

192485



192485

MEMORIA DESCRIPTIVA

DE UNA PATENTE DE INVENCION, POR VEINTE AÑOS EN ESPAÑA, A FAVOR DE LA " SOCIETE ORGANICO ", DE NACIONALIDAD FRANCESA, DOMICILIADA EN PARIS, Avenue Hochs, 38 (FRANCIA).

Sobre :

" PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ACIDOS AMINO-CARBOXILICOS ".

=====

Sabido es que se pueden preparar amino - ácidos por la acción del amoniaco en los ácidos halogenados, según el método de Hoffmann para la preparación de las aminas.

5 - Se han preparado así - amino - ácidos á partir de ácidos halogenados correspondientes, y eso con buenos rendimientos. También es sabido que el rendimiento de amino-ácidos se hace tanto más pequeño en cuanto que el grupo amina se aparta más del carboxilo.

10 - Por ejemplo, Flaschentrager y Halle (Z.fur Physiol.Ch. 159-286-1926) no han obtenido el ácido 10-amino-undecilico por la acción de una solución alcoholica de amoniaco en el ácido 10-



bromo-undecilico, más que con un rendimiento de cerca de 4%. Según estos autores, este pequeño rendimiento se debe á la lejania de los dos grupos funcionales. Según Lutz (Zentral Blatt 1907 - 1910), los productos de reacción principales, durante la acción del amoniaco en los ácidos β , γ , δ , etc., halogenados, son oxiacidos correspondientes. La proporción de estos últimos aumenta con la lejania entre el halogeno y el grupo carboxilo.

Asimismo, en la obra bien conocida "Die Methoden der Org. Chem." de Houben (T.4, 4ª edición 1941), está indicado que si el método de preparación de los α -amino-ácidos es más cómodo consiste en la acción del amoniaco en los ácidos α halogenados (p.734), se escogen otros métodos de síntesis para los amino-ácidos cuyo grupo amina está más apartado del grupo carboxilo (p. 751).

Ya se había comprobado (patente francesa 928.625 del 21 de Abril de 1944) que el ácido 11-bromo-undecilico se transforma fácilmente en ácido 11-amino-undecanoico por la acción del amoniaco, mientras que el ácido 10-bromo-undecanoico no lleva al ácido 10-amino-undecanoico, en las mismas condiciones. Pero se consideraba este hecho como excepcional.

Ahora bien, la solicitante ha reconocido que la distancia entre el carboxilo y el halogeno no es el factor decisivo y que, lo que es importante, es que el halogeno esté fijado en un átomo de carbono primario, o en otros términos, en un átomo de carbono unido con dos átomos de hidrógeno:





representando X un átomo de halogeno, Los ácidos halogenocarboxílicos que contienen el agrupamiento $X-CH_2$ - también pueden ir designados como ácidos ω -halogenocarboxílicos. Cuando se someten los ácidos halogenados definidos arriba a la acción de soluciones acuosas, alcoholicas o hidro-alcoholicas de amoniaco, los mismos se transforman fácilmente, y con buenos rendimientos, en ácidos ω -amino-carboxílicos correspondientes, aún cuando el halogeno está fijado en un átomo de carbono más apartado que la posición β respecto al grupo carboxílico o, en otros términos, aún cuando el átomo de halogeno está fijado en un átomo de carbono separado del grupo carboxílico por cadenas que llevan más de un átomo de carbono.

Estos resultados son imprevistos con respecto a los informes que se encuentran en la literatura.

x La reacción tiene lugar a temperaturas relativamente bajas, Su velocidad aumenta con la temperatura. En cambio, el rendimiento de amino-ácidos disminuye con el aumento de temperatura. Para que los rendimientos obtenidos queden satisfactorios, la temperatura de reacción no debe superar $80^{\circ} C$ y, preferiblemente, debe ser inferior a $60^{\circ} C$.

El ejemplo siguiente, relativo a la preparación del ácido 10-amino-decanoico, sirve para ilustrar el procedimiento según el invento, sin limitar el mismo. En este ejemplo, las partes se entienden en peso.

EJEMPLO.- Se procede de ácido 10-bromodecanoico que se puede preparar, por ejemplo, por oxidación de bromuro de undecileno o por la acción de una solución acética de ácido bromhídrico en el ácido 10-oxidodecanoico.



Se introducen 770 partes de ácido 10-bromodecanoico, en el estado fundido, en 6000 partes de una solución acuosa de amoníaco de 25 % de este último. Se agita la mezcla. La masa, bastante fluida, que se forma va mantenida acerca de 15 C. La dosificación del bromuro de amoníaco formado sigue a la marcha de la reacción.

La misma queda acabada después de cerca de 6 días. Después de este tiempo, se enjuga la masa reaccional. Se lava la torta por el agua y después se adiciona con 10 litros de agua hirviente. Se acidifica hasta un pH de cerca de 5,4. Se separa un poco de productos oleosos y un producto insoluble, constituido principalmente por el ácido amino-dodecanoico: $\text{NH} \left[(\text{CH}_2)^9 - \text{COOH} \right]^2$. Se filtra en caliente y se lleva el filtrado limpio a un pH de 6 a 6,3 por adición de un poco de amoníaco. Se deja enfriar. El ácido 10-amino-decanoico cristaliza. Se separa el mismo por enjugamiento, se lo hace secar en la estufa a 80 C. Se obtienen así 400 partes de ácido 10-amino-decanoico que funde a 177 C. En las aguas de madre se recuperan todavía 40 partes de este ácido. Respecto a la tetraica, el rendimiento es de 77 %.

Se pueden utilizar los mismos medios para la amonificación de otros ácidos ω , halogenados, tales como, por ejemplo, el ácido ω -bromobutanoico, el ácido ω -bromovalerianoico, el ácido ω -bromosteárico.

N O T A

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

1.- Procedimiento para la preparación de ácidos amino-carboxílicos, caracterizado por hacer obrar una solución de



amoniaco, preferiblemente una solución acuosa, alcohólica o hidroalcohólica, sobre los ácidos carboxílicos halogenados que llevan el halógeno en un átomo de carbono, que está situado en posición α respecto al carboxilo, estando unido

5 - este átomo de carbono, con dos átomos de hidrógeno.

2^a.- Procedimiento, según la reivindicación 1^a, caracterizado por el empleo de ácido 10-bromodecanoico, para obtener el ácido 10-aminodecanoico.

3^a.-PROCEDIMIENTO, PARA LA PREPARACION DE ACIDOS AMINO-

10 - CARBOXILICOS.

Según se describe en la presente memoria que consta de cinco hojas escritas a máquina.

Madrid, 11 de Abril de 1.950

Francisco Javier Plaza
P. P.