

389908



389908

SECCION TECNICA
COMISION I. P. C.
CLASE C.07
SUBCLASE C

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

por veinte años,

para todo el territorio español, por " PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE AMINAS SECUNDARIAS A PARTIR DE AMINAS PRIMARIAS POR CONDENSACION DE LAS MISMAS CON CETONAS ALDEHIDOS O ARIL-OXIDRILOS ", cuyo privilegio se solicita a favor de D. JOSE MARIA VENTURA FERRERO, de nacionalidad española, residente en BARCELONA, c. Folgarolas, nº 18, 3º, 2º y cuyo inventor es el propio solicitante.

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

La invención se refiere a un procedimiento para obtener aminas secundarias a partir de aril-aminas primarias, mediante el borbotado de una cetona 2-ona, aldehido o aril-hidroxilo en el interior de un caldo formado por una aril-amina primaria y un catalizador que puede ser yodo, derivado yodado, ácido

473

389908



5 sulfónico, o tierras activadas mediante un ácido orgánico-mineral. Calentar este caldo, puesto que, a pesar de que la reacción de condensación es generalmente exotérmica, el balance térmico de la reacción de condensación, calor de vaporización del agua formada en la reacción y de la cetona o aldehído en exceso y de energía de ciclación, cuando ésta deba producirse, es endotérmico. La reacción se procura realizar a la presión atmosférica.

10 El agua producida se extrae por condensación de los vapores, seguida de rectificación.

15 Las aril-aminas cuya condensación es objeto especial de esta Patente, pueden ser las siguientes: anilina, toluidinas, alquil-anilinas en general, anisidinas, fenetidinas y otros éteres anilínicos, fenil-anilinas, naftilaminas, fenilen-diaminas, alquil-fenilendiaminas, etc., pudiendo ser el otro sujeto de la condensación alguno de los siguientes: acetona, metil-etil-cetona, metil-heptil-cetona, butilaldehído, octilaldehído, fenol, difenoles, naftoles, etc.

20 Para estudiar algunas reacciones de condensación entre una aril-amina primaria con un hidrocarburo que tenga algún grupo cetónico o aldehído, es buen punto de partida el artículo de E.Knoevenagel publicado en Berlín en 1921 y los trabajos de Vombes y

25

389908



5 Skramp. El objeto de la presente invención es poner al día síntesis de productos comercialmente interesantes, a partir de la condensación de aril-aminas primarias con aldehídos o cetonas. Las pa-
10 tentes existentes que han tenido ocasión de exami- nar, indican que dichas síntesis han evolucionado relativamente poco desde la recopilación de Kno- evenagel, a pesar de la creciente importancia comercial que han ido adquiriendo algunos de
15 dichos productos de condensación como antioxidantes para cauchos; las mejoras parecía que se limitaban al equipo, con el fin de acortar los tiempos de reacción y aumentar rendimientos. En cuanto a los catalizadores de las reacciones, venían siendo
20 los típicos de condensación, tales como yodo, alquil-yoduros y en general catalizadores de carác- ter ácido, o aquellos que por hidrólisis eran capa- ces de liberar ácidos. Entre los más importantes, se citan, además del yodo, los ácidos sulfúrico, hidrácidos de halógenos, haluros y óxidos de hierro,
25 boro, aluminio, estaño, zinc, antimonio, oxiácidos de los halógenos ácido fosfórico, alquil-fosfatos, resinas catiónicas, complejos fluorados, o boro- fluorados y análogos.

25 Los problemas se presentaban generalmente al rec- tificar el caldo de condensación; los restos de com-

389908



5 puestos del catalizador, favorecía la dimerización y posterior polimerización de los complejos amínicos; estos polímeros aumentaban el punto de ebullición del caldo y alargaban en consecuencia, el tiempo de rectificación y con ámbos factores la descomposición de las aminas, lo que se traducía en pérdidas en el rendimiento neto. Cuando se trataba de aprovechar la poca solubilidad de algunas aminas en el agua, en general son muy solubles, para lavar el caldo y neutralizar el catalizador con soluciones de sosa o soluciones alcohólicas de potasa, se formaban anilidas y la rectificación presentaba aún mayores problemas.

15 Confirmado el excelente rendimiento que era posible obtenerse con la utilización de los ácidos-
20 aril-sulfónicos como catalizadores de algunas condensaciones muy especialmente con el ácido toluen-sulfónico operando en condiciones adecuadas habiendo llegado a obtener con dicho catalizador, rendimientos de condensación prácticamente teóricos en algunas operaciones. Pero las pérdidas en la fase de rectificación seguían siendo notables, incluso utilizando evaporadores peliculares o con arrastre de vapor, decantación y secado. Hasta que se logró obtener un catalizador adecuado
25 activando tierras minerales del tipo Montmorillonitas,

389900

389900



5 calentándolas en condiciones controladas de temperatura y humedad en baño con un ácido orgánico-mineral, molturándolas posteriormente de nuevo. Así obtuvimos un catalizador fácilmente extraíble del caldo por filtración, el cual era adecuado utilizar en operaciones posteriores de condensación, permitiéndonos operar con mayor libertad para la rectificación de los productos de condensación ocasionándose pérdidas mínimas.

10 Algunos ejemplos característicos, a los que no deben limitarse las reivindicaciones de la patente que se solicita, han de servir para esclarecer conceptos, Deseamos insistir en el hecho de que si
15 sustituimos el catalizador preparado a partir de tierras Montmorillonitas por yodo o ácido sulfónico, especialmente, ácido toluen-sulfónico, los rendimientos son sensiblemente los mismos, siempre que se opere en forma correcta, con la sola diferencia de ser más rápidas las reacciones con los
20 ácidos sulfónicos, especialmente si se adiciona mercaptanes en calidad de acelerantes de la reacción, en aquellas condensaciones en las que dichos productos no puedan perturbar la comercialización de las aminas obtenidas.

25 La descripción detallada que se da a continuación, proporciona una idea clara de la esencia básica

389908



5. característica de la presente Patente, ilustrada con casos de realización práctica susceptibles de variación en detalle, cuya realización tiene por objeto en sí, ilustrar sobre la posibilidad de ejecución práctica, más ventajosa, sin que signifique limitación alguna del derecho registral que se recaba, el cual alcanza a los ejemplos que según las directrices del proceso se detallan sin que difieran de la esencia básica del procedimiento.

10 Ejemplo nº 1

15 En un pequeño reactor de acero inoxidable de 5 litros, estanco y con buen sistema de agitación y calefacción, equipo de control y regulación adecuado y que lleva incorporado un intercambiador de calor en su parte superior, con el fin de permitir el reflujo de los vapores condensados si se considera necesario, se introducen 2 kg de Anilina y 200 gr de tierras Montmorillonitas activadas con un ácido sulfónico. Se agita la mezcla y se calienta por debajo de los 120°C, hasta lograr una buena dispersión de las tierras en el caldo.

25 Se hacen borbotear durante menos de 12 horas un caudal de 3 a 5 litros/hora de acetona, manteniendo la temperatura del caldo por debajo de los 120°C condensando los vapores agua-acetona que se producen, rectificándolos y volviendo a introducir la

389908

389908



acetona.

Finalmente se filtran las tierras y se rectifican los condensados. Obteniéndose, de acuerdo con el análisis cromatográfico los productos siguientes:

5	Anilina	5 % aprox.
	Dimetil-p-fenil-isonitrilo	2 %
	1,2 Dihidro 2,2,4 trimetil-quinoleína	88%
	Dímero de Dimetil-p-fenil-isonitrilo	3 %
	Restos	2 %

10 Ejemplo nº 2

En el mismo tipo de reactor, se introducen 2 kg de p-Anisidina y 200 gramos de tierras activadas de igual manera que en el ejemplo anterior, se homogeniza la mezcla con una buena agitación, seguidamente se lleva la temperatura del caldo hasta por debajo de los 120 grados centígrados.

15

Se hacen borbotear durante menos de 12 horas, por el fondo del reactor, un caudal de 4 a 5 litros/hora de acetona, manteniendo la temperatura del caldo por debajo de los 120°C y condensando y rectificando los vapores agua-acetona que se produzcan e introduciendo de nuevo al caldo la acetona rectificada.

20

Acabada la reacción y rectificación los condensados se cromatografía y se comprueba que se han obtenido los productos siguientes :

25

389908



	p-Anisidina	3 %
	Dimetil-p-metoxi-fenil-isonitrilo	2 %
	Dímero con enlace C del anterior	4
	1,2 Dihidro-6-metoxi-2,2,4 trimetil-quinoleina	90
5	Otros	1

Realizando posteriormente las condensaciones con yodo o con ácido toluen-sulfónico en cantidades de menos de 5% y de ambos por separado con un ácido mercaptano-sulfónico, se observa algo menor rendimiento con yodo, sensiblemente el mismo rendimiento indicado en este ejemplo con el ácido toluen-sulfónico, y una muy notable disminución de los tiempos de reacción adicionando a ambos en calidad de co-catalizador ácido mercaptano-propil-sulfónico.

15 Ejemplo nº 3

En el mismo tipo de reactor se sustituye la p-Anisidina por la p-fenitidina y se procede análogamente que en el ejemplo 1, en cuanto a método operatorio e introducción de los otros productos, tales como catalizadores y acetona.

20 Se realizan los ensayos testigos correspondientes con yodo y ácido toluen-sulfónico, en la forma indicada en el ejemplo 2, obteniéndose resultados análogos. El análisis cromatográfico del caldo nos indica los productos siguientes :

25

389908



	p-Fenetidina	3%
	Dimetil-p-etoxi-fenil-isonitrilo	2%
	Dímero del complejo anterior	3%
	1,2 Dihidro-6 etoxi-2,2,4, trimetil-quinolina	91%
5	Otros	1%

Ejemplo nº 4

Se procede análogamente a los ejemplos 1 y 2, sustituyendo la amina primaria de dichos ejemplos por N,N-Dietil-p-fenilendiamina. Se realizan idénticos ensayos testigos los del ejemplo 2, con resultados semejantes. Obteniéndose como producto principal, un rendimiento de 90% de 1-2 Dihidro-6-dietil-amino-2,2,4 trimetil-quinoleína.

Ejemplo nº 5

Se procede en forma semejante a los ejemplos anteriores, pero sustituyendo la amina primaria por p-Ami₂no-2,2 di-fenil-propano. Como producto principal se obtiene un rendimiento de 80% de 1,2 Dihidro-2,2,4 tri-metil-6-alfa-fenil-isopropil-quinoleína.

Ejemplo nº 6

Se procede en forma semejante a los ejemplos anteriores, pero sustituyendo la amina primaria, por p-Fenil₂endiamina y la Acetona por Metil-heptil-cetona, siendo el catalizador el mismo, que en los ejemplos anteriores. Cromatografiado el caldo se obtiene un rendimiento de 90% de N,N'-di-(2-octiliden)-p-fenilendiamina.

389908



Ejemplo nº 7

Se procede en forma semejante con Anilina y Fenol, calentando sin embargo el caldo a temperaturas sensiblemente mayores, alrededor de los 150°C.

5 Cromatografiado el caldo se obtiene 92% de N-Fenil-beta-naftilamina, como producto principal. Los ejemplos que ilustran esta patente, suficientemente indicativos de las ventajas y posibilidades del procedimiento objeto de la misma.

10 Descrita suficientemente en qué consiste la esencia básica de esta Patente, se comprende que alcanzará igualmente el derecho que se recaba a aquellas modificaciones de detalle que en el curso de la realización se estime conveniente, introducir, siempre y
15 cuando no alteren a la esencia característica de la Patente; a este fin se declaran de novedad y propia invención del solicitante las siguientes reivindicaciones que constituyen la

NOTA REIVINDICATORIA

20 1ª - " PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE AMINAS SECUNDARIAS A PARTIR DE AMINAS PRIMARIAS POR CONDENSACION DE LAS MISMAS CON CETONAS, ALDEHIDOS O ARIL-
OXIDRILOS " caracterizado por hacer borbotear en una masa caldeada y enérgicamente removida formada
25 por la amina primaria y un catalizador de condensación, esencialmente pudiendo consistir este catalizador

ME

389908



5 en un ácido sulfónico, yodo o derivados, tierras activadas, una cetona, aldehído ó fenol indistintamente en estado líquido, o de vapor, condensando los vapores que se forman en el caldo, licuarlos, extraer el agua e inyectar los condensados de nuevo.

10 2ª - Procedimiento, según la reivindicación anterior, caracterizado por utilizar como catalizador del conjunto de reacciones, un complejo formado por tierras activadas con ácidos orgánico-minerales, especialmente ácidos sulfónicos.

15 3ª - Procedimiento, según las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque partiendo de anilaminas primarias mediante acetona y utilizando como catalizador de ciclación indistintamente yodo, un ácido sulfónico, que puede ser el toluen-sulfónico o tierras activadas, pueden obtenerse di-hidro-quinoleínas.

20 4ª - Procedimiento, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque a partir de aminas primarias por condensación con cetonas, aldehidos o grupos aril-oxidrilos, utilizando indistintamente cualquiera de los catalizadores utilizados en la reivindicación anterior, pueden obtenerse aminas secundarias.

25 5ª - Procedimiento, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque partiendo

ME

389908

5 ABR 1971



5 de aminos primarios por condensacion de cetonas, adelhilos o grupos aril-axidrilo, utilizando para disminuir el tiempo de reaccion los catalizadores de la tercera reivindicacion con trazas de mercaptanos se obtienen aminos secundarias.


6a - "PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE AMINAS SECUNDARIAS A PARTIR DE AMINAS PRIMARIAS POR CONDENSACION DE LAS MISMAS CON CETONAS, LADEHIDOS O ARIL-OXIDRILOS"

10 Todo tal y conforme queda descrito y reivindicado en la Memoria Descriptiva que antecede y que consta de doce hojas escritas a maquina por una sola de sus caras.

5 ABR. 1971

MADRID,
 JOSE MARIA VENTURA FERRERO
 P.A.,

J. J. MORGADES Y GRANEL

P.

 Edo. N.º del Carmen Moruades Manzanillas

MCE