensación, caracterizado porque se condensan, con compuestos orgánicos de halógeno que contienen grupos ácidos formando sales, en presencia de álcalis, compuestos que contienen grupos sulfamídicos, o mezclas de tales compuestos, obtenidos mediante tratamiento simultáneo de hidrocarburos saturados alifáticos con anhídrido sulfuroso y halógeno y reacción de los compuestos así obtenidos que contienen azufre, oxígeno y halógeno, con amoníaco o con aminas primarias.

2ª.- Procedimiento para la obtención de productos de condensación, según reivindicación 1, caracterizado porque se ponen en reacción los compuestos que contienen grupos sulfamídicos, primero con halogenohidrinas de alcoholes polivalentes y realizar la reacción de los oxicompuestos así obtenidos con ácidos inorgánicos polibásicos.

"Procedimiento para la obtención de productos de condensación"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de once hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 2 de junio de 1942.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft.

Por Poder de J. GÓMEZ ACEBO