

192255

EN LA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



192255

MEMORIA DESCRIPTIVA

DE UNA PATENTE DE INTRODUCCION, POR DIEZ AÑOS EN ESPAÑA, A FAVOR DE SOCIÉTÉ ORGANICO, DE NACIONALIDAD FRANCESA, DOMICILIADA EN 38 Avenue Hoche, Paris (Francia).

sobre

"PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE ÁCIDO 11-AMINO-UNDECILICO"

----- ooo -----

En la clase de los ácidos ω -aminocarboxílicos, cuyo interés práctico como material inicial para la preparación de los productos industriales de alto valor, particularmente de las fibras textiles sintéticas, como es sabido, el ácido

5 - 11-amino-undecilico de fórmula $\text{NH}_2(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)_9\text{CO}_2\text{H}$, no ha sido descrito hasta ahora y el modo de obtenerlo es desconocido.

La solicitante ha descubierto un procedimiento de fabricación del ácido 11-amino-undecilico, fácilmente realizable, industrialmente, procediendo del ácido 11-bromo-undecilico.

10 - Este último se obtiene fácilmente por la acción del ácido bromhídrico en el ácido 10-11-undecilenico, en solución, en un sol-



192255

- vente orgánico, y en contacto con catalizadores, tales como el peróxido de benzoylo. La fijación del ácido bromhídrico, cuando no existen catalizadores, lleva a la fijación del
- 5 - hálgeno en el carbono el más sustituido, según la regla MARCOWNIKOFF, es decir, en el sentido de la formación del ácido 10-bromo-undecilico $CH^3 CH^2 Br(CH^2)^8 CO^2H$. Según los trabajos de KHARASCH y de sus colaboradores (Diario: Amer. Chemic. Soc. - T, 55, páginas 2468, 2521, 2531 - 1933 - T, 56 pag. 244 - 1934) el sentido de la fijación de los hidrácidos en las olefinas, queda invertido cuando se opera en
- 10 - contacto con los peróxidos. En el caso del ácido 10-11-undecilénico, la fijación del ácido bromhídrico, cuando se opera en contacto con los peróxidos, se hace principalmente en el sentido de la formación del ácido 11-bromo-undecilico.
- 15 - Sin embargo, se forma una cierta proporción del isomero 10-bromo. El ácido 11-bromo puede ir separado del ácido 10-bromo, por cristalización, en los solventes apropiados. Pero, así como se indica a continuación, el procedimiento según la presente patente, permite proceder, indiferentemente, del
- 20 - ácido 11-bromo-undecilico o de la mezcla de los ácidos 10 y 11 bromo, tal como se forma en la reacción del ácido bromhídrico en el ácido undecilénico.

El ácido 10-11-undecilénico, es un producto industrial fabricado por pirogenación del aceite de ricino, o de éteres-

25 - sales metílico, o etílico del ácido ricinoleico.

Es sabido que se pueden preparar aminoácidos por la acción del amoniaco en los ácidos halogenados, según el método de preparación de los aminos de Hoffmann. Se han preparado de esta manera, α y β aminoácidos procediendo de ácidos halogenados correspondientes, y eso con buenos rendimientos.

30 -

1922552



Pero, cuando el hálgeno está más lejano del grupo carboxilo, el rendimiento de aminoácido se hace menor, y es tanto más pequeño, en cuanto que la lejanía del grupo amino del carboxilo, es más grande.

- 5 - Flaschentrager y Halle, por ejemplo (Z. physiol. Ch., Tomo 159, página 286 - 1926) obtienen el ácido 10-amino-undecílico por la acción de una solución alcohólica de amoniaco en el ácido 10-bromo-undecílico con un rendimiento de cerca de 4 %. Según estos autores, este pequeño rendimiento se debe a la lejanía de los dos agrupamientos funcionales. Según Lutz (Zentr. Blatt 1910 I, página 907) los productos de reacción principales en el momento de la acción del amoniaco en los ácidos 8, 9, etc., halogenados, son los oxiácidos correspondientes.
- 10 -
- 15 - La solicitante ha descubierto que, de una manera imprevista, y en contradicción con las reglas que generalmente se admiten, se puede preparar el ácido 11-amino-undecílico por la acción del amoniaco en solución acuosa, alcohólica o hidroalcohólica en el ácido 11-bromo-undecílico, con un rendimiento que puede alcanzar y exceder de 80 % de la teórica. La
- 20 - reacción se puede realizar a temperaturas relativamente bajas y a la presión atmosférica, o bajo una presión un poquito superior, según la tensión de vapor del amoniaco.

El ácido 10-bromo-undecílico no se transforma en amino-

25 - ácido correspondiente, en las condiciones de la ejecución del procedimiento según la patente. Esta propiedad del ácido 10-bromo-undecílico, permite tratar una mezcla de ácidos 10 y 11 bromo, tal, que la misma resulte de la acción del ácido bromhídrico en el ácido 10-11-undecilenico en contacto con cata-

30 - lizadores, sin que el producto de reacción se constituya por una mezcla de los ácidos 10 y 11 aminados, cuya separación

192255 23



sería muy difícil. El ácido 10-bromo-undecílico da productos de reacción oleosos fácilmente separables del ácido 11-amino-undecílico.

5 - La velocidad de la reacción de aminación, es función de la temperatura. A 30°, la reacción, para ser completa, exige cerca de 100 horas, a 80°, queda acabada en 5-6 horas. Pero el aumento de la temperatura produce una disminución del rendimiento. Así, el rendimiento, que es de 75 hasta 80 % a 30°, es de 40 % cuando se opera a 80°. Según las comodidades de la fabricación, se puede escoger la temperatura más conveniente.

15 - Las propiedades del nuevo producto, que es el ácido 11-amino-undecílico, son las siguientes: cristaliza en el agua, se presenta bajo la forma de laminillas o agujas blancas aglomeradas en haces particularmente si se obtienen por cristalización en frío de una solución caliente poco concentrada. Si se cristalizan soluciones concentradas, los cristales son muy pequeños, que se filtran muy fácilmente. Su solubilidad en el agua hirviendo es de 6 %. La solubilidad en el agua fría es de cerca de 0,2 %. Es insoluble en el alcohol, y en la mayor parte de los solventes orgánicos. Es bastante soluble en caliente, en el ácido acético y en los fenoles. Funde a 176°. El punto de fusión de su paratolueno sulfonamida es de 91°.

25 - Los siguientes ejemplos ilustran la ejecución del procedimiento según la patente.

EJEMPLO I.- Se agitan 100 partes de ácido 11-bromo-undecílico y 300 partes de una solución acuosa de amoníaco de 25 %, durante 2 horas a la temperatura ambiente. La pasta bastante fluida que se forma va mantenida a la temperatura de 30°.

192255



La progresión de la reacción va seguida por la dosificación del bromuro de amonio formado. Después de 100 hasta 120 horas, la reacción es completa. La mezcla reaccional va desleída en 2.000 partes de agua. Se hace hervir. El amoniaco que se desprende va recogido en el agua y la solución amoniacal va utilizada para la operación siguiente. Durante la ebullición, la solución primitivamente limpia se enturbia, y una pequeña cantidad de aceite se separa en la superficie. Se decanta y se filtra la capa acuosa en caliente. Por enfriamiento, el ácido 11-amino-undecilico cristaliza. Se enjuga y se lava en el filtro con 200 partes de agua. Para obtener un producto más puro, se cristaliza de nuevo el mismo en 1.500 partes de agua hirviente. Después de filtrar, enfriar, enjugar y lavar, se obtienen 53 partes de ácido 11-amino-undecilico. Por concentración de las aguas madre, se recuperan todavía 4 partes de ácido. El rendimiento obtenido así es de 75 %.

EJEMPLO 2.- Se calienta a 60° en un recipiente cerrado, 100 partes de ácido 11-bromo-undecilico y 300 partes de una solución acuosa de amoniaco de 25 %. Se forma una solución limpia. La precipitación del ácido amino-undecilico formado empieza después de cerca de un cuarto de hora.

La reacción es completa después de cerca de 10 horas.

La recuperación del producto se hace de la manera descrita en el ejemplo I. Se obtienen 40 partes de ácido 11-amino undecilico. El rendimiento es de 53 %.

EJEMPLO 3.- Se tratan de la manera descrita en el ejemplo I, 100 partes de ácido 11-bromo-undecilico bruto que contienen: 20 % de ácido 10-bromo-undecilico, y 300 partes de una solución acuosa de amoniaco de 25 %. La recuperación del producto



se hace de la misma manera. Se obtienen 45 partes de ácido 11-amino-undecilico, lo que corresponde a un rendimiento de 75 % respecto al ácido 11-bromo empleado.

5 - EJEMPLO 4.- Se abandonan a la temperatura ambiente 100 partes de ácido 11-bromo-undecilico, 200 partes de alcohol metílico y 200 partes de una solución acuosa de amoniaco de 25 %. Después de unas horas, se forma un precipitado constituido por una mezcla de bromuro de amonio y de ácido 11-amino-undecilico. La formación de la cantidad teórica de NH_4Br es completa en
10 - cerca de 4 días. Al término de este tiempo, se separan el alcohol y el amoniaco en exceso por destilación. Se diluye en caliente, se deja cristalizar, se enjuga, se lava en el filtro con 200 partes de agua. Se vuelve a cristalizar el aminoácido así obtenido en 1.000 partes de agua. Se obtienen 46 partes
15 - de ácido 11-amino-undecilico (rendimiento: 61%).

EJEMPLO 5.- Se mantienen durante 60 horas a 30° 100 partes de ácido 11-bromo-undecilico y 300 partes de una solución de 25% de amoniaco en el alcohol etílico; después de este tiempo, se ha formado la cantidad teórica de NH_4Br .

20 - Se eliminan el alcohol y el amoniaco en exceso por calentamiento en el baño de maría. Se recupera el residuo con 1.500 partes de agua en ebullición. Se continúa como en el ejemplo 4. Se obtienen 49 partes de ácido 11-amino-undecilico (Rendimiento: 65%).

25 -

N O T A
=====

En resumen; la presente patente de introducción recaerá sobre las siguientes reivindicaciones:

1a.- Procedimiento de preparación de ácido 11-amino-undecilico, caracterizado por consistir en hacer obrar una solución acuosa, alcoholica o hidroalcoholica, de amoniaco en el.
30 -

19225



ácido 11-bromo-undecilico.

5 - 2a.- Procedimiento, según la reivindicación anterior, caracterizado por consistir en hacer obrar una solución acuosa, alcoholica o hidroalcoholica de amoniaco en una mezcla de ácidos 11 y 10-bromo-undecilico, tal como resulta de la reacción entre el ácido bromhídrico y el ácido 10-11-undecilenico, dando el ácido 10-bromo-undecilico, por esta reacción, productos oleosos que pueden separarse fácilmente del ácido 11-amino-undecilico.

10 - 3a.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el ácido 11-amino-undecilico presenta las siguientes características: punto de fusión, 176°; punto de fusión de su para-tolueno sulfonamida, 91°; solubilidad en el agua hirviente, 6%; solubilidad en el agua fria, cerca de 0.2 %; insolubilidad en el alcohol y en la mayor parte de los solventes orgánicos; solubilidad relativa en caliente en el ácido acético y en los fenoles; se presenta en forma de laminillas o agujas blancas cuando se cristaliza por enfriamiento en una solución acuosa.

20 - 4a.- "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE ACIDO 11-AMINO-UNDECILICO".

Según se describe en la presente memoria que consta de siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 23 de Marzo de 1.950.

PATENTE DE INVENCION

192256

192256

192256

MEMORIA

descriptiva sobre "UN PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE OBJETOS DE
ESTRUCTURA ESPONJOSA O CELULAR".

A FAVOR DE:

Don JUAN ANTONIO DE FABREGUES-BOIXAR SOLER

Barcelona.

Presentada el: