

PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case A.10285.

200908



MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento para la obtención de sales de  
"dianilos de aldehído hidroxiglutaónico".

=====

SOLICITANTES: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

residentes en Millbank, Londres, Inglaterra.

=====

Este invento se refiere a un método nuevo y perfeccionado para obtener sales de dianilos de aldehído hidroxiglutaónico.

- Es sabido que las sales de dianilos de aldehído hidroxiglutaónico pueden prepararse partiendo de furfural, anilina, y sales de anilina, de ácidos enérgicos, haciendo reaccionar proporciones equimoleculares de estos cuerpos en soluciones alcohólicas diluidas, por cuyo medio el producto cristaliza al proseguir la reacción, en forma de agujas violeta-púrpura. El objeto del alcohol es favorecer
- 5.
  - 10.

200908

- 2 -



la mezcla de los reactivos y mantener en solución los productos secundarios, con objeto de obtener un producto cristalino prácticamente puro. El objeto de este invento es evitar el empleo de alcohol u otros disolventes orgánicos en esta reacción. Por los datos que se poseen, nadie ha intentado siquiera separarse de la práctica corriente en química orgánica de utilizar un disolvente orgánico, en esta reacción.

20. Se ha comprobado que la reacción representada por esa, entre proporciones equimoleculares de furfural, anilina y cloruro de anilina acuoso, puede llevarse a cabo en ausencia de disolvente orgánico, para obtener una elevada producción de un dianilo dotado de un excelente efecto impermeabilizante sobre los suelos, o terreno.
25. No parecía factible el que una reacción química orgánica entre tres líquidos, para producir un producto de condensación sólido, pudiera realizarse eficiente y homogéneamente si no estaba presente un disolvente, e incluso no parecía cierto en modo alguno que, en ausencia de un disolvente, pudiera obtenerse cantidad alguna de dicho producto.
30. Las condiciones a cumplir, son que los reactivos se mezclen íntimamente entre sí, que exista agua presente, pero no en gran proporción, y que el furfural se mezcle con el cloruro de anilina o con el ácido clorhídrico, únicamente cuando la anilina está presente.

35. De acuerdo con este invento, por tanto, se proporciona un proceso para la preparación de sales de dianilos de aldehído hidroxiglucónico, que comprende el mezclar íntimamente furfural y un ácido enérgico, en presencia de una amina aromática y una pequeña proporción de agua,

40.

200908



pero sin disolvente orgánico.

45. Si se desea, la anilina puede mezclarse con el furfural anticipadamente, en cuyo caso se convierte total o parcialmente en anilina de furfurilideno que, tal como se obtiene normalmente es un líquido a la temperatura ambiente. La anilina de furfurilideno así obtenida, debe usarse inmediatamente, ya que si se deja reposar, especialmente del oxígeno atmosférico, se resinifica rápidamente. Si se desea, el cloruro de anilina puede sustituirse por pro-
50. porciones equimoleculares de anilina y de ácido clorhídrico en cuyo caso antes o durante la realización de la mezcla del furfural y del ácido clorhídrico, se encuentran presentes dos mols. de anilina. Como variante, la anilina puede mezclarse anticipadamente con el cloruro de anilina. Puede
55. mezclarse ácido clorhídrico concentrado, que contenga de 10 a 35% de HCl con hasta dos moléculas de anilina, y la mezcla así obtenida es un líquido a la temperatura ambiente, adecuado para emplear en este invento. Parte o toda la anilina empleada en este invento puede sustituirse
60. por una proporción equimolecular de una toluidina o de xilidina. Análogamente, el ácido clorhídrico puede sustituirse por los ácidos sulfúrico, nítrico y fosfórico. La cantidad de agua presente, ha de ser suficiente para disolver el cloruro de anilina o el cloruro de hidrógeno,
65. según el que se utilice, a la temperatura ambiente, a fin de permitir la mezcla adecuada de los reactivos, pero es innecesaria una cantidad superior a ésta y, si la cantidad de agua excede de 400 partes en peso por 100 partes de furfural, la reacción no prosigue adecuadamente
70. ni proporciona un producto tan útil. Si la cantidad de

200908 - 4 -



agua se expresa como proporción de la sal de anilina, dentro de los límites anteriores se prefiere emplear entre 0,5 y 3 partes en peso de agua, por parte de sal de anilina; generalmente entre 0,5 y 1,5 partes.

75. La reacción se desarrolla entre dos o tres líquidos, y la mezcla ha de ser eficiente. La agitación se continúa, preferiblemente, hasta que se obtiene un sólido húmedo y fácil de desmenuzar, pero si la mezcla inicial es completa, la reacción proseguirá virtualmente hasta la terminación sin ulterior agitación. Durante la reacción se desprende calor y esto acelera la reacción, pero se prefiere evitar que la temperatura exceda de 90° C. con objeto de evitar reacciones secundarias indeseables. El agua residual del sólido húmedo y poco compacto se elimina por secado, preferentemente entre 100 y 130° C. para dar el producto anhidro.

- De acuerdo con la característica preferida de este invento, por tanto, se obtienen sales de dianilos de aldehído hidroxiglutaónico partiendo prácticamente de 100 partes de furfural, 160-250 partes de anilina, 30-50 partes de cloruro de hidrógeno y 40-400 partes de agua, o proporciones equimoleculares de sus equivalentes químicos anteriormente definidos, siendo todas las partes ponderales, mezclando íntimamente en ausencia de disolventes orgánicos y realizándose la mezcla de furfural y cloruro de hidrógeno solamente en presencia de la anilina.

- El campo de este invento abarca las reacciones correspondientes en las que la anilina se sustituye por una proporción molecular equivalente de uno de sus homólogos, especialmente una toluidina o una xilidina y



- y en el término genérico de dianilo quedan comprendidos el ditolilo y el dixililo. Queda también comprendida la obtención de sales de los ácidos sulfúrico, nítrico, fosfórico y otros enérgicos, en lugar del clorhídrico, empleando
105. proporciones moleculares de estos ácidos en lugar del cloruro de hidrógeno.
- El método más sencillo para aplicar este procedimiento, consiste en mezclar dos líquidos uno de los cuales contiene el furfural pero no el cloruro de hidrógeno, y el otro es una solución acuosa que contiene
110. todo el cloruro de hidrógeno pero no el furfural. La anilina puede estar en uno de estos líquidos o en ambos, pero es conveniente que en la solución acuosa de cloruro de hidrógeno exista por lo menos la mitad de la anilina,
115. o, con preferencia, toda ella. Por ejemplo, una solución adecuada sería una solución acuosa con un contenido de 12 a 150 partes en peso de cloruro de anilina,  $x$  partes de anilina, siendo  $x$  cualquier número de 0 a 100, y de 40 a 400 partes en peso de agua, y el procedimiento se aplicaría
120. mezclando íntimamente esta solución con un líquido que contuviera 100 partes en peso de furfural y  $100-x$  partes en peso de anilina.
- Durante la reacción, la mezcla se solidifica gradualmente y si se deja tranquila se endurece. El procedimiento,
125. por tanto, se aplica con más facilidad mezclando primero los líquidos, por ejemplo en una vasija de reacción sometida a agitación, y amasando luego la mezcla. Como variante, los líquidos pueden mezclarse en, o añadirse a, una máquina amasadora o batidora, en la que la mezcla se solidifica
130. gradualmente y se obtiene un producto fácil de desmenuzar,



135. evitándose el recalentamiento, obteniéndose así un producto perfeccionado. El amasado debe realizarse durante 3 a 15 minutos. Si se desea puede añadirse anilina de furfurilideno y cloruro de anilina a este sólido granular, mientras se agita en una trituradora o aparato análogo. Es conveniente disipar calor bastante, del producido durante la mezcla, para evitar que la temperatura exceda de 60° a 90° C. Durante el amasado se evapora parte del agua presente, pero el sólido poco compacto obtenido continúa todavía húmedo y está parcialmente hidratado. Se prefiere por tanto, secar y deshidratar este sólido húmedo calentándolo, si se desea en una corriente de aire caliente, con preferencia a una temperatura comprendida entre 100° y 130° C.
140. El cloruro de anilina es la sal de ácido mineral preferida, pero pueden usarse sales de cualquier ácido enérgico, o sea un ácido con una constante de disociación superior a  $10^{-4}$ .
145. El producto así obtenido presenta generalmente la forma de un polvo azul rojizo. Contiene, aproximadamente, 9% de nitrógeno combinado y 11% de cloro combinado, y es insoluble en benceno hirviendo. Es extremadamente útil en la impermeabilización de suelos con objeto de estabilizar un terreno en su contenido óptimo de agua para resistencia elevada, y este es el empleo más importante del producto. Cuando se incorpora a un terreno una proporción pequeña, generalmente entre 0,05 y 1% en peso, tiene un efecto impermeabilizador, de modo que cuando el suelo tratado se hace compacto en su contenido óptimo de agua (que puede variar, por ejemplo, desde el 10% para un suelo de arcilla arenosa, a 16% para un terreno negro para
- 150.
- 155.
- 160.

200908



algodón) y se expone a lluvias intensas, no absorbe agua bastante para rebasar su límite plástico. Así, pueden obtenerse pisos de carretera estabilizados y ladrillos de tierra estabilizada, utilizando estos productos.

165. Este invento se aclara, pero no se restringe, por los ejemplos siguientes en los que todas las partes son ponderales.

EJEMPLO I. En un mortero de ágata mecánicamente accionado se mezclaron 10,2 partes de anilina y 11,6 partes de furfural. La taza del mortero giraba, mientras el grueso agitador realizaba un movimiento de oscilación.

170. En cuanto al agua formada en la reacción dió lugar a la opacidad de la mezcla, indicando que se había formado anilina de furfurilideno, con agua como subproducto, se

175. añadieron al mortero 13,9 partes de cloruro de anilina disueltas en 15 partes de agua. La mezcla se transformó rápidamente en una masa pastosa azul que gradualmente se endureció hasta formar un polvo húmedo. La mezcla se trabajó durante 10 minutos después de la adición del

180. cloruro de anilina. El producto húmedo se secó a 60º C. y a una presión absoluta de 100 mm. de mercurio. Se obtuvieron 31 partes de un sólido fino azul rojizo. El producto contenía 8,9% de nitrógeno y 11,6% de cloro, y el rendimiento fué el 96% del teórico. El contenido teórico

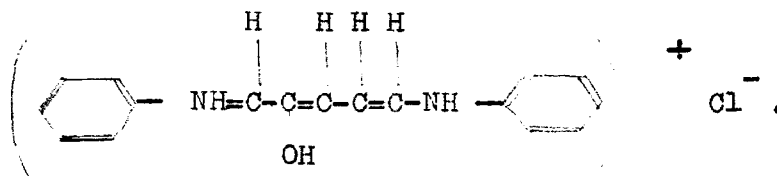
185. para  $C_{17}H_{17}ON_2Cl$  es 9,3% de nitrógeno y 11,8% de cloro. Al tratar el producto durante 2 horas con benceno hirviendo en un aparato de excepción, no perdió peso alguno. El producto funcionó eficientemente como agente impermeabilizador para el terreno, y por los resultados de los análisis

190. con rayos X, infrarrojos y ultravioleta, se supone que

200908 - 8 -



tiene la constitución siguiente:



195. El producto tenía además las mismas propiedades químicas que la substancia conocida a que se asigna esta fórmula.

EJEMPLO 2.

A un mezclador de paletas en Z, revestido, se le cargaron 170 partes de anilina y 177 partes de furfural.

200. Se puso en marcha el aparato y se introdujo agua fría en el revestimiento. Al calmarse la reacción inicial, se añadieron otras 170 partes de anilina y la masa se batió hasta obtener una solución clara. A continuación se añadió una solución que contenía 208 partes de ácido clorhídrico

205. de 32° Twaddell y 86 partes de agua. La masa se posó rápidamente en forma de una pasta espesa que se batió durante 15 minutos. El producto se secó a 60° C. y 100 mm. de mercurio de presión absoluta, durante 16 horas. Se obtuvieron 570 partes de sólido azul-rojo que contenía

210. 8,63% de N y 11,24% de Cl. Calculado para  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{ON}_2\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}$ , el monohidrato N = 8,8%, Cl = 11,4%. El producto era casi insoluble en benceno e impermeabilizaba el piso.

EJEMPLO 3.

215. En un mezclador de paletas en forma de Z, enfriado y en movimiento, se cargaron simultáneamente 256 partes de furfural y 1272 partes de una solución que contenía 358 partes de cloruro de anilina, 244 partes de anilina y 670 partes de agua y la mezcla se amasó durante 18 minutos. La pasta final, que contenía el 35% de agua se desecó

200908

- 9 -



220. hasta el estado anhidro en una estufa calentada eléctricamente , con aire en circulación a 115º C. Para ello se necesitaron 5 horas. Se obtuvieron 810 partes de un producto altamente activo para impermeabilizar el piso.

EJEMPLO 4.

225. Por medio de una bomba se pasaron sin interrupción a una boquilla de mezcla 100 partes de furfural puro y 316 partes de una solución que contenía 26,3% de agua, 30,7% de anilina y 44% de cloruro de anilina, que se descargaron en una trituradora de funcionamiento continuo, en la que permanecieron 5 minutos. El producto húmedo descargado se secó a continuación por medio de aire caliente a 110º C. hasta obtener el estado anhidro y se comprobó que era análogo a los productos antes descritos.

230.

EJEMPLO 5.

235. Los líquidos mezclados que se describen en el Ejemplo 3 se repartieron en forma de capa delgada sobre una tira móvil. Después de 5 minutos de permanencia en la tira, se raspó el sólido y se secó en una estufa a 130º. El producto, en composición y actividad, resultó análogo a los de los demás Ejemplos.

240.

245. Siempre que en las reivindicaciones siguientes se mencione la anilina comprende también sus homólogos, tales como las toluidinas y las xilidinas, dado que se comportan del mismo modo, proporcionando sales de ditolilo y dixililo, respectivamente en lugar de la sal de dianilo. Análogamente, siempre que se utilice la denominación cloruro de hidrógeno, comprende los ácidos nítrico, sulfúrico y fosfórico, ya que su comportamiento es análogo para dar lugar a las sales correspondientes.



250.

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 alteren su principio fundamental.

255.

También se hace constar que el invento corresponde a una patente presentada en Inglaterra con fecha 14 de diciembre de 1950, nº 30.503/50, 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 20 años en España: "Procedimiento para la obtención de sales de dianilos de aldehído hidroxiglutaónico";

260.

caracterizándose por lo siguiente:

265.

1º.= Procedimiento para la obtención de sales de dianilos de aldehído hidroxiglutaónico, caracterizado por comprender el mezclar íntimamente el furfural y un ácido enérgico en presencia de una amina aromática y de una pequeña proporción de agua, pero no de disolvente orgánico.

270.

2º.= Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado por mezclarse íntimamente, en ausencia de todo disolvente orgánico, prácticamente 100 partes de furfural, 160 - 250 partes de anilina, 30 - 50 partes de cloruro de hidrógeno y 40 - 400 partes de agua o proporciones moleculares equivalentes de sus

275.

equivalentes químicos, como antes se indicó, siendo todas las partes ponderales, y la mezcla del furfural y el cloruro de hidrógeno se realiza solamente en presencia de la anilina.

3º.= Procedimiento, según lo especificado en

200908

- 11 -



280. cualquiera de las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado por llevarse a cabo mezclando un líquido que contiene el furfural, pero sin cloruro de hidrógeno, con una solución acuosa que contiene el cloruro de hidrógeno, sin nada de furfural, encontrándose la anilina en cualquiera de estos líquidos

285. o en ambos.

4ª.= Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque la mezcla se amasa durante 3 a 15 minutos.

5ª.= Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque el sólido así obtenido se seca y deshidrata calentándolo a una temperatura comprendida entre 100º y 130º C.

6ª.= Procedimiento según reivindicaciones anteriores caracterizado por aplicarse prácticamente tal como en esta memoria se describe con referencia a los Ejemplos anteriores.

7ª.= Procedimiento para la obtención de sales de dianilos de aldehído hidroxiglutaónico; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.

300.

Madrid, 13 de diciembre de 1951.

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

P.P. de J. GÓMEZ ACEBO y MODER