



300721

MEMORIA DESCRIPTIVA
que se acompaña a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años en España, por "UN PROCEDIMIENTO

PARA LA OBTENCION DE ACIDOS AMINOALCANO-1-SULFONI-

COS Y SUS SALES"

a favor de

UNILEVER N.V.

domiciliado en Museumpark, 1, Rotterdam, Holanda.

PRIORIDAD: de la solicitud de patente inglesa n.º 22.911/63 del 7 de junio de 1963

INVENTORES: Gerrit Riezebos, David Adriaan Van Dorp, Othmar Friedrich Schweigl, los dos primeros de nacionalidad holandesa, el último de nacionalidad austriaca.

300721



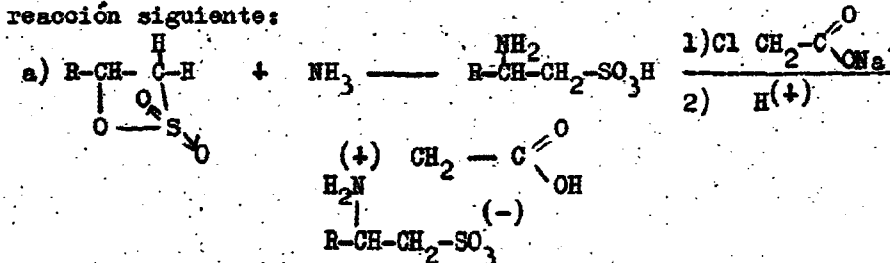
El presente invento se refiere a la obtención de ácidos aminoalcanosulfónicos N-sustituídos y sus sales, que son detergentes y al mismo tiempo tienen un buen efecto "secuestrante".

En especial se refiere la presente solicitud a ácidos aminoalcanosulfónicos y a sus sales, cuyo grupo o grupos amino está o están sustituidos por uno o mas radicales de la fórmula $-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}$, en la que R es hidrogeno, un grupo alcoholilo con 1-6 átomos de carbono o un metal alcalino.

Se ha descubierto que, mediante la reacción de beta-sultonas con amoniaco o una amina primaria que contenga 1-6 átomos de carbono, o bien con una diamina alcoholica con 2-6 átomos de carbono, y haciendo reaccionar el producto así obtenido con ácido acético monohalogenado, se obtienen valiosos ácidos aminoalcano sulfónicos N-sustituídos que, además de un buen efecto detergente, poseen también un buen efecto "secuestrante", Estos productos pueden aprovecharse también muy bien en composiciones de detergentes.

Se puede también transformar directamente una beta-sultona en un ácido aminoalcanosulfónico, haciendo reaccionar una beta-sultona con un éster de un ácido aminocarboxílico de la fórmula $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_m-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}_2$, en la que m es igual a 1 ó 2, y R₂ un grupo alcoholilo con 1-6 átomos de carbono. En este caso únicamente se introduce un sustituyente del grupo $-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}$.

El procedimiento puede ser ilustrado a base del esquema de reacción siguiente:



5

10

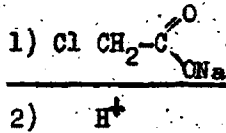
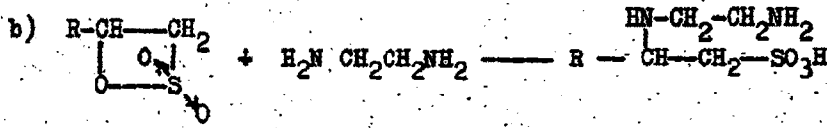
15

20

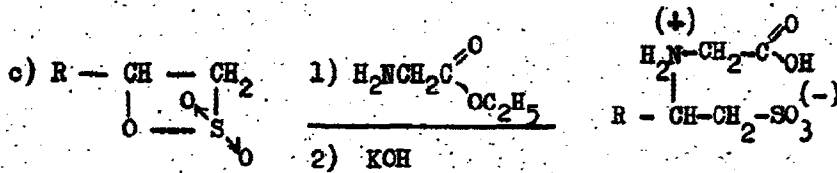
25

30

300721

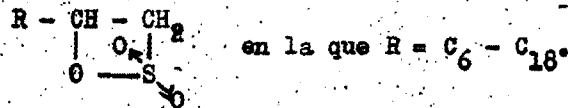


Producto de la reacción con 2 ó 3 grupos CH_2COOH por cada molécula, en función de las cantidades estequiométricas empleadas.



De acuerdo con el invento, por consiguiente, se puede, partiendo de beta-sultonas, obtener ácidos aminoalcanosulfónicos, que en el grupo ó en los grupos amino poseen de 1 a 3 sustituyentes $(\text{CH}_2)_m$ -

Las beta-sultonas de acuerdo con el invento, tienen la fórmula siguiente:



Estas beta-sultonas se obtienen, por ejemplo, haciendo reaccionar una alfa-olefina de 6 - 18 átomos de carbono, con un complejo de SO_3 -dioxano, con o sin un disolvente.

(De acuerdo con el procedimiento del invento, se emplean beta-sultonas obtenidas de la manera siguiente:

250 ml de 1,2-diclorooctano (secado sobre P_2O_5 y destilado) y 0,3 moles de dioxano (liberado de peróxidos y destilado sobre sodio), fueron introducidos en un matraz provisto de agitador, termómetro, un tubo de secado y un embudo cuenta-gotas provisto de tubo de alimentación para gas. La mezcla se enfrió en un baño de hielo y sal a una temperatura de -10°C .

0,6 moles de SO_3 estabilizado se agregaron lentamente a través del embudo cuenta-gotas, agitando constantemente y haciendo pasar

300721



una corriente lenta de nitrógeno a través del recipiente de la reacción para impedir obstrucciones en la salida del embudo cuenta-gotas. Se agitó durante 30 minutos, después de lo cual se agregaron, con la máxima rapidez posible, 0,6 moles de alfa-olefina al complejo de SO_3 -dioxano. La mezcla de la reacción se enfrió constantemente, con el fin de que la temperatura no ascendiera a más de $0^{\circ}C$, y una vez que la mezcla se hubo aclarado, se agitó durante 90 minutos.)

El presente invento será ilustrado a base de los ejemplos siguientes:

10 1º.- Se preparó la beta-sultona de dodeceno-1 de la manera anteriormente indicada, partiendo de 0,4 moles de alfa-dodeceno. Una solución glacial del éster etílico de la n-glicina (0,4 moles) en 100 ml de dicloroetano, se agregó en el curso de 20 minutos a la sultona. La temperatura se mantuvo por debajo de $0^{\circ}C$. Después de agregada toda la solución, se obtuvo una solución clara con un pH de 7,5. Después de hervir durante algunas horas bajo refrigeración a reflujo, se trató la solución con 2 equivalentes de una solución de NaOH al 10%, volviéndose a hervir durante 6 horas bajo refrigeración a reflujo. Se agregó agua caliente hasta obtener una cantidad total de 1 l., después de lo cual se separó la capa de dicloroetano de la capa de agua. La capa de agua se aciduló con HCl concentrado hasta obtenerse un pH = 1. Se comprobaron las modificaciones siguientes:

Con un pH de 9-7, la solución permaneció todavía clara.

con un pH de 4-3, se hizo la mezcla viscosa.

con un pH de 2, adquirió la solución un aspecto gelatinoso.

con un pH de 1, se produjo un precipitado y se hizo menor la viscosidad.

La mezcla se agitó durante 2 horas a una temperatura de $20^{\circ}C$ y se dejó reposar durante una noche a una temperatura de $10^{\circ}C$. El precipitado fue extraído por absorción y se secó en el vacío a una temperatura

300721



tura de 60°C. El rendimiento fue de 22%.

ANALISIS:

Peso equivalente, determinado por titulación potenciométrica: 336 en teoría 323,5; N: 4,3 - 4,4%, en teoría 4,33%; S: 9,63 - 9,77%, en teoría 9,89%.

2º.- Un reactor provisto de refrigerador (lleno de hielo seco y acetona,) agitador y de un embudo cuenta-gotas, se metió en un baño refrigerador de hielo seco y acetona. La base NH₃ seca, se introdujo en el reactor con un pequeño exceso frente a la oléfina. Con el embudo cuenta-gotas se agregó a la base líquida la mezcla glacial de la reacción, que contenía la beta-sultona, refrigerando y agitando rápidamente. Después de la adición de la sultona, se agitó la mezcla de la reacción durante dos horas. Seguidamente se dejó que la mezcla de la reacción se pusiera a temperatura ambiente, y después se calentó lentamente hasta 60°C, para eliminar el exceso de la base. De este modo se hizo reaccionar la beta-sultona de dodecen-1 con amoníaco. Una vez evaporado el amoníaco, se enfrió la mezcla de la reacción hasta temperatura ambiente y se extrajeron los cristales mediante filtración. El producto bruto se incorporó a una mezcla de alcohol y agua (400 ml por cada 100 g del compuesto) y se calentó a 50°C. Después de enfriar a 0°C, se extrajeron los cristales mediante filtración en el vacío, y se repitió el tratamiento con alcohol. Los cristales se secaron sobre CaCl₂ en el vacío. Se obtuvo un rendimiento de 53% del ácido 2-amino-dodecano-1-sulfónico.

ANALISIS:

N (Kjeldahl): 5,25%; en teoría: 5,28%.

N (amoníaco): 0,09%; " : 0,0%

Peso equivalente, por titulación: 267; en teoría: 265,4

Después de neutralizar el ácido 2-amino-dodecano-1-sulfónico, se hizo reaccionar con ácido acético monoclorico de la manera siguiente:

30072



0,125 moles de 2-amino-dodecano-1-sulfonato sódico fueron calentados durante 18 horas a una temperatura de 70°C, junto con 0,5 moles de monocloroacetato sódico, en 1 l de una solución de NaOH al 1%. La mezcla se enfrió hasta una temperatura de 25°C (el aminosulfonato no transformado comienza entonces a cristalizar) y se aciduló con HCl concentrado hasta un valor pH de 7 - 7,5. Después de decantar, lavar y secar, se obtuvieron 2% de aminosulfato no transformado. El valor pH se siguió rebajando hasta pH = 1. Después de hervir durante una hora, se enfrió la mezcla hasta 10°C. Los cristales fueron extraídos por absorción, se lavaron hasta liberarlos totalmente de ácido, y seguidamente se lavaron con acetona. Se obtuvo un rendimiento de 70% de ácido 2-(carboximetil)-amino-dodecano-1 sulfónico. El rendimiento de esta reacción depende ampliamente del pH de la mezcla de la reacción, de la temperatura y del tiempo de la reacción. Las circunstancias más favorables, fueron una proporción molar entre el aminododecano-sulfonato sódico y el NaOH y el ClCH₂COO⁰ de 1 : 2 : 4, un tiempo de reacción de 18 horas y una temperatura de 70°C.

ANÁLISIS:

Peso equivalente, por titulación potenciométrica:	321;	en teoría:	323,5
N	: 4,0-4,15%	"	: 4,33%
S	: 9,6-9,8%	"	: 9,89%

3º.- La beta-sultona de octadeceno-1 fue hecha reaccionar con NH₃, de mismo modo que en el ejemplo 2º. 43,6 g. (0,125 moles) de amino-octadecano-1-sulfonato sódico se incorporaron a 1,5 l de etanol al 40%, después de lo cual se agregaron 25 g (0,625 moles) de NaOH y 59 g (0,5 moles) de ClCH₂COONa. Con esta proporción molar se pudo obtener una mezcla de reacción homogénea. La mezcla se agitó durante 20 horas a una temperatura de 70°C. Después de enfriar hasta a 5°C, se extrajo el material cristalizado mediante absorción, y sin secar, se disolvió en 1,2 litros de etanol al 15%, a una temperatura de 60°C. Seguidamen

300721 6



te se aciduló la solución con HCl concentrado, hasta obtener un valor pH de 8. Después de absorbidos los cristales y lavados con acetona, se obtuvieron 62% de amino-octadecano-sulfonato sin reaccionar. El filtrado se aciduló a una temperatura de 60°C hasta un valor pH = 1. Después de enfriar hasta 10°C, se decantó el precipitado y se lavó con acetona. El rendimiento fue de 31% de ácido 2-(carboximetil)-amino-octadecano-1-sulfónico.

ANALISIS:

Peso equivalente, determinado por titulación potenciométrica:	420;	en teoría:	407,6
N	: 3,42%	"	: 3,44%
S	: 7,80%	"	: 7,86%

4º.- La beta-sultona de dodeceno-1 fue hecha reaccionar con etilendiamina, de la manera siguiente:

La reacción se llevó a cabo con 0,63 moles de olefina. Se utilizó un exceso de 65% de la etilendiamina pura (en total: 63 g). La amina se diluyó en 100 ml de dicloroetano. Se cuidó de que la temperatura de la mezcla de amina y dicloroetano no subiera hasta más de 0°C, ya que de otro modo se podría producir una reacción violenta.

Después de agregada la sultona (a una temperatura de -10° a 0°C) se agitó la mezcla de la reacción durante 2 horas a una temperatura de 0°C. Después se agregó la mezcla, agitando, a 2 l de acetona. Después de un segundo lavado con acetona, se extrajo el producto mediante absorción y se secó en el vacío. El rendimiento de ácido 2-(2' amino etilo)-amino-dodeceno-1-sulfónico, fue de 38%. El producto fue purificado mediante solución en agua (1 g por cada 20 ml) a una temperatura de 60°C. Después de filtrar, se agregó una solución de H₂SO₄ al 10%, hasta alcanzarse un pH = 1 (aproximadamente 0,5 moles de H₂SO₄ por cada mol del compuesto). Se separó el precipitado, y se lavó con agua, y seguidamente, con acetona. Después de secado y pesado, se hizo reaccionar de nuevo el producto con la cantidad teórica de NaOH, calculada a base

300721 6



de la sal seca, para obtener el compuesto con un grupo libre de NH₂. El valor pH de este último producto fue de 8.

38,5 g (0,125 moles) del ácido 2-(2'-aminoetilo)-amino-decano-1-sulfónico así obtenido, 15 g (0,375 moles) de NaOH y 58,3 g (0,5 moles) de ClCH₂COONa, se disolvieron en 1 l. de agua y se agitaron durante 18 horas a una temperatura de 70°C. La mezcla se aciduló con HCl concentrado hasta obtener un valor pH = 1 (en un valor pH de 5 comienza a formarse un precipitado). Después de agitar durante 30 minutos a una temperatura de 20°C, se pudieron extraer los cristales mediante absorción. Después de lavados, se mezclaron los cristales dos veces con acetona y se secaron en el vacío a una temperatura de 60°C.

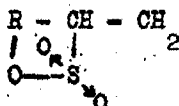
El análisis dió como resultado, que el producto contenía 6,3% (36 g) de nitrógeno. Seguidamente se extrajo el producto dos veces con una cantidad de 300 ml de agua caliente, obteniéndose así un producto hidrosoluble, por una parte, y un compuesto menos hidrosoluble, por otra. El rendimiento del producto hidrosoluble, fue de 25%.

Los productos y sus sales alcalinas, que se obtienen de acuerdo con el presente invento, son apropiados para su empleo en composiciones de detergentes.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita recaerá sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la obtención de ácidos aminoalcano-1-sulfónicos y sus sales, caracterizado por hacerse reaccionar beta-sultonas de la fórmula



en la que R es un grupo alcohilo con 6-18 átomos de carbono, abriendo, el anillo con un compuesto de la fórmula $\begin{array}{c} H \\ | \\ N \\ | \\ R_1 \end{array}$, en la que R₁ es hidrógeno, un grupo alcohilo con 1-6 átomos de carbono, -(CH₂)_n - NH₂, siendo

3 0721



n = 2 - 6, ó $-(CH_2)_m-\overset{O}{\parallel}C-O-R_2$, siendo m = 1 ó 2, y R₂ un grupo alcohilo con 1 - 6 átomos de carbono, y cuidando de sustituir uno o más átomos de H del grupo o de los grupos amino, por uno o mas radicales (CH₂)_mCOOR₃, donde R₃ = H ó un grupo alcohilo con 1-6 átomos de carbono, o bien un metal alcalino.

2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la sustitución de un átomo H del grupo amino se obtiene al mismo tiempo que la apertura del anillo, para lo cual se hace reaccionar una beta-sultona con un éster de un ácido aminocarboxílico de la fórmula siguiente:

$H_2N-(CH_2)_m-COOR_2$, donde m = 1 ó 2, y R₂ = un grupo alcohilo con 1-6 átomos de carbono.

3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la sustitución de uno o mas átomos de H del grupo o de los grupos amino se consigue, al mismo tiempo que se abre el anillo, mediante la reacción de una beta-sultona con un compuesto del grupo H_2N-R_4 , donde R₄ = H ó un grupo alcohilo con 1-6 átomos de carbono, o bien $-(CH_2)_n-NH_2$, donde n = 2 - 6, después de lo cual se hace reaccionar el ácido amino-alcanosulfónico con ácido acético monohalogenado o con una sal alcalina del mismo.

4. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado por sustituirse el agrupamiento estérico del sustituyente, por H o por un metal alcalino.

5. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ACIDOS AMINOALCANO-1-SULFONICOS Y SUS SALES".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de nueve páginas mecanografiadas.

Madrid, 6 de junio de 1.964

ALFONSO UNGRIA

P.P.