

AÑO 1.959

Expediente núm.



248972'

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE I N V E N C I O N

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE** INVENCIÓN por 20 años, en España

a favor de

la firma J.R. GEIGY A.G., de nacionalidad

suiza domiciliado en BASILEA (Suiza)

calle de = = = = = núm. = = =

por:

« PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS COMPUESTOS AN-
POTEROS »

Nº 13730

Agente Sr. JAIME ISERN MIRALLES.

24



248972

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS COMPUESTOS ANFOTEROS", a favor de la firma suiza J.R. GEIGY A.G., de BASILEA (Suiza).

= . =

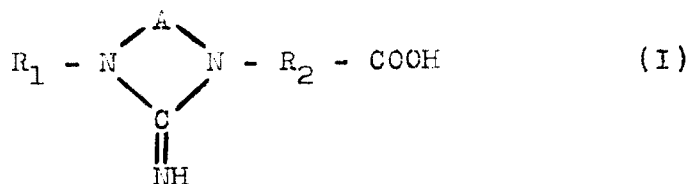
MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a nuevos compuestos de nitrógeno heterocíclicos con propiedades purificadoras y biocidas. Se refiere a procedimientos para la preparación de los nuevos compuestos, así como a su empleo para la limpieza y protección de materiales orgánicos de toda clase; además al material con ellos tratado .

5. Se ha encontrado que se obtienen productos de limpieza valiosos con efecto protector contra las bacterias y los hongos que corresponden a la fórmula general I

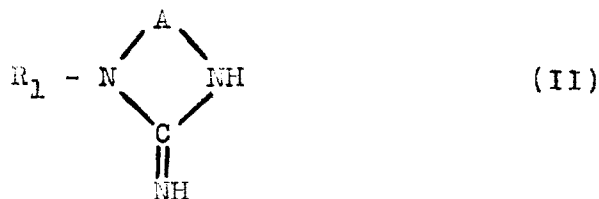


248972



en la que

- A significa un radical bivalente alifático o cicloalifático que completa el anillo que contiene nitrógeno en un heterociclo de 5 a 6 eslabones, y en la que
5. R_1 significa un radical hidrocarburo lipófilo consistente en un radical alquilo de 10 a 16 átomos de carbono, o que contiene un radical alquilo, y
- R_2 un radical alquileo de 1 a 3 átomos de carbono, transponiendo un compuesto de fórmula general II



10. en la que R_1 y A presentan el significado anterior, con un compuesto de halógeno que contiene el átomo de halógeno apto para reaccionar en posición alfa o beta con respecto al grupo carboxilo el cual introduce un radical carboxialkilo de 2 a 4 átomos de carbono. Como radicales hidrocarburo R_1 que
15. contienen un radical alquilo de 10 a 16 átomos de carbono entran en consideración, por ejemplo, el radical decilbencilo, dodecilbencilo, etc.

El halógeno compuesto que introduce un radical carboxialkilo corresponde a la fórmula general III



248972



- En ella "Hal" significa cloro o bromo. El radical alquileno R_2 consiste en 1 a 3 átomos de carbono y contiene el halógeno en la posición alfa o beta con respecto al grupo carboxilo. R_2 puede ser recto o ramificado, por ejemplo el grupo metileno, el 1,1- o 1,2-etileno y el 1,1-, 1,2- o 2,2-propileno. M significa o el equivalente de un catión, entonces particularmente un metal alcalino, o un radical alifático, entonces ante todo un radical alquilo inferior como por ejemplo el grupo metilo o etilo.
- 5.
10. Si M significa un grupo alquilo inferior, entonces el grupo de éster es saponificado durante o después de la condensación.
- En las fórmulas I y II significa R_1 preferentemente un radical dodecilo o un radical tetradecilo; pero R_1 puede significar asimismo un radical hexadecilo o un radical decilo.
- 15.
- Compuestos según la invención que contienen los dos radicales indicados en primer lugar, son biocidas particularmente eficaces.
20. Como ejemplos para A en las fórmulas I y II entran en cuenta los radicales siguientes: radicales alquileno como los radicales 1,2-etileno, 1,2-propileno, 1,2- o 2,3-butileno, 1,3-propileno, 2-metil-1,3-propileno y cicloalquileno, como los radicales 1,2-ciclopentileno o 1,2-ciclohexileno, y sus derivados homólogos.
- 25.
- Compuestos de fórmula general II, utilizables según la invención, son obtenidos a base de N-monoalkil-1,2- o -1,3-diaminoalcanos, o bien -1,2-diaminocicloalcanos, mediante transposición con cloruro o bromuro de cianógeno, a cuyo efecto el radical N-monoalkilo corresponde a R_1 .
- 30.



248972^{24 A 3}

5. Ejemplos de derivados de ácido alfa-, o bien beta-halogenocarboxílico, utilizables según la invención, son los ésteres y las sales del ácido bromo- o cloroacético, del ácido alfa- o beta-cloro- o bromopropiónico y de los ácidos alfa- o beta-cloro- o bromobutíricos, a cuyo efecto son preferidos las sales y ésteres del ácido cloroacético.

10. Una modificación del procedimiento según la invención para la preparación de 2-imino-1,3-di-heterociclos de fórmula general I consiste en hacer reaccionar con un diaminocompuesto de fórmula general IV



15. en la que a los símbolos A, R₁, R₂ y M corresponden las significaciones antes indicadas, haluro de cianógeno, particularmente cloruro y bromuro de cianógeno. En los compuestos de fórmula IV un radical alifático A puede estar enlazado por átomos de alfa, beta- o alfa,gamma-carbono con los átomos de nitrógeno, a cuyo efecto se originan heterociclos de 5 o 6 eslabones. Los átomos de carbono de A que forman el eslabón de puente pueden estar ulteriormente substituídos por grupos alkilo inferiores, o pertenecer a un anillo saturado.

20.

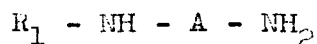
25. Como ejemplos de compuestos de fórmula general IV que son utilizables según la invención, se citan los siguientes: N-decil-N'-carboximetil- o -carboxi-etil-1,2-diaminoetano, N-dodecil-N'-carboximetil- o -carboxi-etil-1,2-diaminoetano, N-tetradecil-N'-carboximetil- o -carboxi-etil-1,2-diaminoetano, N-1-(4'-dodecil)-fenil-metil-N'-carboximetil- o -carboxietil-1,2-diaminoetano, n-dodecil-N'-carboximetil- o -carboxi-etil-1,3-diaminopropano, N-dodecil-N'-carboximetil- o -carboxi-etil-1,2-diamino-ciclohexano, y n-dodecil-N'-car-

30.

248972



boximetil- o -carboxi-etil-1,2-diaminociclopentano. Son obtenidos, por ejemplo, por transposición de un mol de un diaminocompuesto de fórmula general



5. con un mol de un ácido graso de alfa- o beta-halógeno. El radical CH_2COOH puede ser introducido, asimismo, con ayuda de formaldehído y cianuro potásico y subsiguiente conversión del grupo ciano por saponificación en el grupo carboxilo.

10. Los 2-imino-1,3-di-N-heterociclos que pueden ser preparados según la invención son sustancias incoloras hasta débilmente coloreadas, a modo de cera, sólidas a la luz, que en forma de sus sales con ácidos o bases se disuelven muy fácilmente en agua. Los compuestos son valiosos medios biocidas que se distinguen por su gran anchura de acción, particularmente por su buena eficacia bactericida, pero también fungicida, o bien fungistática. También son algicidas bien eficaces. Gracias a sus propiedades de actividad superficial, también son valiosos productos de lavar y mojantes. Los medios pueden ser utilizados por sí solos, en disolución, o en mezcla con otras sustancias con actividad de lavado o biocidas, así como con materias de soporte o cargas inertes, bases de unguento, cremas, etc. Son utilizados en los terrenos de aplicación más diversos. Así, por ejemplo, en la medicina humana y veterinaria son productos de lavar desinfectantes y antisépticos bien utilizables, puesto que presentan buena, hasta muy buena, eficacia contra estafilococos, bacilos Coli, tíficos, paratíficos y de enteritis, así como contra los hongos patógenos, como por ejemplo *Otenomyces interdigitalis*. Gracias a la buena hidrosolubilidad de sus sales con ácidos o bases, los nuevos compuestos pueden ser utiliza



- dos con ventaja también para el apresto desinfectante y anti séptico de textiles, por ejemplo mantas de lana, ropa blanca de fondas y hoteles, y como producto de lavar para cabello (Shampoo). Tejidos textiles que son tratados con una solución acuosa al 1-2% de compuestos según la invención, después del secado no sólo están estériles, sino que se presenta, asimismo, un cierto efecto duradero en el aspecto bacteriostático y fungistático. Textiles así tratados después de un almacenamiento o exposición a la luz durante un tiempo
5. prolongado, no presentan fenómenos de amarilleo. Los productos de condensación según la invención pueden ser utilizados también en disolventes orgánicos para la limpieza en seco de textiles. Los compuestos según la invención pueden servir, además, para la desinfección de locales, a cuyo efecto son aplicados ventajosamente en forma de sprays y aerosoles. También pueden servir para la desinfección de enseres y objetos de mobiliario en la economía doméstica o en establecimientos de comestibles y de fermentación. Finalmente se indica como terreno de aplicación ulterior, la cosmética en la que son
10. utilizados los medios, por ejemplo, en pomadas y cremas, y particularmente, como Shampoos.
- 15.

Detalles más detenidos se desprenden de los ejemplos siguientes, si bien éstos no limitan de modo alguno la invención. En estos ejemplos se entiende por parte las partes en peso, y las temperaturas están expresadas en grados Celsius. Las partes en peso se comportan con respecto a las partes en volumen como el kilogramo al litro.

25.

EJEMPLO 1

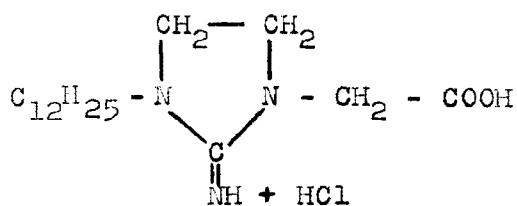
- 58 partes de clorhidrato de 1-dodecil-2-iminoimidazolidina y 21 partes de ácido cloroacético son disueltas en
- 30.



24

100 partes de agua mediante calentamiento moderado. A 30-35° se deja afluir bajo buena agitación 91,8 partes de lejía de sosa al 18,3%. La mezcla es agitada durante 14 horas a temperatura ambiente y a continuación durante dos horas a 90-95°.

- 5. Seguidamente la solución incolora, clara, que se ha originado es evaporada a sequedad al vacío a 50-55°. El residuo es disuelto en alcohol metílico y se introduce en la solución tanto ácido clorhídrico hasta que una prueba diluida con agua hace virar justamente a azul el papel rojo al congo, a
- 10. cuyo efecto se segrega cloruro sódico que es separado por filtración. Entonces el filtrado es liberado del disolvente por destilación al vacío. El residuo untuoso es disuelto en éster acético caliente. La solución caliente es filtrada. Al enfriarse el filtrado a -10° se segrega el producto reaccional, primero de modo oleaginoso. El disolvente es decantado y se seca el residuo. La masa cerosa según análisis y propiedades, constituye el clorhidrato del ácido 3-dodecil-2-imino-imidazolidil-1-acético y corresponde a la fórmula siguiente :



- 20. Análisis :
 C encontrado 58,67% H encontrado 10,03% N encontrado 11,95%
 calculado 58,68% calculado 9,84% calculado 12,07%
 Cl ionógeno encontrado 10,41%
 calculado 10,18%

- 25. Para la mayoría de las finalidades de empleo no es necesario aislar el compuesto puro. La solución reaccional



24

240000

acuosa puede ser utilizada por ejemplo directamente como producto de limpieza biocida para envases de leche.

E J E M P L O 2

5. Una emulsión de 68,4 partes de dodecil-etilendiamina en 400 partes de agua es mezclada con tanto ácido clorhídrico como corresponda al dihidrohalogenuro. A la solución clara se adicionan a gotas, a 20-25° 94,7 partes de solución de cianuro potásico acuoso al 20,8%, y, seguidamente, 24,2 partes de solución de formaldehído al 37,4%, agitando la mezcla durante una hora a temperatura ambiente. Entonces la mezcla es mezclada con 60 partes de sosa cáustica y calentada durante 21 horas a 90-95°. Entonces la mezcla clara es neutralizada con ácido clorhídrico, concentrado hasta lo suficiente para que el papel reactivo teñido con mimosa vire aún apenas a rojo. Entonces es evaporado a sequedad al vacío a 70-75°. El residuo es disuelto en 300 partes de alcohol metílico frío y separado por filtración de cloruro sódico y potásico no disuelto.

10. En esta solución es incorporado a 10° cloruro de cianógeno durante tanto tiempo hasta que la mezcla reaccional presenta reacción neutra al tornasol. Entonces se satura con ácido clorhídrico tanto que una prueba diluída con agua apenas haga virar el azul papel rojo al congo, separando por filtración el cloruro sódico segregado y por destilación el alcohol metílico. La masa cerosa remanente es ulteriormente purificada del modo indicado en el ejemplo 1. Según análisis y propiedades es idéntica al producto obtenido según el ejemplo 1.

E J E M P L O 3

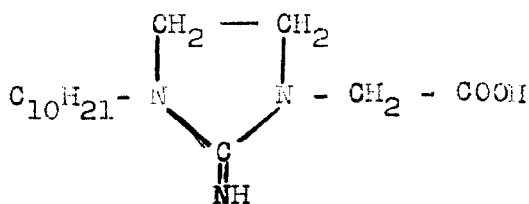
15. A una solución de 13,5 partes de ácido beta-cloro-bu



248972

cáustica en 40 partes de agua a una temperatura que no exceda de 35°. La mezcla reaccional es agitada durante 14 horas a temperatura ambiente y entonces durante una hora a 90-95°. La solución clara que se origina puede ser utilizada directamente como producto de limpieza biocida. Contiene el producto reaccional de la constitución siguiente:

5.

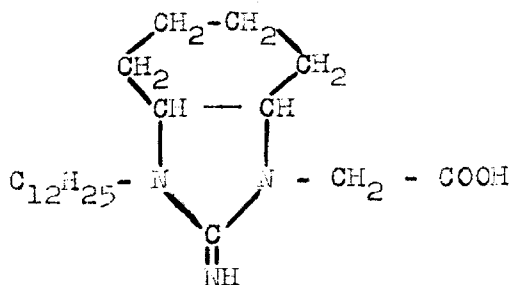


E J E M P L O 5

34 partes de clorhidrato de 1-dodecil-2-imino-4,5-tetrametilen-imidazolidina y 10,5 partes de ácido cloracético son disueltas en 95 partes de agua y 25 partes de alcohol isopropílico bajo calentamiento. En esta solución son incorporadas a gotas bajo buena agitación, a 30-35°, 58,8 partes de lejía de sosa al 15%. La mezcla reaccional es agitada durante 12 horas a temperatura ambiente y seguidamente durante dos horas a 90-95°. La solución clara puede ser utilizada después de la dilución con agua, directamente como producto de limpieza biocida. El producto corresponde a la fórmula

10.

15.



E J E M P L O 6

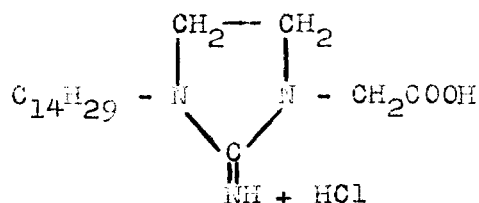
Se adiciona a gotas a una mezcla de 63,5 partes de clorhidrato de tetradecil-2-imino-imidazolidina, 21 partes de áci

20.

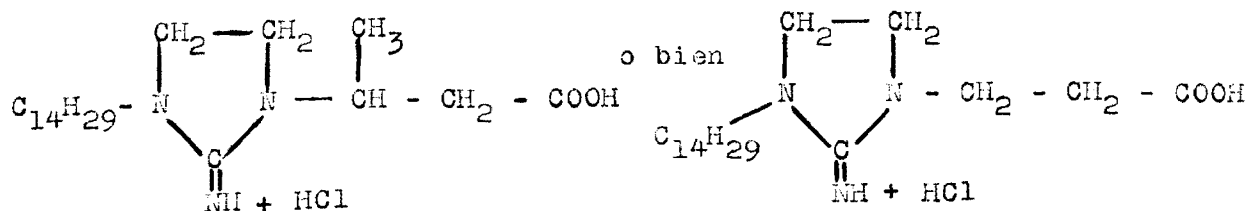


248972

- do cloroacético, 150 partes de agua y 50 partes de alcohol isopropílico, bajo enfriamiento y agitación, 116,8 partes de lejía de sosa a 14,4% de tal manera que la temperatura no rebase 35°. La mezcla reaccional entonces es agitada durante
5. 16 horas a temperatura ambiente y a continuación durante tres horas a 80-85°. La solución clara es mezclada con tanto ácido clorhídrico que papel rojo al congo vira apenas a azul. Entonces es evaporado a sequedad al vacío a 50-55°. El residuo es disuelto en éster acético caliente y separado
10. por filtración de cloruro sódico. Al enfriar el filtrado se segrega de modo untuoso el producto reaccional. Entonces se elimina por decantación el éster acético y la cera remanente es secada a 80-85°. El análisis elemental es exacto para la fórmula siguiente:



15. Si se utilizan en lugar de 21 partes de ácido cloroacético, 27 partes de ácido beta-clorobutírico, o bien 24 partes de ácido beta-cloropropiónico, operando según la prescripción indicada, entonces son obtenidos compuestos con similares propiedades de las fórmulas siguientes





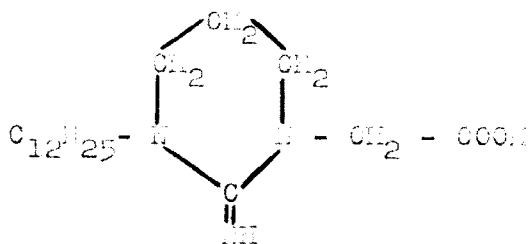
24 AB 6
248072

Si se utiliza en vez de tetradecil-2-imino-imidazolidina hexadecil-2-imino-imidazolidina, entonces se obtienen productos con propiedades similares.

E J E M P L O 7

5. A una mezcla de 30,5 partes de clorhidrato de dodecil-2-iminohexahidropirimidina, 10,5 partes de ácido cloroacético y 75 partes de agua, es adicionada a gotas una solución de 8,4 partes de sosa cáustica en 50 partes de agua de tal manera que la temperatura no suba más allá de 35°. La
10. mezcla es agitada durante 18 horas a temperatura ambiente y entonces durante dos horas a 90-95°. La mezcla reaccional de dos fases que se ha originado es dejada depositarse, separando las 50 partes de fase acuosa aún en caliente. La capa viscosa remanente puede ser utilizada después de la dilución con agua, directamente como medio biocida.
- 15.

La substancia activa corresponde a la fórmula



E J E M P L O 8

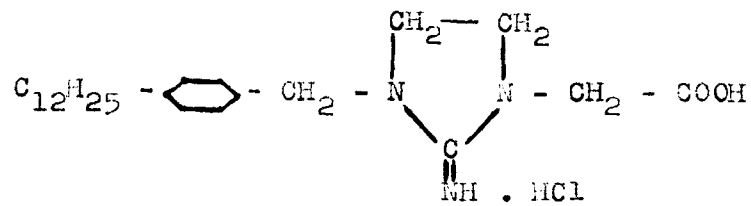
20. 47,1 partes de yodhidrato de 1-dodeciloheptil-2-iminoimidazolidina y 10,5 partes de ácido cloroacético son disueltas en una mezcla de 75 partes de agua y 50 partes de alcohol isopropílico. A esta solución se añade a gotas 8,4 partes de sosa cáustica disuelta en 50 partes de agua de tal manera que la temperatura no exceda de 35°. La mezcla reaccio



248024

nal es agitada durante 12 horas a temperatura ambiente y seguidamente durante 3 horas a 80-85°. La solución clara que se ha formado puede ser utilizada como tal como producto desinfectante. Contiene en solución clorhídrica como componente activo el compuesto de la constitución siguiente:

5.



La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

10.

= . =

N O T A

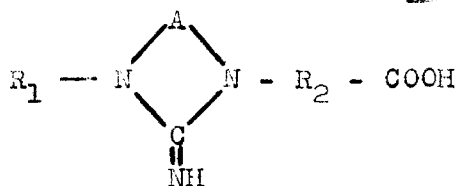
Descrito el invento se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad suiza No 58 767 del 25 de abril de 1.958.

15.

1. Procedimiento para la preparación de productos de humectación y de limpieza biocidas, anfóteros, de fórmula general



248972



I

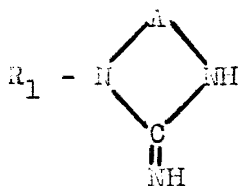
en la que

A significa un radical bivalente, alifático o cicloalifático que completa el anillo que contiene nitrógeno en un heterociclo de 5 a 6 eslabones, y en la cual

5. R₁ significa un radical hidrocarburo lipófilo consistente en un radical alquilo de 10-16 átomos de carbono, o que contienen un tal, y

R₂ un radical alquileo de 1-3 átomos de carbono, caracterizado porque se transpone un compuesto de fórmula ge

10. neral



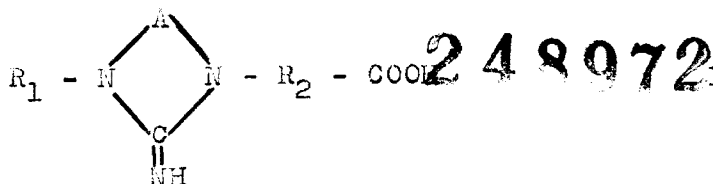
II

en la que R₁ y A presentan el significado anterior, con un compuesto de halógeno que introduce un radical carboxialquilo de 2-4 átomos de carbono, cuyo compuesto contiene el átomo de halógeno apto para reaccionar en posición alfa, o

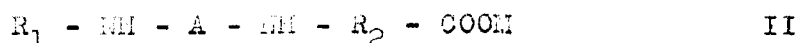
15. beta con respecto al grupo carboxilo, y porque se transforma eventualmente un grupo carboxilo conjugado en un grupo carboxilo libre.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, para la preparación de productos de humectación y de limpieza bac

20. tericidas, anfóteros, de fórmula general



caracterizada porque se hace reaccionar un haluro de cianógeno con un diaminocompuesto de fórmula general II



en la que significan

5. A un radical alifático, enlazado con átomos de alfa, beta- o alfa, gamma-carbono, o bien cicloalifático, enlazado con átomos de alfa-beta-carbono,
10. R₁ un radical hidrocarburo lipófilo consistente en un radical alquilo de 10-16 átomos de carbono, o que contiene un tal,
- R₂ un radical alquileo de 1-3 átomos de carbono, y
- M hidrógeno, un catión, o un radical alifático inferior, transformando eventualmente un grupo carboxilo conjugado en el grupo carboxilo libre
15. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se utilizan componentes en los que A significa un radical alifático o cicloalifático que está enlazado en átomos de alfa, beta-carbono con los átomos de nitrógeno.
20. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se utilizan componentes en los que R₁ significa un radical dodecilo.
25. 5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el empleo de componentes en los que R₂ significa el grupo metileno.
6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el producto obtenible es del tipo 3-al-



248972

kil-2-imino-1-carboxialkil-1,3-di-N-heterociclos

7. Procedimiento para la preparación de nuevos com
puestos anfóteros.

Según se describe y reivindica en la presente memoria,
que consta de dieciseis hojas foliadas y escritas a máquina
por una sola de sus caras.

Madrid, a 24 de abril de 1.959.

J.R. GELICY A.G.

p. a.

BOFUE PARA...

tr: jpt
R/.ag.