

228767

P- 14.601

A. 17443. Case US. 511.795

20 JUN 1956

228767

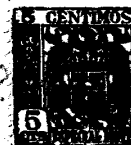


MEMORIA DESCRIPTIVA  
para solicitar  
PATENTE DE INVENCION  
en  
ESPAÑA  
por VEINTE años.

a nombre de ROHM & HAAS COMPANY, de nacionalidad norteamericana, residente en 222, West Washington Square, Filadelfia, Pensilvania, Estados Unidos de América, por:  
" UN METODO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS DE AMONIO CUATERNARIO".

Este invento se refiere a compuestos que tienen una pluralidad de grupos amonio cuaternario como nuevas composiciones de materia. Se refiere además a un método para la preparación de los presentes compuestos.

De acuerdo con el presente invento, se obtienen

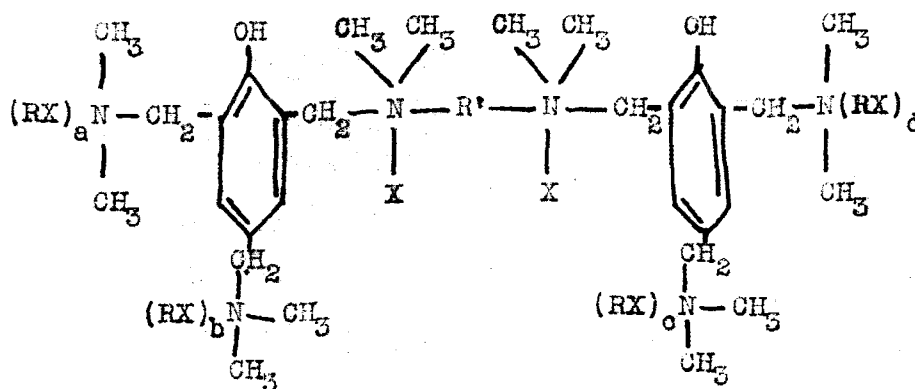


5  
 10  
 15

compuestos de amonio cuaternario de dos moles de tris (dimetilaminometil) fenol y un mol de un compuesto que tenga la fórmula  $R'X_2$  y de cero a cuatro moles de un compuesto que tenga la fórmula  $RX$ , en las que  $R'$  es un grupo cuaternizante bivalente de dos a dieciocho átomos de carbono y  $R$  es un grupo cuaternizante monovalente de 10 a 21 átomos de carbono.

El presente invento proporciona también un método de preparación de compuestos de amonio cuaternario, que comprende la reacción de dos moles de tris(dimetilaminometil) fenol con un mol de un compuesto que tenga la fórmula  $R'X_2$  y de cero a cuatro moles de un compuesto que tenga la fórmula  $RX$ , en las que  $R'$  es un grupo cuaternizante bivalente de dos a dieciocho átomos de carbono,  $R$  es un grupo cuaternizante monovalente de diez a veintiún átomos de carbono y  $X$  es un anión.

Los compuestos del presente invento pueden representarse por la fórmula



en la que  $R$  es un grupo cuaternizante monovalente de diez



a, veintiún átomos de carbono, R' es un grupo cuaternizante bivalente de dos a dieciocho átomos de carbono, X es un átomo de halógeno que tenga un peso atómico de aproximadamente 35,5 a 127, y a, b, c, y d son números enteros de cero a uno.

5

La representación preferida para X es cloro, principalmente porque los compuestos de cloro utilizados son disponibles más fácilmente y por consiguiente son menos costosos que los otros. Los correspondientes compuestos de bromo, aunque son muy efectivos para el objeto presente, son algo más caros que los correspondientes compuestos de cloro y solamente por este motivo no son empleados tan extensamente. Los compuestos de yodo son también satisfactorios para el presente objeto, pero son algo inadecuados por consideraciones de su precio y disponibilidad desfavorables. No obstante, cloro, bromo y yodo actúan todos eficazmente para el objeto presente. Además, dentro del mismo compuesto X no es necesario que sea el mismo halógeno en todos los casos. Por ejemplo, en un compuesto que contenga cuatro X, uno puede ser bromo y tres cloro, o dos pueden ser de yodo y dos de cloro, etc.. Como será evidente para un práctico en la materia, pueden emplearse otros aniones en lugar de los halógenos, como sulfato, metilsulfato, fosfato y similares. Estos aniones pueden introducirse directamente o por doble descomposición en la forma de halogenuro del compuesto de amonio cuaternario.

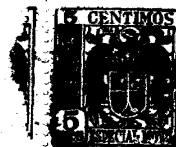
10

15

20

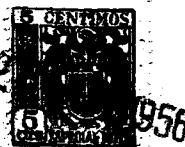
25

R es un grupo cuaternizante monovalente de diez a



á veintiún átomos de carbono. R, en el caso presente, es-  
tá compuesto principal o completamente de carbono e hidró-  
geno y puede contener también grupos éter, tioeter, ester,  
amida o cetona. R se introduce preferentemente mediante  
5 un compuesto que tenga la fórmula RX, en la que X, ya de-  
finido, es lo suficientemente lábil para sufrir cuaterni-  
zación en las condiciones de reacción presentes, que se  
describirán más extensamente en lo que sigue. Realmen-  
te, la restricción crítica de R es su tamaño. Debe conte-  
ner de diez a veintiún átomo de carbono.  
10

Ejemplos típicos de los miembros preferidos que  
pueden emplearse para R son los grupos alquilo de diez a  
dieciocho átomos de carbono, como decilo, undecilo, dode-  
cilo, tetradecilo, hexadecilo, **haptadecilo**, y octadecilo;  
15 grupos alqueno de diez a dieciocho átomos de carbono co-  
mo el deceno, undeceno, dodeceno, tetradeceno, he-  
xadeceno, heptadeceno, y octadeceno; y grupos alquil-  
bencilo en los que la parte alquílica contiene seis a ca-  
torce átomos de carbono, como el hexilbencilo, octilbencilo,  
20 decilbencilo, dodecilbencilo, tetradecilbencilo, hexilmetil-  
bencilo, hexilbutilbencilo, dihexilbencilo, hexilheptilben-  
cilo, hexiloctilbencilo, heptilmetilbencilo, heptilbutilben-  
cilo, **di**h**eptilbencilo**, octilmetilbencilo, **nonilmetilbencilo**,  
nonilbutilbencilo, nonilpentilbencilo, decilmetilbencilo,  
35 deciletilbencilo, decilbutilbencilo, undecilmetilbencilo,  
undecilpropilbencilo, dodecilmetilbencilo, dodeciletilben-  
cilo, dimetilbutilbencilo, dimetiletilbencilo, dimetilhexil-



bencilo, dimetiloctilbencilo, dimetildecilbencilo, dimetildodecilbencilo, dietilpropilbencilo, dietildecilbencilo, dipropiloctilbencilo, dibutilpentilbencilo, dipentilbutilbencilo, dihexilmetilbencilo, dihexiletilbencilo, diheptilbencilo, trietilbencilo, tripropilbencilo, y tributilbencilo. Cuando R es un grupo alquilbencilo, tal como se acaba de definir, la posición espacial de uno o más grupos alquilo sobre el anillo bencénico carece relativamente de importancia. La consideración crítica del grupo alquilo es el tamaño.

Del mismo modo que las representaciones preferidas de R, indicadas anteriormente, pueden emplearse para R los correspondientes grupos alcadienilo, alquinilo, alquenilbencilo, alquinilbencilo, y alcoxi alquilo. Pueden emplearse análogamente los correspondientes grupos alicíclicos. Debe entenderse que el producto reaccionante RX es el halogenuro definido del los grupos indicados como R.

El símbolo R' se ha descrito como un grupo cuaternizante bivalente de dos a dieciocho átomos de carbono. R', según el presente significado, está compuesto principal o totalmente de carbono e hidrógeno, pero R' puede contener grupos éter, tioéter, ester o amida. Puede contener también, aunque es menos conveniente, un grupo cetónico. En la preparación de los presentes compuestos de anionio cuaternario, R' se introduce preferentemente por medio de un compuesto que tenga la fórmula  $R'X_2$ , en la que



los X son lo suficientemente lábiles para ser reactivos en el presente sentido de cuaternización. Esto es, el compuesto  $R'X_2$  debe sufrir la cuaternización en las presentes condiciones de reacción que se describirán más completamente en lo que sigue. Realmente, la restricción crítica de R' es su tamaño. Debe contener de dos a dieciocho átomos de carbono.

Las representaciones preferidas para R' son bis (alquilamido) alcanos, de cuatro a dieciocho átomos de carbono, éteres y tioéteres alquilénicos de cuatro a dieciocho átomos de carbono, éteres y tioéteres alquilénicos de seis a dieciocho átomos de carbono, éteres y tioéteres alquilénicos de seis a dieciocho átomos de carbono, grupos alquileno de dos a dieciocho átomos de carbono, grupos alquencileno de cuatro a dieciocho átomos de carbono, grupos arilenedialquileno de ocho a dieciocho átomos de carbono y grupos cicloalquilenodialquileno de ocho a dieciocho átomos de carbono.

Ejemplos típicos de compuesto  $R'X_2$  que pueden emplearse son bis (cloroacetamido) etano, bis (cloroacetamido)butano, bis (cloroacetamido)octano, bis (cloroacetamido)dodecano, bis (cloroacetamido)hexadecano, bis (clorobutanamido)pentano, bis (clorohexanamido)etano, bis (clorohexanamido)hexano, bis (cloroctanamido) etano, cloruro de cloroetoxietilo, cloruro de cloro etoxioctilo, cloruro de cloroetoxitetradecilo, cloruro de cloropropoxipropilo,



cloruro de cloropropoxibutilo, cloruro de cloropropoxi-  
 decilo, cloruro de clorobutoxibutilo, cloruro de cloro-  
 butoxihexilo, cloruro de clorobutoxitetradecilo, cloruro  
 de cloropentoxipentilo, cloruro de cloropentoxidecilo,  
 5 cloruro de clorohexoxihexilo, cloruro de clorohexoxihep-  
 tilo, cloruro de clorohexoxidecilo, cloruro de clorohexo-  
 xidodecilo, cloruro de cloroheptoxiheptilo, cloruro de  
 cloroheptoxinolilo, cloruro de cloro-octoxioctilo, cloru-  
 ro de cloroctoxidecilo, cloruro de cloropropenoxipropeni-  
 10 lo, cloruro de cloropropenoxihexenilo, cloruro de cloro-  
 propenoxidecenilo, cloruro de clorobutenoxibutenilo, clo-  
 ruro de clorobutenoxiexenilo, cloruro de clorobutenoxide-  
 cenilo, cloruro de clorobutenoxitetradecenilo, cloruro de  
 cloropentenoxioctenilo, cloruro de cloropentenoxiundeceni-  
 15 lo, cloruro de clorohexenoxidecenilo, cloruro de clorohep-  
 tenoxidodecenilo, cloruro de cloro-octenoxioctenilo, clo-  
 ruro de cloro-octenoxidefenilo, cloruro de clorononenoxi-  
 nonenilo, cloruro de cloroetoxioctenilo, cloruro de cloro-  
 butoxidecenilo, cloruro de cloropropenoxietilo, cloruro de  
 20 clorobutinoxioctilo, cloruro de cloroetiltoctilo, cloruro  
 de cloropropintiopropenilo, cloruro de clorobutintio-octi-  
 lo, dicloroetano, dicloropropano, diclorobutano, dicloro-  
 pentano, diclorohexano, dicloro-oetano, diclorododecano, di-  
 clorododecano, dicloro-octadecano, diclorobuteno, dicloro-  
 25 penteno, diclorohexeno, dicloro-octeno, diclorododeceno, di-  
 clorododeceno, dicloro-octadeceno, diclorobutino, dicloro-  
 exino, dicloro-octino, diclorododecino, diclorododecino, di-



5 clorooctadecino, bis (clorometil)benceno, bis (cloroetil) benceno, bis (cloropropil)benceno, bis (clorobutil)benceno, bis (cloropentil)benceno, bis (cloroexil)benceno, cloroetilcloro-octilbenceno, clorametilclorobutilbenceno, cloro-  
10 robutilclorohexilbenceno, cloropropilclorohexilbenceno, clorobutilcloropentilbenceno, cloropropilcloroctilbenceno, y similares, y similares. Los compuestos arriba relacionados se han presentado en su forma de cloruros. También son ejemplos típicos de compuestos que pueden utilizarse en el presente invento los que se hallan en las formas correspondientes de bromuro y ioduro. Además, en el compuesto  $R'X_2$  los dos X no necesitan representar el mismo halógeno. Por ejemplo, pueden ser un cloro y un bromo, un yodo y un cloro, etc.,  $R'$  puede constar de configuraciones de cadena recta o ramificada, siendo algo preferida la estructura de cadena recta.

15 Los compuestos de amonio cuaternario de este invento se prepara preferentemente por reacción de un mol de un compuesto que tenga la fórmula  $R'X_2$ , previamente definida, con dos moles de tris(dimetilaminometil)fenol que tenga  
20 cero a dos de sus grupos amino cuaternizados con un compuesto  $RX$ , previamente definido. Es posible hacer reaccionar un compuesto  $R'X_2$  con tris(dimetilaminometil)fenol y cuaternizar entonces tantos grupos amino como se desee con un compuesto  $RX$ . También es posible hacer reaccionar el mol de compuesto  $R'X_2$  con una mezcla de un mol de tris(dimetilaminometil)fenol y uno de tris(dimetilaminometil)fenol que tenga

u



uno o dos de sus grupos amino cuaternizados con un com-  
puesto RX. Además, puede hacerse reaccionar un mol del com-  
puesto R'X<sub>2</sub> con una mezcla de un mol de tris(dimetilamino-  
metil)fenol que tenga uno o dos de sus grupos amino cuater-  
nizados con un compuesto RX y un mol de tris(dimetilamino-  
metil)fenol que tenga dos o uno de sus grupos amino cuater-  
nizados con un compuesto RX. Cualquiera de éstas es satis-  
factoria, siendo algo preferida la primera. La considera-  
ción decisiva es que el compuesto R'X<sub>2</sub> debe servir para cua-  
ternizar un grupo amino de cada uno de dos moles de tris(di-  
metilaminometilfenol) y al hacer esto, formar un puente en-  
tre estas dos moléculas. Es algo preferido tener cuaterni-  
zados todos los grupos amino disponibles en el producto fi-  
nal. Cuando más de un grupo amino del producto se ha cuater-  
nizado por compuestos RX, RX no necesita representar el mis-  
mo compuesto específico. Es totalmente satisfactorio prepa-  
rar un producto que contenga dos o tres o cuatro represen-  
taciones diferentes de R y dos o tres representaciones di-  
ferentes de X. Sin embargo, generalmente es más conveniente  
utilizar el mismo compuesto específico RX cuando se prepa-  
ra un producto que contenga más de un grupo amonio cuater-  
nario además de los grupos R'X<sub>2</sub>. En la presente reacción  
no es necesario un catalizador, pero a veces es convenien-  
te, especialmente cuando se hace reaccionar más de un mol  
de un compuesto RX por cada mol de tris(dimetilaminometil)  
fenol, emplear yoduro sódico que es especialmente adecuado  
para acelerar la reacción presente.



Aunque la parte de tris(dimetilaminometil)fenol de los presentes compuestos de amonio cuaternario, se ha representado en la fórmula estructural previamente indicada, con los grupos dimetilaminometilo en las posiciones 2, 4, 6, pueden emplearse los otros isómeros geométricos posibles. Del mismo modo, aunque la unión de  $R^+X_2^-$  con el tris(dimetilaminometil)fenol se ha representado estructuralmente como que tiene lugar en las posiciones 2 o 6 dimetilaminometilo, puesto que estas es la posición teóricamente probable, la unión puede tener lugar también en las posiciones 4 o entre una posición 2 y una posición 4.

Los presentes compuestos de amonio cuaternario se preparan preferentemente en el intervalo de temperaturas de unos 50 a unos 150° C y a presiones atmosféricas, aunque pueden emplearse presiones mayores que la atmosférica particularmente si se proyecta el empleo de temperaturas de reacción notablemente por encima del punto de ebullición de la mezcla de reacción. Especialmente por debajo de 50° C el sistema reaccionante está en estado prácticamente latente y a la temperatura ambiente normal de 25 a 30° C no hay aparentemente ninguna reacción apreciable. Temperaturas notablemente por encima de 150° C no aceleran normalmente ni ayudan por otra parte a la reacción y en algunos casos la afectan perjudicialmente. Por lo tanto, tales temperaturas se evitan generalmente. Frecuentemente es conveniente emplear la temperatura de reflujo de la mezcla reaccionante. Las temperaturas de reacción anteriores

228767

20 JUN



son aplicales independientemente del camino por el que se preparados los presentes compuestos.

Si se desea, la reacción presente puede llevarse a cabo en presencia de un disolvente orgánico inerte volátil como el etanol, isopropanol, butanol, nitrometano, acetoniitrilo, dimetilformamida, dioxano, éter propílico, éter butílico, y similares, que pueden separarse fácilmente por evaporación o destilación, una vez que se ha preparado el producto.

La presente reacción avanza de una manera poco frecuente, de tal modo que aparentemente un grupo amino del tris(dimetilaminometil)fenol se cuaterniza mol a mol con el compuesto  $RX$  o  $R'X_2$  utilizado, antes de que reacciones el segundo grupo amino. análogamente, el segundo grupo amino se cuaterniza antes de que reacciones el tercer grupo amino. Por lo tanto, puede prepararse el compuesto de amonio cuaternario deseado eligiendo las cantidades adecuadas del compuesto  $R'X_2$  o  $RX$ . Si se desea emplear el compuesto  $RX$  o  $R'X_2$  en exceso, el compuesto de amonio cuaternario deseado puede obtenerse terminando la reacción cuando esté presente en la mezcla de reacción la cantidad teórica de haluro ionizable, lo cual puede determinarse periódicamente según se necesite o se desee. Es igualmente satisfactorio, con objeto de obtener los productos de este invento deseados, tanto controlar las cantidades de productos reaccionantes en la mezcla de reacción como dar por terminada la reacción en el momento preciso, basándose en la determina-



ción de haluro ionizable presente en la mezcla de reac-  
ción. Generalmente es algo más conveniente controlar el  
curso de la reacción y simultáneamente la identidad del  
producto por regulación cuidadosa de las cantidades de  
5 productos reaccionantes empleados. Realmente si deben ob-  
tenerse mezclas de productos que contengan diferentes nú-  
meros de grupos cuaternizados, esto no sería un inconve-  
niente para los objetivos. Se ha comprobado que mezclas  
deliberadas obtenidas a partir de productos puros conoci-  
dos de este invento, en varias combinaciones y proporcio-  
10 nes son efectivas para el presente objeto.

La presente reacción puede terminarse de preferen-  
cia por enfriamiento de la mezcla de reacción por debajo  
de la temperatura de reacción, discutida anteriormente, o  
15 introduciendo un disolvente orgánico inerte, como el hep-  
tano, en la mezcla de reacción. El método de enfriamiento  
es algo preferido a causa de su sencillez y, también, por-  
que la reacción puede reanudarse fácilmente, si se desea,  
simplemente elevando la temperatura del sistema dentro del  
20 intervalo de reacción.

Aunque es sabido, por pruebas experimentales, que  
un nitrógeno amínico reacciona en la práctica completamen-  
te con un compuesto  $RX$  o  $R'X_2$  antes de que empiece a reac-  
cionar un segundo nitrógeno amínico, y, análogamente, el  
25 segundo nitrógeno amínico queda totalmente satisfecho an-  
tes de que reaccione el tercero, no existe aparentemente  
ninguna preferencia de reacción decisiva para cualquier

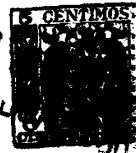


5      nitrógeno amínico específico con respecto a su posición en el anillo bencénico. Sin embargo, existe una diferencia muy perceptible entre las reactividades del primero, segundo y tercer átomos de nitrógeno amínico para reaccionar con los compuestos  $RX$  y  $R'X_2$ . El primer nitrógeno amínico reacciona mas bien facilmente, el segundo reacciona de forma algo más lenta y el tercero es generalmente relativamente lento en cuanto a reactividad.

10      El tiempo necesario para efectuar la presente reacción dependerá en gran parte del número de átomos de nitrógeno amínico que hayan de cuaternizarse, al empleo y la naturaleza del disolvente, la naturaleza de los compuestos  $RX$  y  $R'X_2$  y la temperatura de reacción, entre otros. El final conveniente puede alcanzarse y reconocerse empleando  
15      las técnicas previamente indicadas, con respecto al uso de relaciones molares adecuadas de los productos reaccionantes y determinación de las cantidades de haluro ionizable formado.

20      Los productos de este invento se aíslan generalmente por evaporación del disolvente de la mezcla de reacción.

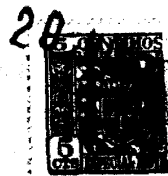
    Como una medida de precaución, es conveniente frecuentemente separar posibles trazas de productos de reacción no utilizados por extracción con agua y un disolvente hidrocarbonado como el heptano. Tales procedimientos de extracción no son generalmente necesarios, especialmente si  
25      las cantidades de productos reaccionantes en la mezcla de reacción se controlan cuidadosamente y la reacción se lle-



va a cabo hasta su terminación. Los procedimientos de purificación por extracción están indicados, desde luego, si uno de los productos reaccionantes se utilizan en exceso sobre su cantidad para la reacción.

5 Los compuestos de amonio cuaternarios de este invento son útiles como bactericidas y fungicidas. En una valoración normal del coeficiente de fenol, contra la Salmonella typhosa y Staphylococcus pyogens var. aureus, los compuestos presentes dieron valores que ascendían  
10 consistentemente por término medio bien por encima de 100. Especialmente efectivo contra la Salmonella typhosa fué el compuesto de amonio cuaternario representado por la fórmula I, en el que R es un grupo octilbencilo, R' es un grupo  $-\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCOCH}_2-\text{X}$  es cloro y a, b, c y d  
15 son todos igual a uno, lo que dió un valor de por encima de 325. El más efectivo contra el Staphylococcus pyogens var. aureus fué el producto representado por la fórmula I, en la que R es un grupo dodecenilo, R' es un grupo  
20  $-\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCOCH}_2-$ , X es cloro y a, b, c, y d son todos igual a uno, lo cual dió un valor de 615. Los compuestos presentes ejercen fuerte actividad bactericida incluso en agua relativamente dura.

25 En un ensayo normal de fungitoxicidad contra el Stemphylium sarcinaeforme y la Monilinia fructicola, en el que se determina la cantidad de fungicida necesaria, en partes por millón de agua, para inhibir el 50% de la germinación de esporas del hongo utilizado, los presentes



5 compuestos dieron valores firmemente por debajo de diez,  
y un promedio alrededor de seis. Los valores de diez y  
por debajo indican excelentes propiedades fungicidas. Los  
presentes compuestos presentaban buena tenacidad frente  
a repetidos lavados con agua y tenían una excelente esta-  
bilidad en particular frente a la luz ultravioleta. Los  
presentes compuestos son particularmente útiles como dis-  
tribuidores y fijadores; esto es, cuando se aplican a las  
plantas para destruir los hongos, se extienden sobre una  
10 gran superficie de las plantas y sin embargo no se elimi-  
nan fácilmente. Se extienden y se pegan prolongando así  
su actividad fungicida, sin necesidad de agregar a la fór-  
mula de pulverización los agentes humectantes y de pegajo-  
sidad usuales. Los presentes compuestos son fungicidas es-  
15 pecialmente eficaces cuando se incorporan con caldo de Bur-  
deos y se aplican a la hoja de plátano. Los compuestos de  
amonio cuaternario propuestos no presentan fitotoxicidad  
en un ensayo "standard" frente a los tomates, incluso quan-  
do se usan en concentraciones de tanto como el 1%, lo cual  
20 es un resultado totalmente sorprendente a la vistas de las  
poderosas características bactericidas y fungicidas presen-  
tadas por estos compuestos.

Los compuestos de amonio cuaternario del presente  
invento y su método de preparación pueden comprenderse de  
modo más completo mediante los ejemplos aclaratorios si-  
25 guientes, en los que se usan siempre partes en peso.

EJEMPLO 1

A un matraz de tres bocas, provisto de agitador y termómetro, se añadieron 41,2 partes de cloruro de octilbencilo, 21,2 partes de tris(dimetilaminometil)fenol y 100 partes de isopropanol. La mezcla de reacción se agitó y calentó a 60-70°C durante dieciseis horas. Se añadieron entonces 8,4 partes de bis(cloroacetamido)etano. La mezcla se mantuvo a 60-70°C durante otras veinte horas, y se filtró entonces y evaporó a sequedad. El residuo se recogió en metanol. La solución alcohólica se extrajo con heptano y se evaporó entonces a sequedad. El producto tenía una relación de cloro a nitrógeno de 1,88 (teórico 1,9) El producto se identificó como el compuesto de fórmula I, en la que R' es un grupo  $-\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCOCH}_3-$ , R es un grupo octilbencilo, X es cloro y a, b, c, y d son todos igual a uno.

El correspondiente compuesto bis(bromobutanamido)pentano se preparó de manera análoga.

EJEMPLO 2

Se añadieron juntamente en un recipiente de reacción 20,6 partes de cloruro de octilbencilo, 21,2 partes de tris(dimetilaminometil)fenol y 75 partes de acetonitrilo. La mezcla se calentó a reflujo durante diez horas. La mezcla se dejó enfriar y se añadieron entonces 8,4 partes de bis(cloroacetamido)-etano. La mezcla se mantuvo de 65-72°C durante 14 horas y se filtró entonces y evaporó a sequedad. Se añadió metanol y se hicieron entonces extraccio-



nes con heptano. La solución alcohólica se evaporó a se-  
 quedad. El producto se identificó como el compuesto de  
 fórmula I en la que R' es un grupo  $-\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCOCH}_2-$ ,  
 R es un grupo octilbencilo, X es cloro, y ya sea a o b, o  
 c o d son iguales a uno. Se obtuvo el mismo producto uti-  
 lizando un exceso de cloruro de octilbencilo y terminando  
 la reacción cuando estaba presente la cantidad teórica de  
 cloruro iónico en la mezcla de reacción.

#### EJEMPLO 3

En un recipiente de reacción se mezclaron 21,2 par-  
 tes de tris(dimetilaminometil)fenol 12 partes de dibromode-  
 cano y 100 partes de isopropanol. La mezcla se calentó a 70-  
 78° C durante 12 horas y entonces se enfrió. Se añadieron  
 32,4 partes de cloruro de dodecenilo. La mezcla resultante  
 se calentó a 75-85° C durante veinte horas, se filtró y se  
 evaporó a sequedad. El residuo se recogió en metanol y se ex-  
 trajo con heptano. La solución alcohólica se evaporó a se-  
 quedad. El producto se identificó como el compuesto de fór-  
 mula I, en la que R' es un grupo decileno, R es un grupo  
 dodecenilo, los dos X inmediatos a R' son bromo, los otros  
 X son cloro, y a, b, c, y d son todos iguales a uno.

El correspondiente compuesto de amonio cuaternario  
 de yoduro de octadecenilo se preparó análogamente.

#### EJEMPLO 4

Se hicieron reaccionar 10,5 partes de cloruro de  
 fenilendibutileno y 21,2 partes de tris(dimetilaminometil)  
 fenol, en presencia de 100 partes de isopropanol, durante



12 horas a 82-88° C. La mezcla se lavó con heptano y agua y se evaporó a sequedad. El producto era el correspondiente a la fórmula I en la que R' es el grupo  $-C_4H_9C_6H_4C_4H_9-$ , X es cloro, y a, b, c, y d son todos igual a cero.

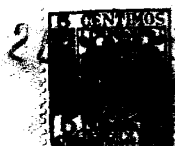
#### 5 EJEMPLO 5

En un recipiente de reacción se introdujeron 21,2 partes de tris(dimetilaminometil)fenol, 55,4 partes de bromuro de decilo y 80 partes de dioxano. La mezcla de reacción se calentó de 70 a 75 °C durante 14 horas y entonces se enfrió. Se añadieron 8,1 partes de éter bis (clorobutílico) y la mezcla resultante se calentó a 72-75° C durante 20 horas. El disolvente se separó por evaporación y el producto se identificó como el compuesto de fórmula I, en la que R' es el grupo  $C_4H_9OC_4H_9-$ , R es un grupo decilo, los dos X próximos a R' son cloro, los otros X son bromo y a, b, c, y d son todos iguales a uno.

De forma análoga, utilizando la mitad de la cantidad de bromuro de decilo antes empleada, se preparó el compuesto en el que tanto a o b como c o d son iguales a uno.

#### 20 EJEMPLO 6

En un recipiente de reacción se añadieron 21,2 partes de tris(dimetilaminometil)fenol, 42 partes de cloruro de propoxidecilo y 100 partes de isopropanol. La mezcla reaccionante se calentó a 64-72° C durante 16 horas y después se enfrió. Se añadieron 5,1 partes de diclorobuteno y la temperatura de la mezcla se elevó a 65-70° durante 18 horas más. El alcohol se separó por evaporación y el pro-



ducto se identificó como el compuesto de fórmula I en la que R' es el grupo butenileno, R es el grupo propoxidécilo, X es cloro y a,b,c y d son todos iguales a uno.

5 En una forma análoga, se preparó el compuesto de amonio cuaternario empleando clorobutirato de octilo en vez de cloruro de propoxidécilo. Se empleó yoduro sódico para acelerar la reacción, lo que reduce grandemente el tiempo de reacción.

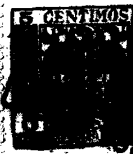
#### EJEMPLO 7

10 En un recipiente de reacción se introdujeron 21,2 partes de tris(dimetilaminometil)fenol, 6,1 partes de diclorohexino y 100 partes de isopropanol. La mezcla se calentó a reflujo durante 16 horas y después se enfrió. Se añadieron 37,5 partes de clorododecanamida. La temperatura se elevó y se mantuvo a reflujo durante 10 horas más.  
15 La mezcla se enfrió, se lavó con agua y heptano y después se evaporó a sequedad. El producto se identificó como el compuesto de fórmula I, en la que R' es el grupo hexinileno, R es el grupo  $-C_{11}H_{22}COONH_2$ , X es cloro y a,b,c y d son todos iguales a uno.  
20

#### EJEMPLO 8

25 Se hicieron reaccionar a 70,75° C durante 15 horas en presencia de 100 partes de isopropanol, 21,2 partes de tris(dimetilaminometil)fenol y 10,9 partes de bis(clorobutil)ciclohexano. La mezcla se enfrió y se añadieron entonces 20,7 partes de clorodeciloclobutilcetona. La temperatura de la mezcla se ajustó a 75-78° C y se mantuvo en ese intervalo





La presente solicitud corresponde a la presentada en E.U.A con fecha 27 de mayo de 1.955, bajo el número 511.795 que se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

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

-----

Los puntos de invención propia y nueva que se detallan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España por VEINTE años, son los siguientes:

1. Un método para la preparación de compuestos de amonio cuaternario, caracterizado por la reacción de dos moles de tris(dimetilaminometil)fenol con un mol de un compuesto que tenga la fórmula  $R'X_2$  y de cero a cuatro moles de un compuesto que tenga la fórmula  $RX$ , en las que  $R'$  es un grupo cuaternizante bivalente de dos a dieciocho átomos de carbono,  $R$  es un grupo cuaternizante monovalente de diez a veintiún átomos de carbono y  $X$  es un anión.

2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que  $X$  tiene un peso de grupo no mayor de 137.



3. Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por el hecho de que X es un átomo de halógeno, que tenga un peso atómico de 35,5 a 127 aproximadamente.

5 4. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-3, caracterizado por el hecho de que la reacción se lleva a cabo en el intervalo de temperatura desde unos 50° C hasta la temperatura de reflujo de la mezcla reaccionante.

10 5. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-3, caracterizado por el hecho de que la reacción se lleva a cabo en el intervalo de temperaturas de unos 50° C a 150° C.

15 6. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-5, caracterizado por el hecho de que la reacción se lleva a cabo en presencia de un disolvente orgánico, inerte, volátil.

20 7. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-6, caracterizado por el hecho de que la reacción se lleva a cabo en presencia de yoduro sódico.

8. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-7, caracterizado por el hecho de que la reacción se lleva a cabo con uno a cuatro moles de compuesto RX.

25 9. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-7, caracterizado por el hecho de que la reacción se lleva a cabo con un mol de compuesto RX.



10. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-9, caracterizado por el hecho de que el tris(dimetilaminometil)fenol se hace reaccionar primeramente con el compuesto RX y después con el compuesto R'X<sub>2</sub>.

5 11. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-10, caracterizado por el hecho de que R', del compuesto R'X<sub>2</sub> usado, es uno de los bis (alquilaminado) alcanos de cuatro a dieciocho átomos de carbono, éteres y tioésteres alquilénicos de cuatro a dieciocho átomos de carbono, éteres y tioésteres alquénilénicos de seis a dieciocho átomos de carbono, éteres y tioésteres alquilénicos de seis a dieciocho átomos de carbono, grupos alquilenos de dos a dieciocho átomos de carbono, grupos arilendialquilenos de ocho a dieciocho átomos de carbono, o grupos cicloalquilenodialquilenos de ocho a dieciocho átomos de carbono.

10

15

12. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-11, caracterizado por el hecho de que R, del compuesto RX utilizado, es uno de los grupos alquilo de diez a dieciocho átomos de carbono, grupos alquénilo de diez a dieciocho átomos de carbono o grupos alquilbenzilo en los que la parte alquílica contiene seis a catorce átomos de carbono.

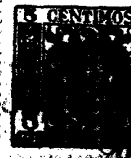
20

13. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-7, caracterizado por la reacción de dos moles de tris(dimetilaminometil) fenol con un mol de bis(oloroacetamido)etano y cuatro moles de cloruro de octilbenzilo o

25

228767

20



cloruro de dodecilmetilbencilo)

5 14. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-7, caracterizado por la reacción de dos moles de tris(dimetilaminometil)fenol con un mol de dibromodecano y cuatro moles de cloruro de dodecenilo.

15 15. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-7, caracterizado por la reacción de dos moles de tris(dimetilaminometil)fenol con un mol de éter bis(oro-robutilico) y cuatro moles de bromuro de decilo.

10 16. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-7, caracterizado por la reacción de dos moles de tris(dimetilaminometil)fenol con un mol de cloruro de fenilendibutileno.

15 17. Un método para la preparación de compuestos de amonio cuaternario.

Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta memoria consta de veinticuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

20 JUN. 1956

Alberto de Echebur  
Por Poder