

mc/

Caso M 2.

19 7 5 9 5



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

a favor de

V A R I A P A T, A.G. - de nacionalidad suiza - domicilia-  
da en Grosspeterstrasse 12 - BASILEA (Suiza),

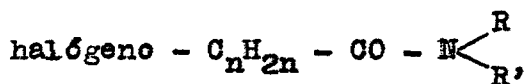
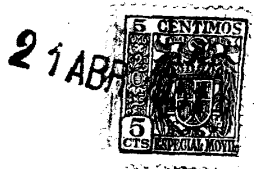
por:

" Procedimiento de preparación de compuestos cuaternarios  
de amonio ".

-----:oOo:-----

M e m o r i a   D e s c r i p t i v a

Se ha comprobado que pueden obtenerse nuevos  
compuestos amónicos cuaternarios trifluorometilados, con  
valiosas propiedades, haciendo actuar amidas de ácidos  
grasos halogenados del tipo



5 con halógeno fácilmente reemplazable, donde R representa un resto no sustituido, o sustituido de un modo cualquiera, de alquilo, de aralquilo, de arilo, o un resto heterocíclico, y R' designa el hidrógeno, el alquilo, el aralquilo o el arilo, sobre amoníaco o aminas primarias, secundarias o terciarias alifáticas, alifáticas-aralifáticas, 10 alifáticas-hidroaromáticas, alifáticas-aromáticas, aralifáticas, hidroaromáticas, aromáticas o cíclicas, y alquilando o aralquilando las amidas de aminoácidos grasos primarios, secundarios o terciarios así obtenidos, respectivamente, por medio de agentes alquilantes o aralquilantes, 15 con objeto de producir compuestos cuaternarios; ha de entenderse desde luego que en las reacciones precitadas se recurrirá siempre por lo menos a un componente que contenga el grupo trifluormetilo.

20 Las amidas de ácidos grasos halogenados utilizadas como productos iniciales se preparan haciendo actuar ácidos grasos halogenados o derivados apropiados, como los ésteres, halogenuros o anhídridos, sobre aminas primarias o secundarias del tipo



30 donde R designa un resto no sustituido o sustituido de un modo cualquiera, de alquilo, aralquilo, arilo o un resto heterocíclico, y R' el hidrógeno o un resto de alquilo, aralquilo o arilo.

Como aminas de esta composición se pueden uti-



lizar:

Dodecilamina, mezclas de aminas laurificas C<sub>8</sub>-  
C<sub>12</sub>, laurilanilina,  $\alpha$ -fenil-dodecilamina, p-clorobencil-  
 $\alpha$ -dodecil-amina, 4-metil-benzil- $\alpha$ -dodecilamina, esteari-  
5 lamina, bencil-amina, 3,4-diclorobencilamina, anilina, to-  
luidina, xilidina, p-cloroanilina, o-cloroanilina, 3,4-  
dicloroanilina, anisidina, 2,4-dicloroanilina, 2,5-dicloro-  
anilina, 3-trifluormetil-anilina, 3-trifluorometil-4-cloro-  
anilina, 3-trifluorometil-6-cloroanilina, 2,4,6-tricloroani-  
10 lina, 3,4,5-tricloroanilina, pentacloroanilina, 4-cloro-N-  
etil-anilina, N-etil-o-toluidina, 2,6-dimetilanilina, 1,3-  
diamino-4-clorobenceno, 3,4-dicloro-N-(4'-clorobencil)-ani-  
lina, 3-trifluorometil-(4'-clorobencil)-anilina, benzoil-p-  
fenilendiamina, 4-aminodifenilo, 4-acetamino-4'-aminodife-  
15 nilo, 4,4'-diaminodifenilo, 4,4'-diaminoestilbeno, 4,4'-  
diamino-difenilsulfuro, 4,4'-diamino-difenilurea, 4,4'-  
diamino-difenilsulfona, dianilida-4-4'-diaminomaleica, éter  
4-amino-2',4'-diclorodifenílico, 1-amino-2-metoxi-5-tri-  
fluormetilbenceno, 1-amino-4-trifluormetilbenceno, 1-amino-  
20 2-trifluormetilbenceno, 1-amino-3-5-bi-trifluormetilbenceno,  
1-amino-2-5-bi-trifluormetilbenceno, 1-amino-2-cloro-5-  
trifluormetilbenceno, 1-amino-2-nitro-4-benzotrifluoruro,  
éter 4-cloro-2-amino-3'-trifluormetil-1-1'-difenílico,  
éter 2-amino-3'-trifluormetil-1-1'-difenílico, 4-amino-  
25 o bien 2-amino-trifluormetil-sulfobenceno, 4-cloro-2-amino-  
fenil-metilsulfona, 5,8-dicloro-1-naftilamina, 3-cloro-4-  
metil-6-metoxianilina, 3,4-dicloro-6-metoxianilina, 4-nitra-  
nilina, difenilamina, éter 4-4'-dicloro-2-amino-1-1'-dife-  
nílico, 4'-cloro-4-aminodifenil-sulfona, éter 4-cloro-4'-  
30 trifluormetil-2'-amino-1-1'-difenílico, 2-aminobenzotiazol,  
óxido de 4-cloro-3'-amino-difenileno, 3-aminofenotioxina,  
benzhidrilamina, 4,4'-dicloro-benzhidrilamina, 4-amino-3'-

21 ABR.



trifluormetil-benzanilida, 4-aminobenceno-3'-4'-diclorosulfoanilida, 4-amino-3'-4'-diclorobenzanilida, diclorocarbazol, etc.

5 Si se hacen intervenir diaminas en la reacción, pueden utilizarse al efecto una o dos moléculas de ácido graso halogenado o sus derivados.

10 Para estos ácidos grasos halogenados o sus derivados se puede recurrir, por ejemplo, a los siguientes: ácido acético  $\alpha$ -halogenado, ácido propiónico  $\alpha$ -halogenado, ácido butírico  $\alpha$ -halogenado, ácido valerianico  $\alpha$ -halogenado, ácido graso de nuez de palma  $\alpha$ -halogenado, ácido propiónico  $\beta$ -halogenado, ácido succínico  $\alpha$ -halogenado, y otros.

15 La preparación de las amidas de ácidos grasos halogenados se efectúa según un procedimiento conocido, por ejemplo mediante reacción de los halogenuros de ácidos grasos halogenados, en presencia o en ausencia de disolventes, con las aminas mencionadas.

20 La reacción de las amidas de ácidos grasos halogenados así preparadas con aminas se practica según métodos conocidos; con amoníaco o aminas primarias, secundarias y terciarias produce respectivamente las amidas de aminoácidos grasos primarios a cuaternarios correspondientes, con separación de halogenuro de hidrógeno.

25 Estas aminas secundarias y terciarias sometidas a la reacción pueden llevar en el átomo de nitrógeno sustituyentes similares o distintos; en todas las aminas pueden emplearse cuerpos de sustitución cualesquiera, en particular uno o varios grupos alquilados, átomos de halógenos o grupos de trifluormetilo; estas aminas pueden ser de estructura simple o compuesta, y contener uno o varios átomos heterogéneos.

30

Como aminas susceptibles de tal transformación se

21 ABR



197595

mencionarán las que siguen:

Amoníaco, metilamina, etilamina, etanolamina, propilamina, alquilamina, isopropilamina, butilamina, amilamina, isoamilamina, hexilamina, 2-etil-hexilamina, dodecilamina,  $\alpha$ -dodecil-bencilamina, bencilamina, fenil-etilamina, 4-clorobencilamina, 3,4-dicloro-benzilamina, benzhidrilamina, 4,4'-dicloro-benzhidrilamina, dimetilamina, dietilamina, metil-etilamina, dipropilamina, metil-propilamina, etil-propilamina, dibutilamina, diamilamina, dihexilamina, di-2-etil-hexilamina, metil-butilamina, dialilamina, dietanolamina, dietilamino-etanol, dimetilamino-etanol, dipropanolamina, N-metil-bencilamina, N-metil-4-cloro-bencilamina, N-etil-4-cloro-bencilamina, 3,4-dicloro-anilida metil-aminoacética, 3-trifluormetil-anilida metilaminoacética, 3-trifluormetil-5-cloranilida metilaminoacética, N-metil-dodecilamina, N-metil- $\alpha$ -dodecil-bencilamina,  $\omega$ -metilamino-4-clorobenzofenona, piperidina, 2-metilpiperidina, morfolina, tetrahidroquinolina, trimetilamina, trietilamina, N-dimetil-bencilamina, N-dimetil-4-clorobencilamina, N-dimetil-3-4-diclorobencilamina, N-dietil-3-4-diclorobencilamina, 3-trifluor-metilanilida dimetilaminoacética, 3,4-dicloroanilida dimetilaminoacética, 3-trifluormetil-4-cloranilida dietilaminoacética, 4-(4'-clorofenoxi)-anilida dimetilaminoacética, 4-trifluormetilanilida dimetil-aminoacética, 4-clorofenil-O-dimetilamino-etiluretano, 3-trifluor-metilfenil-O-dimetilamino-etiluretano, 3-trifluormetil-4-clorofenil-O-dimetilamino-etiluretano,  $\omega$ -dimetilamino-4-cloroacetofenona, dodecilamida dimetilamino-acética, dimetilamino-dodecilamina, dietilamino-dodecilamina, N-dimetil- $\alpha$ -dodecil-bencilamina, dimetilamino-etilen-3-4-diclorobenzamida, dimetilamino-propilen-3-4-diclorobenzamida, dimeti-



lamino-etilen-3-trifluormetil-benceno-sulfamida, dimetilamino-etilen-3-trifluormetil-4-clorobencenosulfamida, dimetilamino-etilen-3-4-diclorobenceno-sulfamida, dietilamino-etilen-4-trifluormetil-bencenosulfamida, éster dimetilamino-acético-fenflíco, metilamino-bi-(3-trifluormetil-4-cloroanilida acética), metilamino-bi-(3-trifluormetil-anilida acética), N-dimetil-4-clorofenoxi-etilamina, N,N'-dietilpiperacina, N,N'-dibencilpiperacina, N,N'-di-4-clorobencilpiperacina, N,N'-di-(3,4-diclorobencil)-piperacina, 3,4-dicloroanilida piperidin-acética, etc.

Cuando, para hacer reaccionar amidas de ácidos grasos halogenados con las aminas mencionadas, estas aminas se eligen de modo que se produzcan amidas de ácidos grasos primarios, secundarios o terciarios, se practicará respectivamente una alquilación o aralquilación hasta conseguir la sustitución cuaternaria del átomo de nitrógeno. Esto se efectúa con los alquilantes usuales, por ejemplo, los ésteres de ácidos minerales de alcoholes saturados o no saturados, halogenuros de alquilo, aralquilo o alquileno, hidrinas de halógenos, sulfato de dialquilo, etc., o bien por fijación de ésteres sulfónicos. Otros alquilantes que entran en consideración, sobre todo para las bases terciarias, son ésteres de ácidos grasos halogenados, amidas de ácidos grasos halogenados, alquiluretanos halogenados, quetonas  $\omega$ -halogenadas, alquilureas halogenadas, éteres, paliéteres y tioéteres alquílicos halogenados, ésteres carbónicos alquílicos halogenados, acilaminas alquílicas halogenadas, ésteres alquílicos halogenados, etc.

Para todas las reacciones se impondrá la condición de que los compuestos cuaternarios de amonio que puedan obtenerse contengan al menos un grupo de trifluormetilo.



5 Eligiendo bien los componentes necesarios para la síntesis, es posible obtener compuestos amónicos trifluorometilados determinados que presentan propiedades específicas. El resto de trifluorometilo puede estar contenido  
10 al principio en las amidas de ácidos grasos halogenados, por ejemplo, en la cloroaceto-3-trifluorometilanilida, en la cloroaceto-3-trifluorometil-4-cloroanilida, en la  $\alpha$ -cloro-propionil-3-trifluorometilanilida, en la cloroaceto-4-trifluorometilanilida, etc.; o bien en uno de los cuerpos  
15 arálgilantes, como la 3-trifluorometilanilida de ácido graso halogenado, en el 3-trifluorometil-4-clorofenil-O-clorotiluretano, etc.

Una variante del procedimiento descrito para preparar compuestos de amonio trifluorometilados consiste  
15 en utilizar, en las reacciones descritas, en vez de amidas de ácidos grasos halogenados, ésteres de ácidos grasos halogenados que contienen un halógeno capaz de tomar parte en la reacción, por ejemplo, un éster cloroacetofenólico. De este modo se obtienen ésteres fenólicos de amino-  
20 ácidos grasos cuaternarios. Estos pueden entonces ser amidados seguidamente, por ejemplo, en solución o emulsión acuosa o hidroalcohólica, con aminas como la 3-trifluorometilanilina, para obtener, mediante cambio del fenol, las amidas de aminoácidos grasos cuaternarios que contienen  
25 el grupo trifluorometilo.

Las nuevas amidas de aminoácidos grasos cuaternarios trifluorometilados pueden emplearse para los fines más diversos. Combinando en forma apropiada los componentes de reacción se pueden obtener, por ejemplo, productos  
30 auxiliares notables para el tratamiento de materias textiles, destinados a preservar lana, pieles, plumas, etc. de

21AB



la polilla y de otros organismos nocivos. Por su marcada  
 eficacia, estos nuevos compuestos de amonio trifluormeti-  
 lados se distinguen de otros productos ya propuestos para  
 usos análogos. Mediante sustituciones apropiadas se ob-  
 5 tienen fungicidas y bactericidas para los más diversos do-  
 minios de aplicación. Estos productos pueden utilizarse  
 tanto para tratar tejidos como para la lucha propiamente  
 dicha contra los parásitos, por ejemplo, como agentes para  
 tratar semillas o proteger plantas.

10

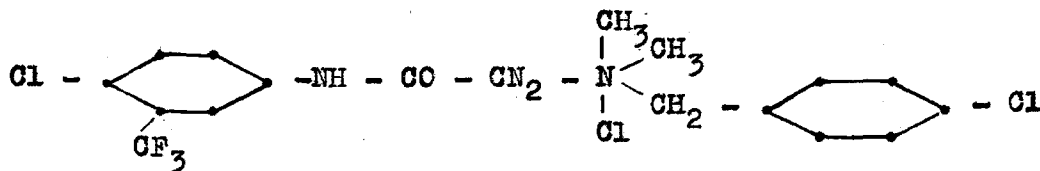
EJEMPLO 1º.

15

a) En 200 partes de ester acético o de benceno,  
 con un poco de cloruro de 4-clorobencilo en exceso, se agi-  
 tan a 60º durante doce horas, 50 partes de 3-trifluormetil-  
 4-cloranilida dimetilaminoacética preparada según el proce-  
 dimiento conocido a partir de 3-trifluormetil-4-cloranilina  
 y cloruro de cloroacetilo, con reacción entre la cloroaceto-  
 3-trifluormetil-4-cloranilida y la dimetilamina. El polvo  
 blanco que se precipita se aspira, se lava con éter y se  
 seca en el vacío. El nuevo compuesto es soluble en agua,  
 20 y dá una solución clara; corresponde a la fórmula de estruc-  
 tura siguiente:

20

25

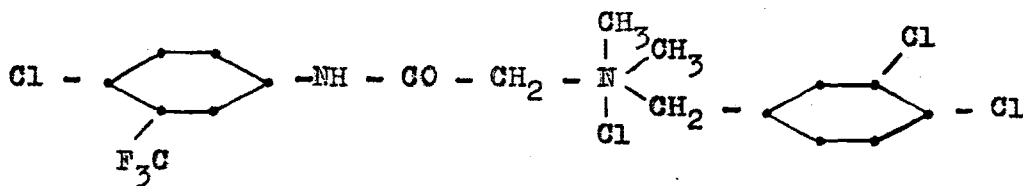


30

b) Si en vez de cloruro de p-clorobencilo se em-  
 plea una cantidad correspondiente o en exceso de cloruro de  
 3,4- diclorobencilo, se obtiene un producto con esta fórmu-  
 la de constitución:

197595

21AB



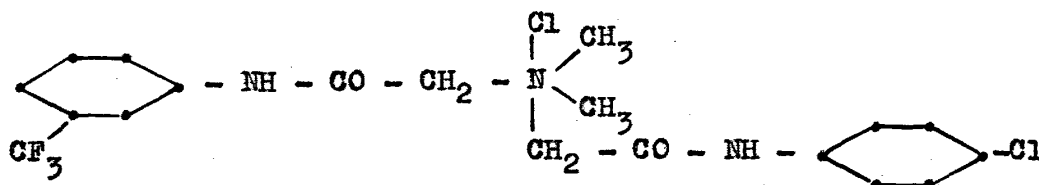
5

EJEMPLO 2º.

a) 25 partes de 3-trifluormetilanihida dimetila-  
 mino-acética, preparada según el procedimiento conocido a  
 partir de trifluormetilanihina y cloruro de cloroacetilo,  
 con reacción entre la cloroaceto-3-trifluormetilanihida y la  
 dimetilemina, se hierven durante una noche con una cantidad  
 calculada de 4-cloranilhida cloroacética en 200 partes de és-  
 ter acético. El polvo blanco que se precipita se aspira, se  
 lava con és-ter acético y luego con éter y se seca en el va-  
 cío. El nuevo compuesto cuaternario corresponde a la siguien-  
 te fórmula:

10

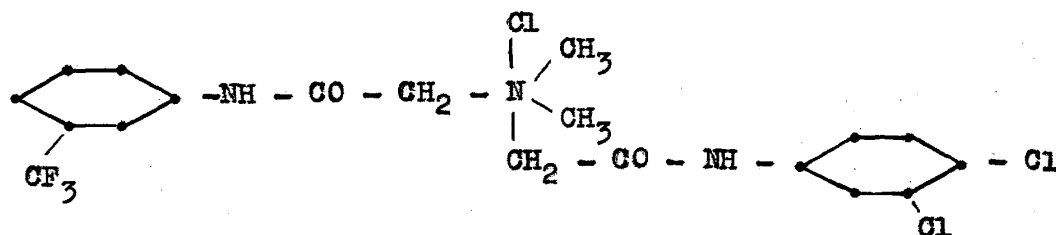
15



20

b) Utilizando como aralquilante cloroaceto-3-4-  
 dicloranilhida, se obtiene un nuevo compuesto cuaternario que  
 corresponde a la fórmula de constitución siguiente:

25



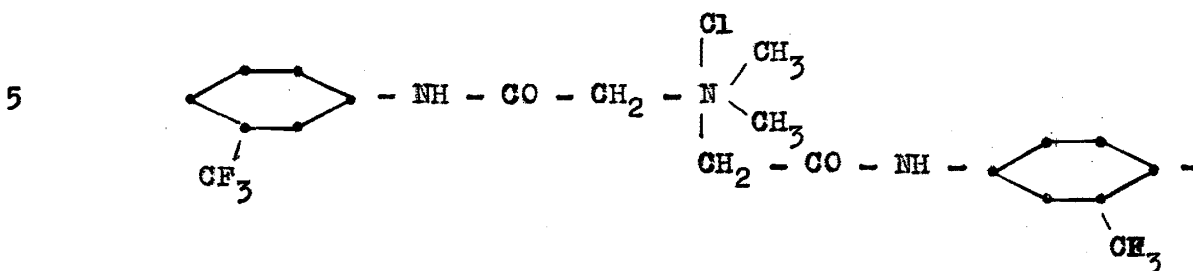
30

c) Si se emplea como aralquilante cloroaceto-3-

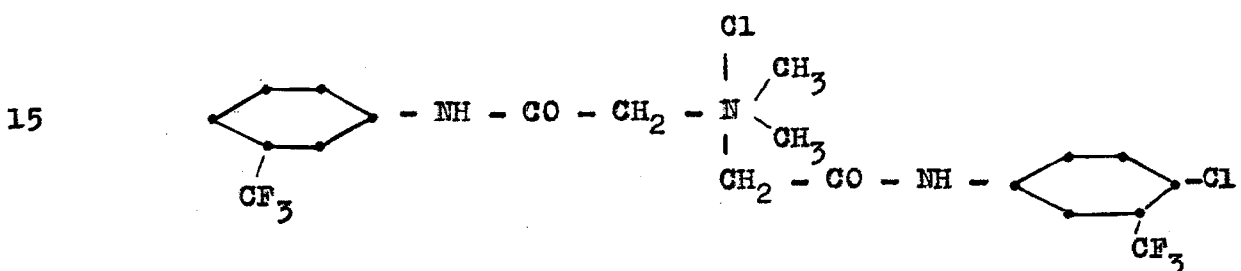


197595

trifluormetil-anilida, se obtiene un nuevo compuesto cuaternario de la siguiente fórmula de constitución:



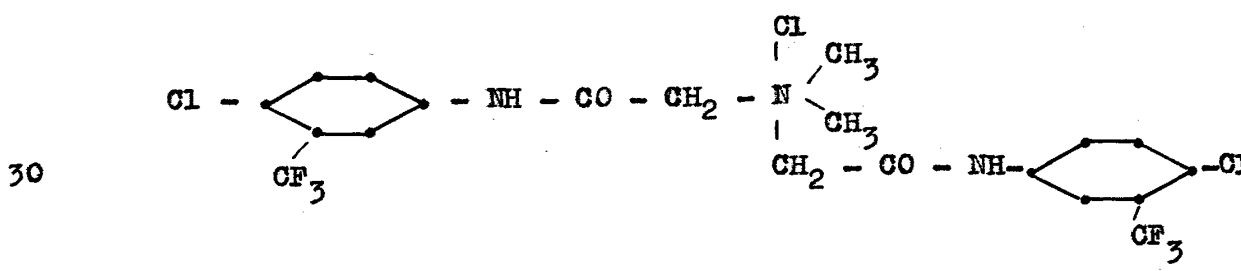
d) Si como aralquilante se toma cloroaceto-trifluormetil-4-cloranilida, se obtiene un nuevo compuesto cuaternario que corresponde a la fórmula de constitución siguiente:



EJEMPLO 3º.

20 Se hierven en éster acético durante una noche, agitando, cantidades moleculares de 3-trifluormetil-4-cloranilida dimetilaminoacética y de cloroaceto-3-trifluormetil-4-cloranilida. Del conjunto se separa un producto difícilmente soluble en agua, el cual se aspira a través de un filtro, se lava con éster acético y con éter, y se seca. Su

25 constitución corresponde a la fórmula siguiente:



197595

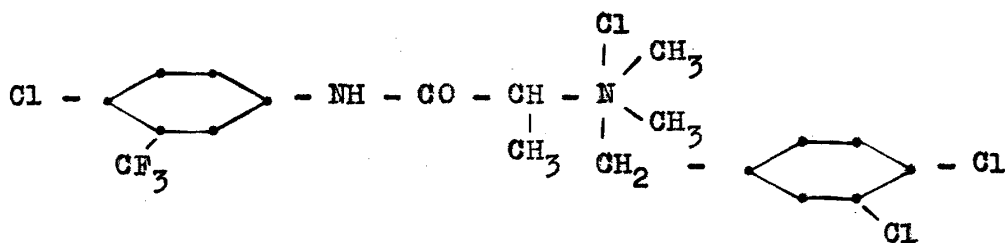
21 ABR.



EJEMPLO 4º.

a) Se disuelven en éster acético y se hierven a reflujo durante doce horas 15 partes de 3-trifluormetil-4-cloranilida del ácido α -dimetilaminopropiónico con cloruro de 3,4-diclorobencilo en exceso. El polvo blanco que se precipita se filtra, se lava con éster acético y con éter, y se seca. Su constitución corresponde a la fórmula siguiente:

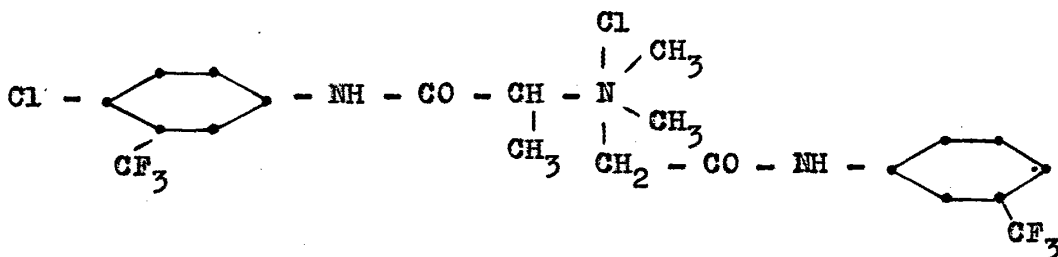
10



15

b) Empleando cloroaceto-3-trifluormetil-anilida en vez de cloruro de 3,4-diclorobencilo, se obtiene un compuesto de la constitución que sigue:

20



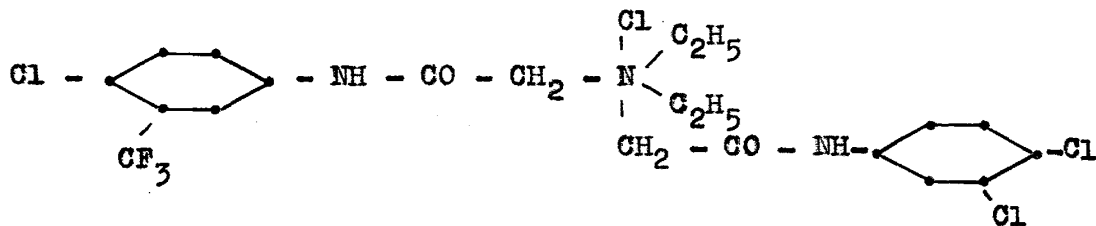
25

EJEMPLO 5º.

a) Se disuelven en éster acético y se calientan a reflujo durante doce horas cantidades moleculares de 3-trifluormetil-4-cloranilida dietilaminoacética con cloroaceto-3-4-dicloranilida. El precipitado blanco que se separa se filtra y se lava con éster acético y con éter, y corresponde a la fórmula de estructura

30

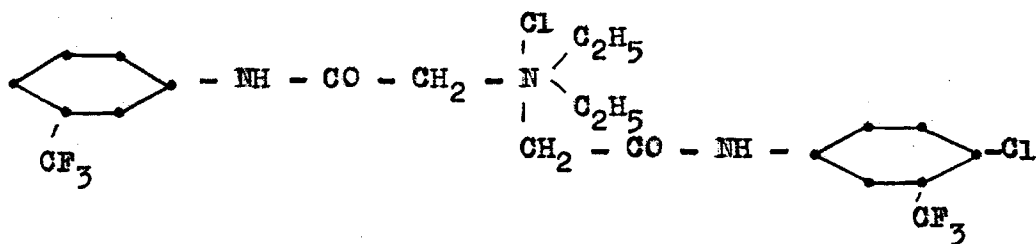
21AB



5

b) Mediante una reacción análoga entre la 3-trifluormetil-anilida dietilaminoacética y la 3-trifluormetil-4-cloranilida cloroacética se obtiene un producto de condensación de la siguiente fórmula:

10

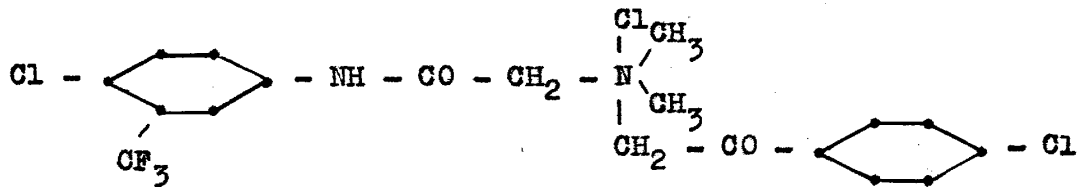


15

EJEMPLO 6º.

Se disuelven en éster acético y se hierven durante unas horas 20 gramos de 3-trifluormetil-4-cloranilida dimetil-aminoacética con ω-cloro-4-cloroacetofenona. Se precipita un compuesto cuaternario de fórmula:

20



25

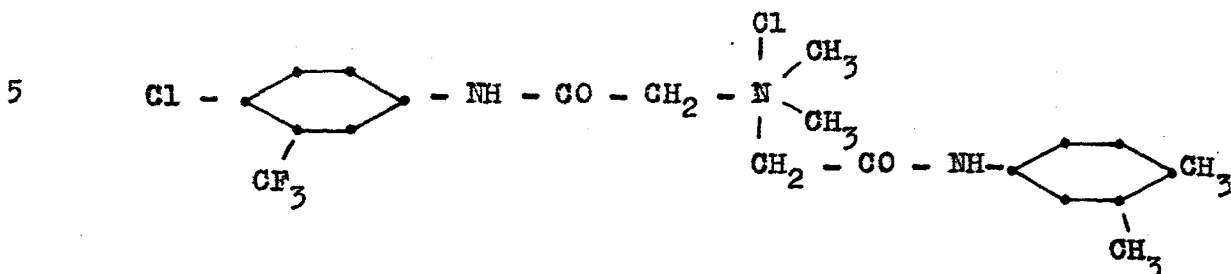
EJEMPLO 7º.

Se disuelven en éster acético y se calientan a reflujo durante unas horas cantidades equimoleculares de 3-trifluormetil-4-cloranilida dimetilaminoacética y de cloro-aceto-3-4-dimetilanilida. El polvo incoloro que se precipi-

30



ta se recoge por filtración, se lava con éster acético y con éter, y se seca. Corresponde a la fórmula siguiente:



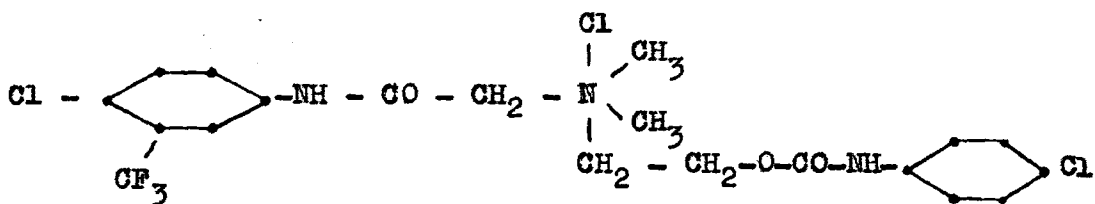
10

EJEMPLO 82.

Se disuelven en benceno clorado y se calientan a reflujo durante veinticuatro horas cantidades equimoleculares de 3-trifluormetil-4-cloranilida dimetilaminoacética y de 4-clorofenil-O-cloroetiluretano. El producto precipitado se recoge por filtración, se lava con benceno clorado y se seca. Corresponde a la fórmula de constitución siguiente:

15

20

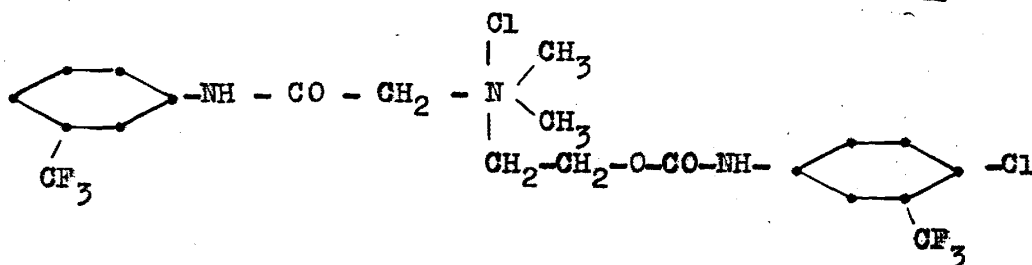
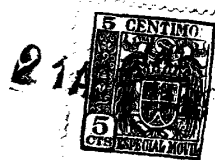


25

El mismo producto se obtiene mediante reacción entre el 4-clorofenil-O-dimetilamino-etiluretano y la cloroaceto-3-trifluormetil-4-cloranilida.

30

b) Por una reacción correspondiente entre la 3-trifluormetilanilida dimetilaminoacética y el 3-trifluormetil-4-clorofenil-O-cloroetiluretano, o entre el 3-trifluormetil-4-clorofenil-O-dimetilamino-etiluretano y la 3-trifluormetilanilida cloroacética, se obtiene un compuesto cuaternario de la siguiente constitución:

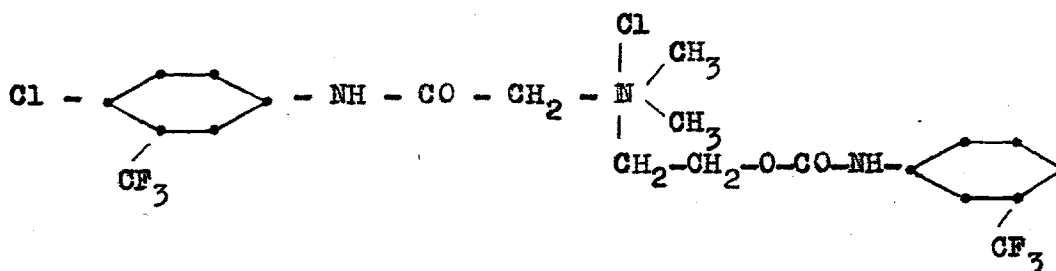


5

o) Mediante una reacción correspondiente entre la 3-trifluorometil-4-cloranilida dimetilaminoacética y el 3-trifluorometil-fenil-O-cloroetiluretano, o entre el 3-trifluorometil-fenil-O-dimetilamino-etiluretano y la 3-trifluorometil-4-cloranilida cloroacética, se obtiene un compuesto cuaternario de la siguiente estructura:

10

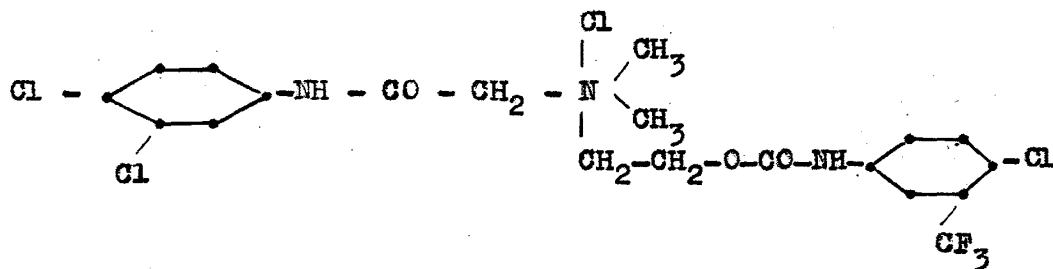
15



20

d) Por una reacción análoga de 3-trifluorometil-4-clorofenil-O-dimetilamino-etiluretano con cloroaceto-3-4-dicloranilida, se produce un compuesto de la constitución siguiente:

25



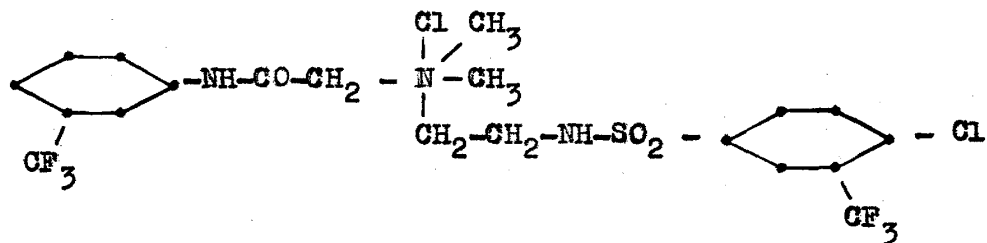
30

## EJEMPLO 92.

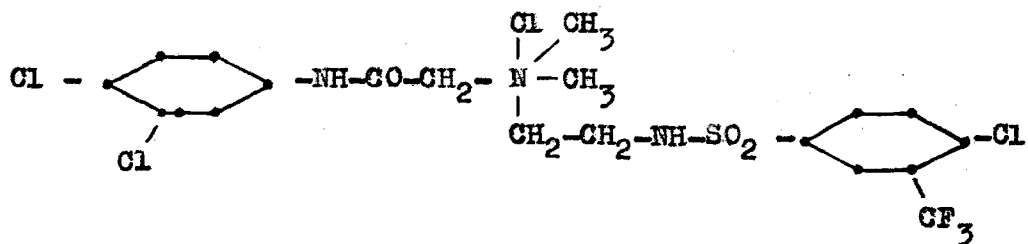
Se disuelven en éster acético y se hierven a



reflujo durante doce horas 20 gr. de dimetilaminoetilen-3-trifluormetil-4-clorofenilsulfamida, preparada haciendo actuar sulfocloruro de 3-trifluormetil-4-clorobenceno sobre la dimetiletilendiamina asimétrica y la cantidad correspondiente, determinada por cálculo, de cloroaceto-3-trifluormetil-anilida. El polvo blanco que se precipita se recoge por filtración y se lava con éster acético. Su constitución corresponde a la fórmula:



15 b) Una reacción correspondiente entre dimetilaminoetileno-3-trifluormetil-4-clorofenilsulfamida y 3,4-dicloranilida cloroacética dá el producto de condensación siguiente:



25 EJEMPLO 102.

Durante varias horas se hacen reaccionar a reflujo con la cantidad calculada de cloroaceto-3-trifluormetil-4-cloranilida en éster acético, 25 gr. de dimetilaminopropileno-3-4-diclorobenzamida, preparada a partir de cloruro de 3,4-diclorobenzoylo y dimetilaminopropilamina

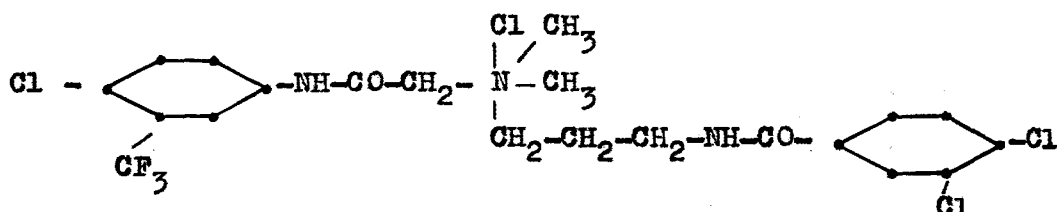
30

21 ABR.



asimétrica. El polvo precipitado se recoge por filtración, se lava con éster acético y se seca; su constitución es como sigue:

5



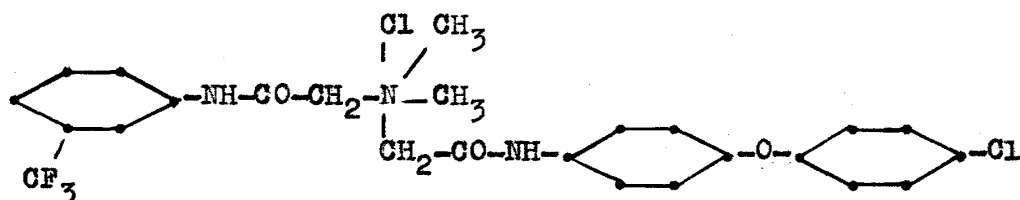
10

## EJEMPLO 11.

a) Se disuelven en 100 partes de éster acético y se calientan a reflujo durante veinticuatro horas 15 gr. de cloroaceto-3-trifluorometilánilida y la cantidad calculada de 4-(4'-clorofenoxi)-anilida dimetilaminoacética, eliminando en seguida el disolvente. Se recristaliza el producto en alcohol diluido, y corresponde a la fórmula de constitución siguiente:

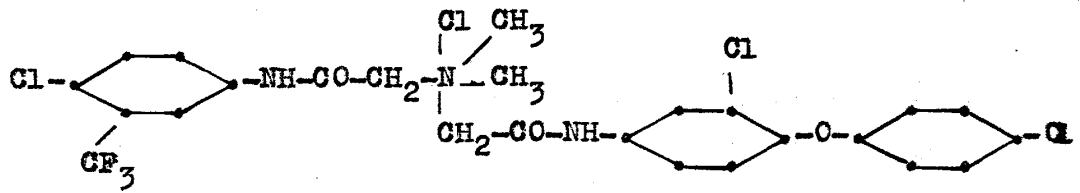
15

20



25

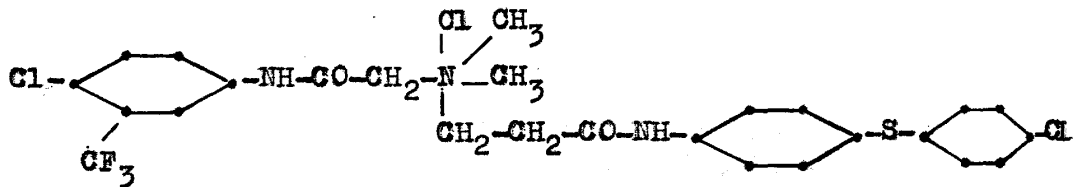
b) Por una reacción correspondiente entre la cloroaceto-3-trifluorometil-4-cloranilida y la 3-cloro-4-(4'-clorofenoxi)-anilida dimetilaminoacética, o entre la 3-trifluorometil-4-cloranilida dimetilaminoacética y la cloroaceto-3-cloro-4-(4'-clorofenoxi)-anilida, se obtiene un producto de condensación de la composición siguiente:



5

c) Mediante una reacción correspondiente entre la cloroaceto-3-trifluormetil-cloranilida y la 4'-(4'-clorofenilsulfuro)-anilida del ácido  $\beta$ -dimetilaminopropiónico, se obtiene el siguiente producto de condensación:

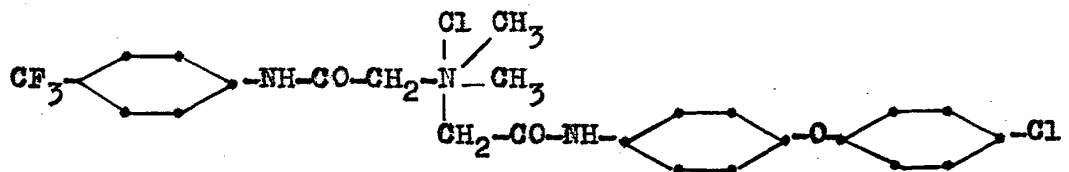
10



15

d) Una reacción correspondiente entre la cloroaceto-4-trifluormetil-anilida y la 4-(4'-clorofenoxi)-anilida dimetilaminoacética de un producto de condensación cuya fórmula de estructura es

20

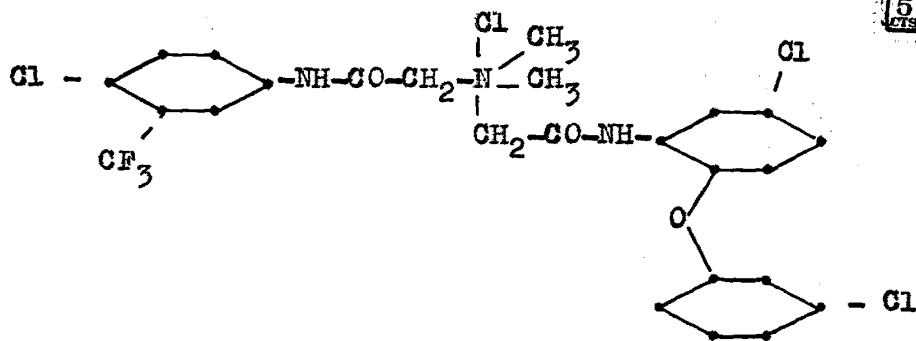


25

e) Una condensación correspondiente de cloroaceto-3-trifluormetil-4-cloranilida con 2-(4'-clorofenoxi)-5-cloranilida dimetilaminoacética proporciona un producto de la siguiente constitución:

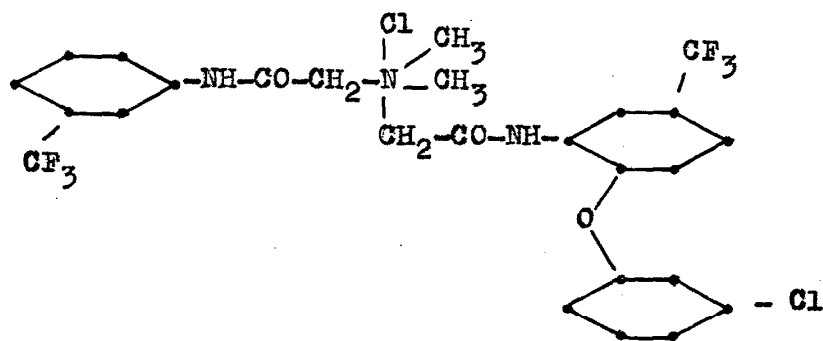
30

21A



10 Este producto se prepara igualmente haciendo reaccionar 3-trifluorometil-4-cloranilida dimetilaminoacética con 2-(4'-clorofenoxi)-5-cloranilida cloroacética.

15 f) Por una reacción correspondiente entre la cloroaceto-3-trifluorometilanilida y la 2-(4'-clorofenoxi)-5-trifluorometilanilida dimetilaminoacética se obtiene un producto de la siguiente fórmula de constitución:



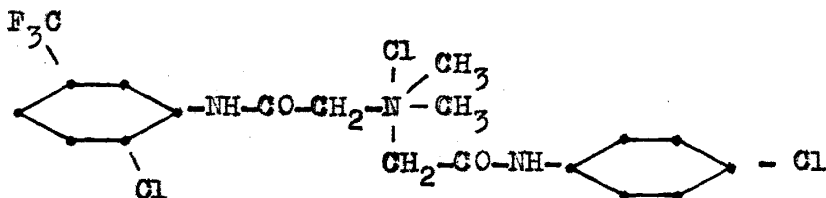
25 EJEMPLO 12.

30 a) Se disuelven en 100 gr. de éster acético y se calientan durante una noche en baño maría 12 gr. de 2-cloro-5-trifluorometilanilida dimetilaminoacética y la cantidad calculada de cloroacetil-4-cloranilida. Se produce un depósito blanco, que se recoge por filtración, se lava con éster acético y se seca en el vacío.

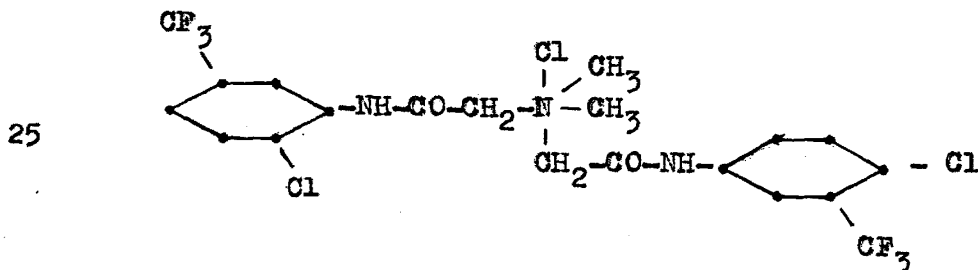


5 La 2-cloro-5-trifluormetilanihda dimetilaminoacética se prepara según procedimientos conocidos a partir de 2-cloro-5-trifluormetilanihna y cloruro de cloroacetilo, por ejemplo, en acetona como disolvente y en presencia de solución de potasa. El derivado dimetilaminoacético correspondiente se obtiene haciendo reaccionar la cloroaceto-2-cloro-5-trifluor-

10 El producto de condensación cuaternario tiene la siguiente fórmula de constitución:



20 b) Por una condensación análoga de 2-cloro-6-trifluormetilanihda dimetilaminoacética y cloroacetil-3-tricluorometil-4-cloranilhda, o por condensación de 3-trifluorometil-4-cloranilhda dimetilaminpacética con cloroacetil-2-cloro-5-trifluormetilanihda, se obtiene el siguiente producto de condensación:



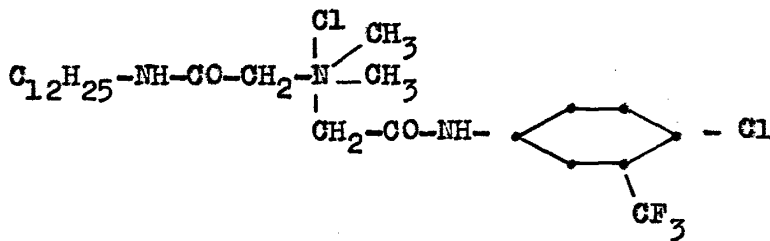
EJEMPLO 13.

30 a) Se hacen reaccionar en baño maría durante doce horas 50 gr. de dodecilamida dimetilaminoacética, disueltos

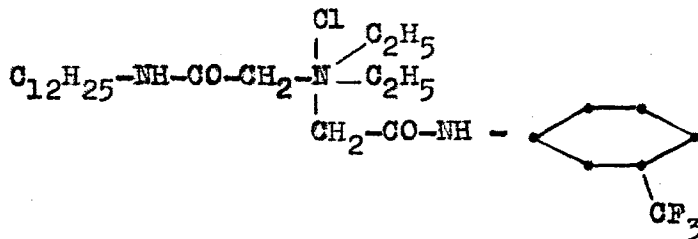
21 ABR



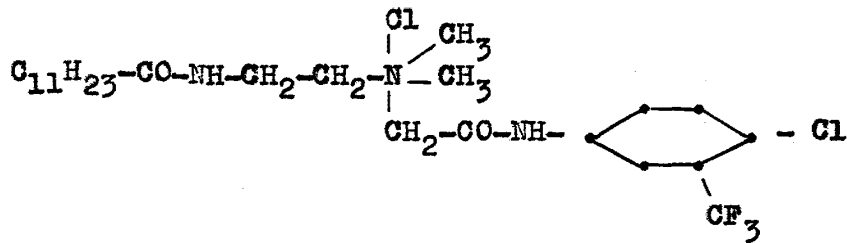
en éster acético, con la cantidad calculada de cloroaceto-  
3-trifluormetil-4-cloranilida. Se precipita un producto  
blanco, que se recoge por filtración y se recristaliza de  
una solución en éster acético-alcohólico. Las soluciones  
acuosas dan mucha espuma. El mismo producto se obtiene ha-  
ciendo reaccionar cloroacetil-dodecilamida con 3-fluormetil-  
4-cloranilida dimetilaminoacética. Corresponde a la fórmula  
de constitución:



15 b) Haciendo reaccionar dodecilamida dietilamino-  
acética con cloroacetil-3-trifluormetilanilida, se obtiene  
un producto de la constitución que sigue:



25 c) La reacción entre la amida asimétrica dimetila-  
mino del ácido graso de aceite de nuez de palma etilenada y  
la 3-trifluormetil-4-cloranilida cloroacética en éster acéti-  
co o con benceno dá la sal de amonio cuaternaria constituí-  
da así:

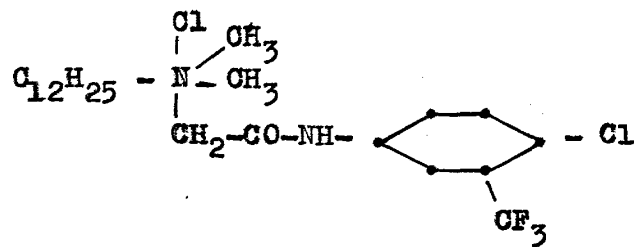


5

d) Se calientan 18 gr. de laurildimetilamina con la cantidad calculada de cloroacetil-3-trifluorometil-4-cloranilida, primero durante unas horas a 60-65°C., y luego a 120° C. La reacción da una masa friable que se disuelve fácilmente en agua, haciendo abundante espuma. El mismo compuesto se obtiene a partir de 3-trifluorometil-4-cloranilida dimetilaminoacética y cloruro de dodecilo; corresponde a la fórmula de constitución:

10

15

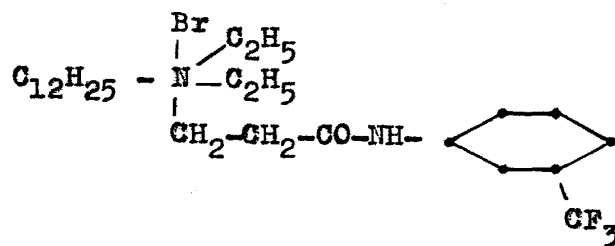


20

La reacción puede efectuarse igualmente en una solución.

e) Haciendo reacción 3-trifluorometilanilida  $\beta$ -dimetilaminopropiónica en bromuro laurílico, se obtiene un producto de condensación de la constitución siguiente:

25



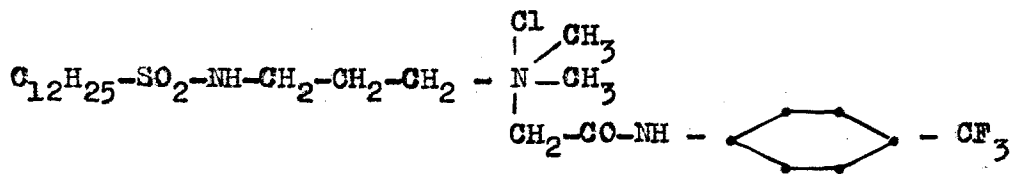
30





sulfamida con trifluormetilánilida cloroacética en éster acético dá un producto de condensación soluble en agua, espumante, de esta constitución:

5



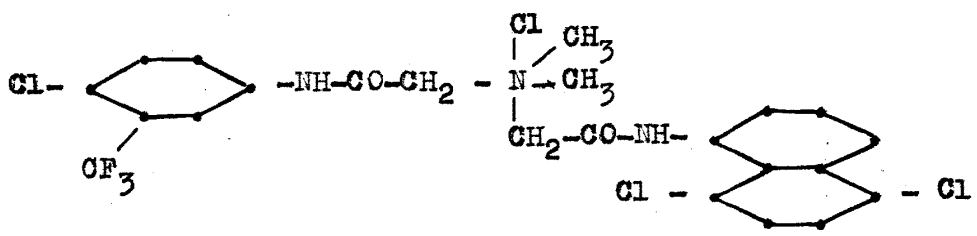
EJEMPLO 14.

10

a) Se agitan durante veinticuatro horas a 105-110°C en benceno clorado cantidades equivalentes de 3-trifluormetil-4-cloranilida dimetilaminoacética y cloro-aceto-5-6-dicloro-1-naftilamida. Se precipita un polvo blanco, que se recoge por filtración, se lava con benceno clorado y después con éter, y se seca; corresponde a la siguiente fórmula:

15

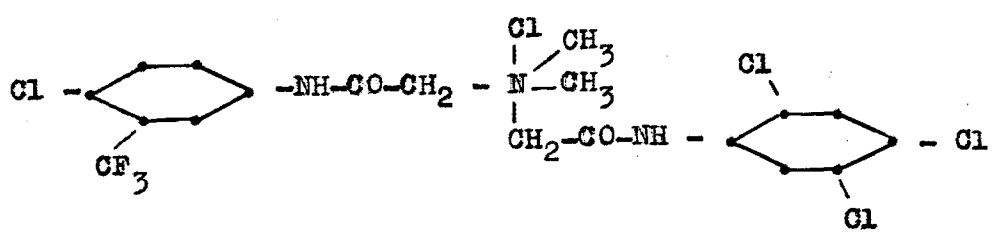
20



25

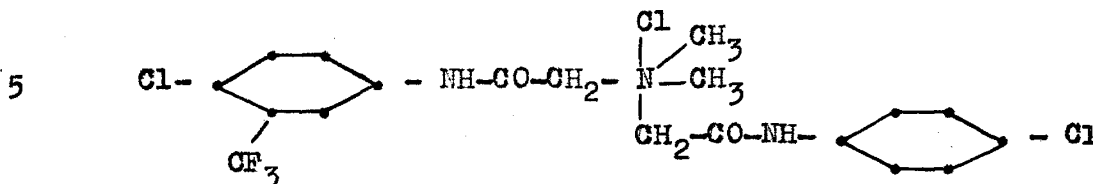
b) Utilizando cloroaceto-2-4-5-tricloranilida en vez de cloroaceto-5-6-dicloro-1-naftilamida se obtiene el compuesto de amonio cuaternario siguiente:

30





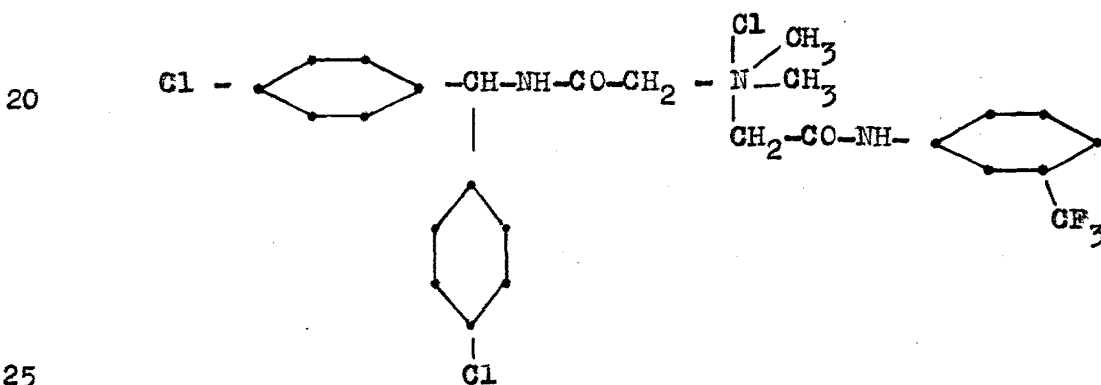
c) Con cloroaceto-4-cloranilida como aralkuilante se obtiene:



EJEMPLO 15.

10 Se disuelven en éster acético 21 gr. de 4,4'-dicloro-benzhidrilamina dimetilaminoacética, preparada a partir de 4,4'-diclorobenzhidrilamina y cloruro de cloroacetilo, haciendo reaccionar la cloroacetil-4-4'-diclorobenzhidrilamida con dimetilamina; se agrega la cantidad calculada de cloroacetil-3-trifluorometilanilida, y se calienta todo al baño maría

15 durante doce horas. Así se deposita un compuesto cuaternario de la composición siguiente:



EJEMPLO 16.

a) Se disuelven en alcohol 15 gr. de cloroaceto-3-trifluorometil-4-cloranilida, y se añade una solución alcohólica de monometilamina al 40%, enfriando con hielo. Se forma entonces metilamino-bi-(aceto-3-trifluorometil-4-cloranilida).

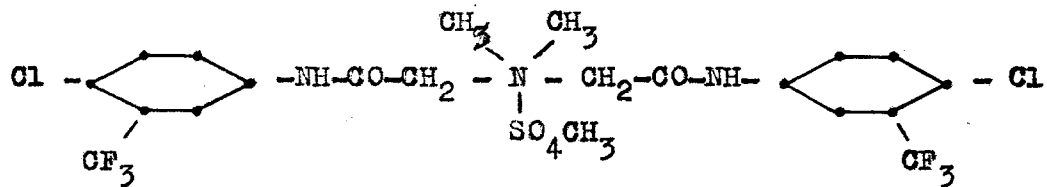
30

197595 21 APR

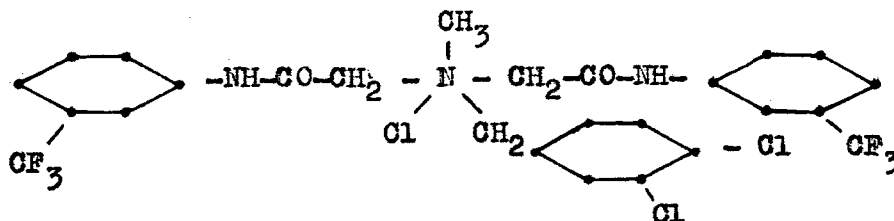


La solución alcohólica se calienta en vasija cerrada hasta que la transformación sea completa; después de enfriar, se elimina el exceso de dimetilamina. Se agrega agua a la solución, con lo que precipita por entero el producto de condensación; recristalizado en alcohol, dá hermosos cristales.

Se disuelven en éster acético cantidades equimoleculares de esta amina terciaria y de sulfato de dimetilo, y se calientan un rato al baño maría. Así se obtiene un compuesto de amonio de la composición siguiente:



b) Sometiendo a reacción cloroacetil-3-trifluorometilanilida y metilamina, se obtiene en las mismas condiciones metilamino-bi-(aceto-3-trifluorometilanilida). Cantidades equimoleculares de esta amina y de cloruro de 3,4-dicloro-bencilo forman la siguiente combinación amónica, difícilmente soluble en agua:



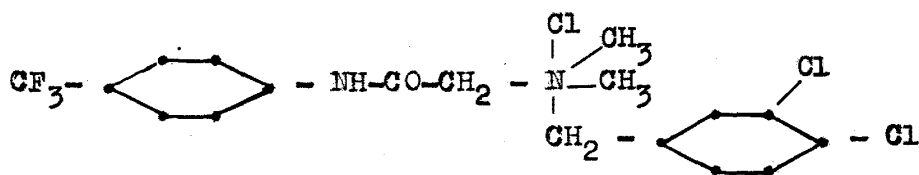
EJEMPLO 17.

a) Se disuelven en benceno clorado o en tolueno y se agitan durante una noche a la temperatura del baño maría



8 gr. de trifluormetilánilida dimetilaminoacética y cloruro de 3,4-diclorobencilo en exceso. El producto de condensación se separa en forma de polvo blanco, que se aspira, se vuelve a lavar con el mismo disolvente, y se seca en el vacío. Corresponde a la constitución siguiente:

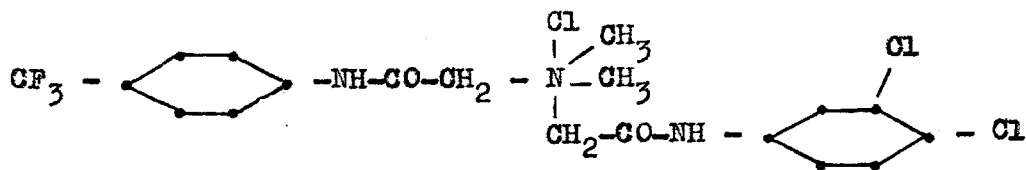
5



10

b) Se disuelven en éster acético 8 gr. de 4-trifluormetilánilida dimetilaminoacética, se añade la cantidad calculada de cloroacetil-3-4-dicloranilida, y se calienta todo a reflujo durante un rato. Se precipita entonces un nuevo compuesto cuaternario, que se filtra, se lava con éster acético y se seca en el vacío; corresponde a la fórmula de constitución siguiente:

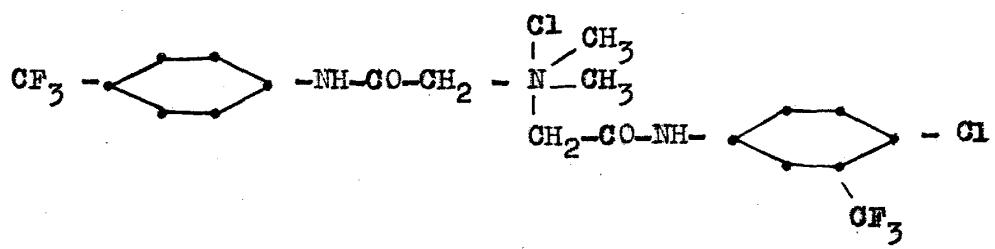
15



20

c) Sustituyendo por cloroacetil-3-trifluormetil-4-cloranilida la cloroacetil-3-4-dicloranilida, se obtiene la siguiente combinación cuaternaria:

25



30

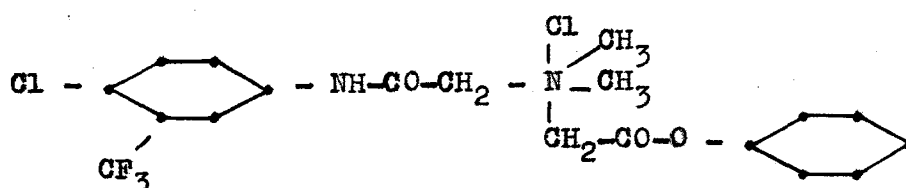


## EJEMPLO 18.

a) Se disuelve en acetona 1/10 de molécula-gramo de 3-trifluormetil-4-cloranilina, y se añade gota a gota la cantidad calculada de cloruro de cloroacetilo. Al mismo tiempo se añade también gota a gota una solución acuosa de carbonato potásico, para fijar el ácido clorhídrico que se forma. La reacción se hace primero a la temperatura ambiente, y luego al baño maría. Terminada la reacción, la mezcla se recibe en agua en exceso, y entonces se precipita la cloroaceto-3-trifluormetil-4-cloranilida. Para reaccionar con aminas sirve en general este producto bruto. La reacción es practicable asimismo en benceno, benceno clorado, etc.

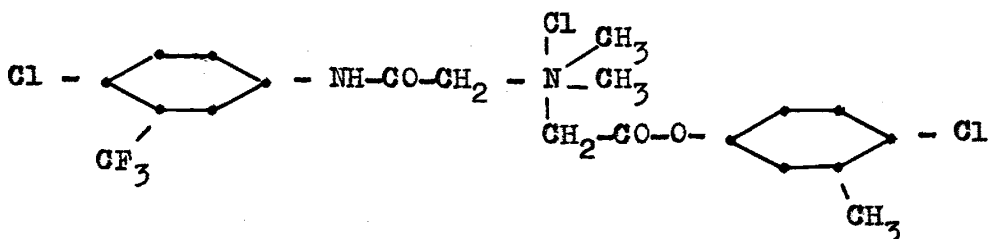
Se mezclan 23 partes de cloroaceto-3-trifluormetil-4-cloranilida, a la temperatura ambiente y agitando, a 60 partes de una solución acuosa de dimetilamina al 20%, y pasada una hora se calienta despacio a 50°C, con refrigeración a reflujo. Después de enfriar, se retira la mezcla de reacción separada en una capa semisólida y otra acuosa, y la primera se lava con agua; por lo general se solidifica espontáneamente o después de introducir un cebo.

Se disuelven en 200 partes de éster acético 24 partes de 3-trifluormetil-4-cloranilida dimetilaminoacética y una cantidad equivalente de éster cloroacetofenílico, y se agitan durante una noche al baño maría. Se deposita un polvo blanco que, después de enfriada la mezcla de reacción, se aspira, se lava con éster acético y se seca en el vacío. Corresponde a la fórmula de constitución siguiente:





b) Utilizando en la reacción precedente éster cloraceto-3-metil-4-clorofenílico en vez del cloroacetofenílico, se obtiene esta combinación:



EJEMPLO 19.

Se disuelve o suspende en agua la sal amónica cuaternaria preparada según el ejemplo 18, se añade 3,4-dimetilamina en exceso, y se hierve durante unas horas. La reacción se desarrolla mejor a presión, y en este caso no hay que conservar en solución los componentes que en ella participan. Una vez terminada, se trata la mezcla con vapor de agua, a fin de expulsar los excesos de xilidina y de fenol. Queda un producto de reacción cuyas propiedades y estructura corresponden a las del ejemplo 7<sup>o</sup>.

15

20

En lugar de 3,4-dimetilanilina se pueden emplear otras aminas primarias o secundarias, por ejemplo la m-cloranilina o la 3,4-dicloranilina, etc.

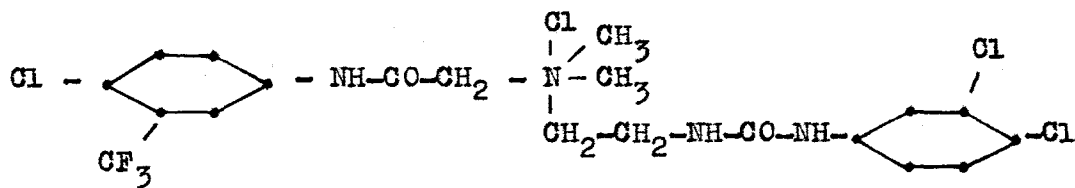
EJEMPLO 20.

Se disuelven en éster acético 19 gr. de cloraceto-3-trifluormetil-4-cloranilida, y se agrega la cantidad equivalente de N-3-4-diclorofenil-N'-dimetilaminoetilurea asimétrica. La mezcla reaccionante se mantiene una noche a la temperatura del baño maría, y el producto que se separa se filtra, se lava con éter acético y luego con éter, y finalmente se seca en el vacío. El producto de condensación tiene la fórmula de constitución siguiente:

25

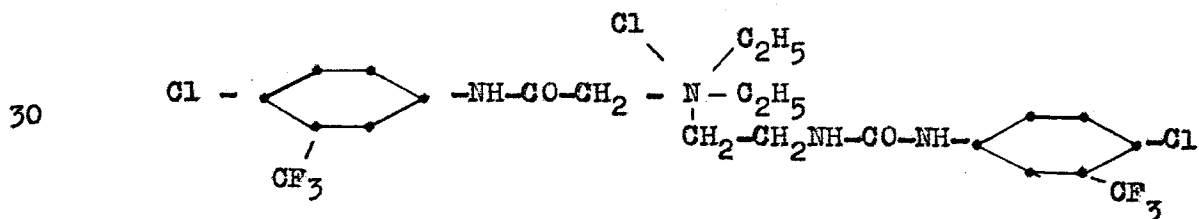
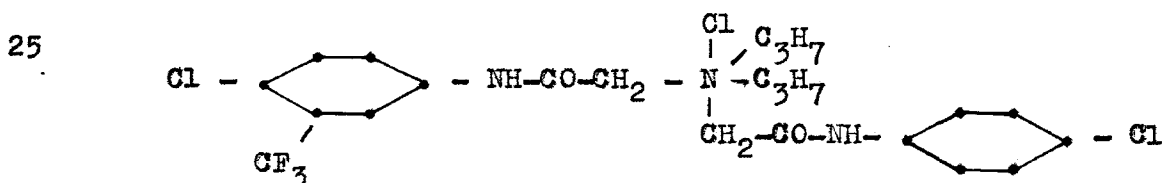
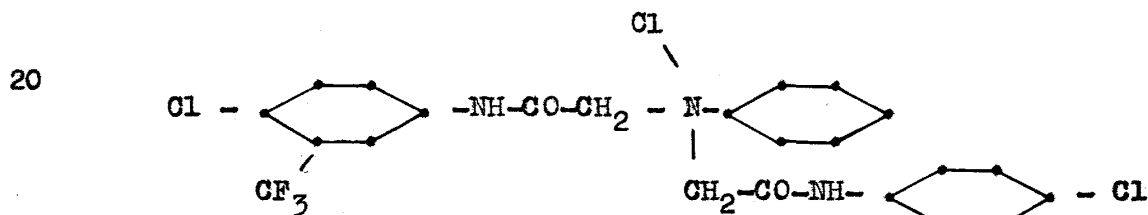
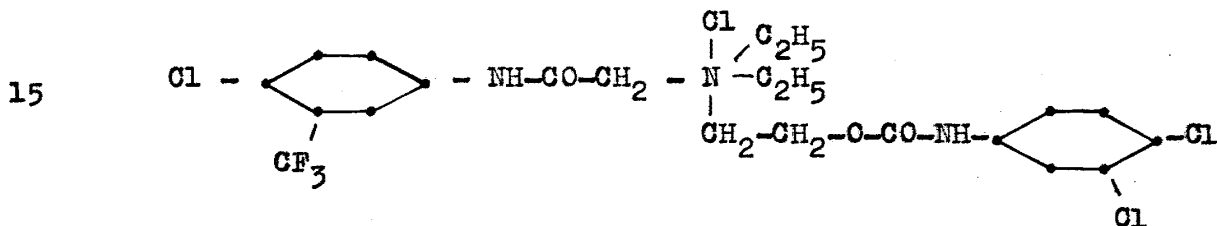
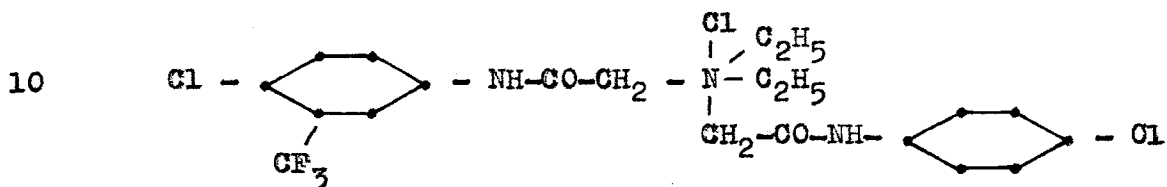
30

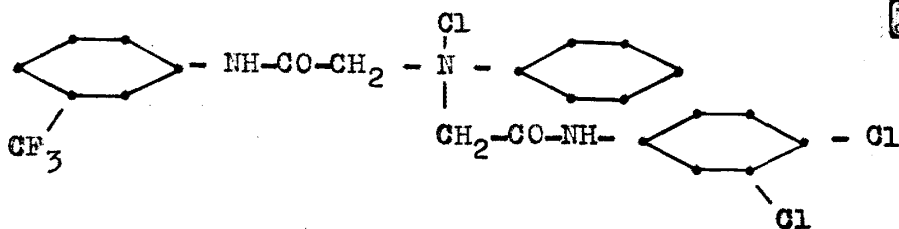
21 ABR.



5

Además de los ejemplos reseñados, mencionaremos aún los productos de condensación que siguen, y que se pueden preparar de análoga manera.





5

Sin embargo, el procedimiento no se limita a los ejemplos expuestos, sino que puede aplicarse a cualesquiera otros.

Según todos los procedimientos descritos, se obtienen en general los halogenuros de las combinaciones cuaternarias. Es posible obtener otras sales según métodos conocidos, por ejemplo, mediante doble reacción con otras sales.

#### EJEMPLO 21.

Se tratan géneros de lana a 40-60°C en un baño acuoso al 0,5% (calculado con relación a la cantidad de lana) de la combinación de amonio cuaternaria trifluormetilada según el ejemplo 3º. El tratamiento se efectúa primero en un baño tibio, y luego se aumenta progresivamente la temperatura a 40-60°C, y se mantiene por espacio de una hora. A continuación se enjuaga la lana, que de este modo resiste a la polilla y también a los coleópteros que atacan las pieles y los tapices y alfombras.

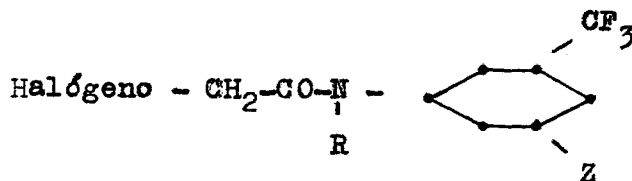
25

-----: N O T A :-----

Se reivindica como objeto de esta patente:

1.- Procedimiento para la preparación de compuestos cuaternarios de amonio, y más concretamente de amidas de ácidos aminoacéticos, caracterizado por calentar un compuesto de fórmula general:

30

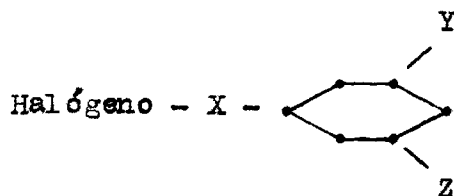


5

que contenga un halógeno fácilmente sustituible, y en la que R representa el hidrógeno, un radical de alquilo inferior o un radical de aralquilo inferior, y Z representa el hidrógeno, un halógeno o el grupo  $\text{CF}_3$ , con un compuesto de nitrógeno escogido entre una serie que comprenda el amoniac

10 co y las aminas primarias y secundarias, alifáticas, alicíclicas, aralifáticas, aromáticas e hidroaromáticas, para producir, por separación de un halógeno de hidrógeno, la amida de ácido aminocacético correspondiente, y alquilando hasta el grado cuaternario el producto de la reacción con

15 un compuesto de fórmula general:



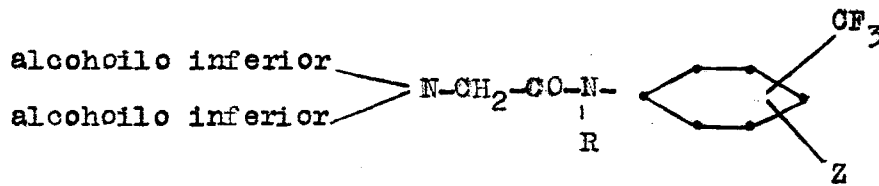
20

fórmula en la que: X representa uno de los grupos siguientes:

25  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-$ ,  
 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{SO}_2-$ ,  $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-$ ,  $\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CO}-$ ,  
o  $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$ .

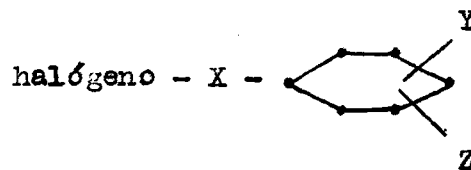
Y representa el grupo  $\text{CF}_3$  o un halógeno, y Z representa el hidrógeno, un halógeno, o el grupo  $-\text{CF}_3-$ .

30 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por hacer reaccionar un compuesto de fórmula general:



5

con otro compuesto de fórmula general:



10

en cuyas fórmulas R, X, Y, Z tienen los mismos significados que en la reivindicación 1.

15

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, caracterizado por calentar cloracetil-3-trifluormetil-anilina con bimetilamina para producir, por separación de ácido clorhídrico, bimetil-amino-acetil-3-trifluormetil-anilina, y por producir el compuesto cuaternario por adición, en caliente, de una molécula de cloracetil-3-4-bicloranilina.

20

25

4.- Procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, caracterizado por calentar cloracetil-3-trifluormetil-anilina con bimetilamina para producir, por separación de ácido clorhídrico, bimetilamino-acetil-3-trifluormetil-anilina, y por producir el compuesto cuaternario por adición, en caliente, de una molécula de cloracetil-3-trifluormetil-anilina.

30

5.- Procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, caracterizado por calentar cloracetil-3-trifluormetil-4-cloranilina con bimetilamina para producir,



por separación de ácido clorhídrico, bimetilamino-acetil-3-trifluormetil-4-cloranilina y por producir el compuesto cuaternario por adición, en caliente, de una molécula de cloracetil-3-trifluormetil-4-cloranilina.

5

6.- Procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, caracterizado por calentar cloracetil-3-trifluormetil-4-cloranilina con bimetilamina para producir, por separación de ácido clorhídrico, bimetil-amino-acetil-3-trifluormetil-4-cloranilina, y por producir el compuesto cuaternario por adición, en caliente, de una molécula de cloracetil-4-cloranilina.

10

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, o la reivindicación 2, caracterizado por calentar cloracetil-3-trifluormetil-4-cloranilina con bimetilamina para producir, por separación de ácido clorhídrico, bimetil-amino-acetil-3-trifluormetil-4-cloranilina, y por producir el compuesto cuaternario por adición, en caliente, de una molécula de cloracetil-3-4-bicloranilina.

15

8.- Procedimiento de preparación de compuestos cuaternarios de amonio.

20

Esta memoria consta de treinta y tres páginas, escritas por una sola cara.

BARCELONA, 21 ABR 1951

P.A.

JOSÉ M. SOLÍS