



rb.

F.C. 12 - II - 75

415154

Int. Cl.:	C07C
-----------	------

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

a favor de

SOCIEDAD ANONIMA DABEER, de nacionalidad española, domiciliada en Avda. de Adan y Eva, nº 41 SARDANYOLA, (Barcelona).

por:

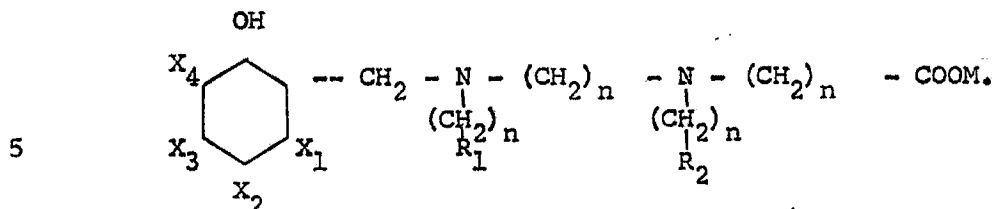
"Procedimiento para la obtención de derivados fenólicos de ácidos hidroxialquil-alquilenodiamino acéticos y sus sales".

-----oOo-----

M e m o r i a d e s c r i p t i v a

La presente invención consiste en un procedimiento para la síntesis de derivados fenólicos de ácidos hidroxialquil-alquilenodiamino acéticos, en los que la cadena del hidro -

xiaminoacido está unida a un compuesto aromático que comprende al menos un grupo fenólico, en posición orto con respecto al mismo, y que tienen por fórmula general:



donde R_1 y R_2 pueden ser $-\text{COOM}$ o $-\text{CH}_2\text{OH}$, de tal manera que pueda repetirse solo el grupo $-\text{CH}_2\text{OH}$ pero no el $-\text{COOM}$.

10 El valor de n puede oscilar de 2 a 10, pero preferentemente será 2 o 3. X_1 , X_3 , y X_4 pueden ser H o cualquier otro sustituyente, siempre y cuando no posea reactividad frente a aminas secundarias o alcoholes primarios pudiendo ser por ejemplo: $-\text{CH}_3$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{Cl}$, $-\text{COOH}$, etc. X_2 podrá ser H, pero preferentemente será un radical $-\text{CH}_3$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, o $-\text{CH}_2\text{OH}$ M puede ser H o cualquier metal alcalino o alcalino térreo.

15

Estos compuestos poseen una gran tendencia a formar quelatos metálicos, con una gran estabilidad en el caso del Fe^{+3} , sobre todo en la zona alcalina de pH, aún en presencia de grandes cantidades de iones alcalino-térreos.

20

La gran estabilidad de los quelatos de hierro de estos compuestos se debe a que en su estructura están presentes dos grupos (OH), uno fenólico y otro alcohólico, así como dos N amínicos y dos grupos carboxílicos actuando como hexacoordinadores.

25

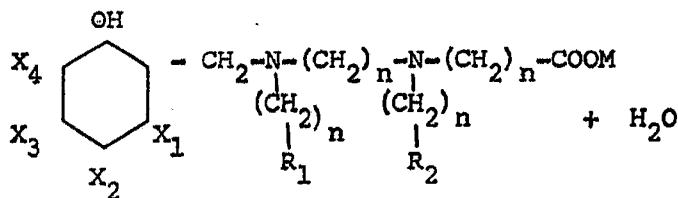
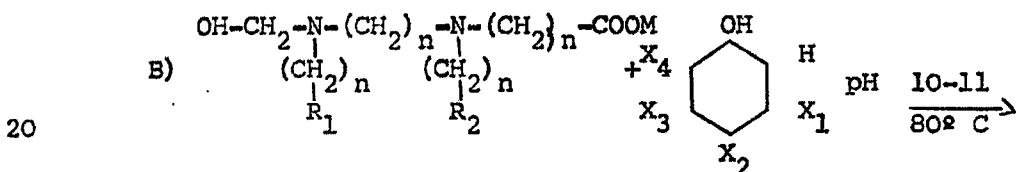
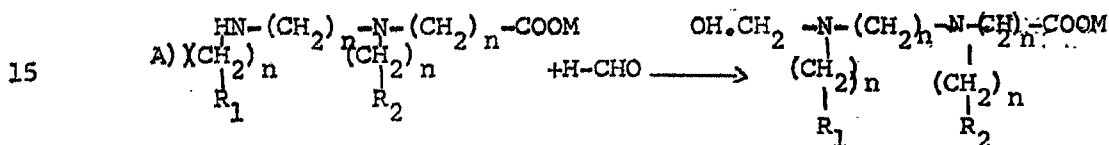
El comportamiento de estos productos es de interés en agricultura por cuanto son capaces de formar quelatos solubles con el hierro y otros metales, estables en suelos calcáreos, siendo aptos para la corrección de defi-



ciencias en oligoelementos de ciertos cultivos vegetales.

De acuerdo con la invención, la síntesis de dichos compuestos se efectúa haciendo reaccionar en un medio aguaalcohol, un compuesto fenólico con el metilol derivado de la sal sódica de un ácido hidroxietil-alquilenodiaminodiacético o de un ácido dihidroxietil-alquilenodiaminoacético. El compuesto fenólico puede ser sustituido o no sustituido pero preferentemente será sustituido en posición para con un radical p-CH_3 , $\text{-SO}_3\text{H}$, -COOH o $\text{-CH}_2\text{OH}$, a fin de evitar la posible formación de compuestos sustituidos en posición para respecto al -OH fenólico.

La reacción que tiene lugar puede expresarse del siguiente modo:



La temperatura de la reacción se mantiene entre 60 y 100°C, y preferiblemente entre 70 y 80°C, y el pH se ajusta entre 9 y 11, y preferiblemente a 10-11 pudiéndose añadir alcali si es necesario.

El tiempo para que se complete la reacción va



ria según el tipo compuesto fenólico empleado, así por ejemplo, si se emplea para-cresol puede considerarse terminada la reacción al cabo de 3 horas, empleando un medio metanol agua y a la temperatura de ebullición del líquido aproximadamente 80°C. En el caso de emplear otro tipo de alcoholes de punto de ebullición superior, se ajustará la temperatura entre un mínimo de 60°C y un máximo de 100°C.

En vez de emplear la sal sódica del ácido hidroxietil-alkuilenodiaminoacético, puede utilizarse cualquier sal de metal alcalino o alcalinotérreo de dicho ácido, aunque es preferible la sal sódica por cuanto resulta más fácil la separación del producto final debido a su poca solubilidad en el medio agua-alcohol.

Durante el proceso de la reacción, el producto, a medida que va formándose, precipita en forma cristalina dificultando en parte la regulación de la temperatura, por lo cual es conveniente una agitación enérgica.

Una vez terminada la operación puede separarse el producto mediante la filtración de la masa y lavado con alcohol metílico o isopropílico hasta eliminar totalmente los restos del compuesto fenólico y subproductos que se hayan formado durante la reacción; finalmente se lava con acetona o éter para facilitar el secado posterior.

Los rendimientos obtenidos son los normales en este tipo de condensaciones o sea del orden de 65-70% sobre el hidroxiaminoácido empleado.

El producto final obtenido es cristalino de color blanco, soluble en agua con ligera turbidez y poco soluble en alcohol y disolventes no polares. Con sales fé



5 rricas el producto en cuestión da coloración azulvio-
leta a pH ácido, rojo violáceo en medio neutro y anaran-
jado en el alcalino, no precipitando el hierro en ningun-
o de los casos y siendo estable incluso a pH 14. La gran
estabilidad a pH alcalino es debida a los dos grupos -OH
fenólico y etanólico, presentes en la molécula, siendo
este último adyacente al N amínico.

10 La forma ácida del producto en cuestión
puede obtenerse añadiendo la cantidad estequiométrica de
un ácido mineral a una solución acuosa de la sal sódica
y ajustándola posteriormente a pH 3,4 que es el de su for-
ma ácida.

15 En el caso de querer aislar la forma áci-
da, puede llevarse la solución anterior a sequedad, mejor
al vacío hasta su total deshidratación y mediante la ex-
tracción con etanol caliente y posterior enfriamiento se
obtendrá la forma lactónica cristalizada.

20 Para la obtención de los ácidos hidroxie-
til-alquilenodiaminoacéticos puede emplearse cualquiera
de los métodos convencionales de carboxilación de aminas,
a través de la reacción de la mono o dihidroxietilalqui-
lendiamina con ácido cianhídrico y formaldehído, con la
formación del mono o dinitrilo correspondiente y posterior
hidrólisis alcalina o ácida.

25 Otro método de obtención de dichos áci-
dos consiste en el tratamiento de la amina correspondien-
te con 1 ó 2 moles de un ácido orgánico halogenado en me-
dio alcalino. En este caso sin embargo se formará una
mezcla de los posibles aminoácidos, según el número de H



amínicos presentes en la hidroxietilalquilenodiamina, junto con la sal sódica correspondiente al halógeno.

5 El método que proporciona un producto más puro es el mencionado en primer lugar es decir, a partir del nitrilo correspondiente a la amina y posterior hidrólisis a la sal sódica del ácido.

10 Estos ácidos hidroxietil-alquilenodiaminoacéticos en forma de sal sódica poseen una solubilidad en agua bastante apreciable, pudiéndose obtener soluciones de concentración elevada sin cristalización, incluso en medio metanol-agua, lo cual es interesante por cuanto permite emplear en la condensación posterior con el compuesto fenólico y formol (síntesis de Mannich) la mínima cantidad de agua, separándose de este modo casi cuantitativamente la sal sódica, del hidroxiaminoácido-fenólico.

15 EJEMPLO a:

A 1000 partes de una solución al 30% de sal sódica del ácido hidroxietilalenodiamino diacético se le añaden 1.500 partes de metanol y 175 partes de formaldehído al 35%, y se deja reposar durante 2-3 horas a temperatura ambiente. A continuación se añaden con buena agitación, 110 partes de para-cresol técnicamente puro. Finalmente se ajusta el pH de la solución a 10,5 con NaOH al 50% y se hace hervir la masa a reflujo, aproximadamente 20 80°C, por espacio de 4-5 horas.

25 La reacción se efectúa casi inmediatamente con formación de un precipitado cristalino blanco. Al cabo de 4-5- horas se deja enfriar la masa total y se filtra el sólido lavándolo repetidas veces con porciones de alcohol



isopropílico, hasta que queda completamente blanco. Finalmente se seca en estufa a 80-90°C. El rendimiento es del orden de 282 partes de un producto que resulta ser la sal sódica del ácido (2, hidroxí-5, metilbencil)-etilenodiamino, N, hidroxietil N', diacético, o bien (2, hidroxí-5, metilbencil) N', hidroxietil-etilenodiamino, N, N', diacético. El que se forme un compuesto u otro dependerá del isómero que se emplea como hidroxiaminoácido.

La determinación con ácido perclórico en acético dá una pureza del producto del orden del 95%.

Mediante acidificación con ácido sulfúrico hasta pH 3,4 y extracción del residuo seco con etanol caliente, se obtiene al enfriar, la forma ácida en forma de la lactona correspondientes. De la valoración de los dos N con perclórico en medio acético se deduce una pureza del 98,5%, coincidiendo con el análisis elemental que dá un contenido en N de 8,59% siendo el teórico de 8,70%.

EJEMPLO 2:

Se realizará igual que en el caso anterior empleando sin embargo la sal dipotásica del ácido hidroxietil-etilenodiamino-diacético en forma de cualquiera de los dos isómeros. En este caso no hay formación de precipitado durante la reacción, ni una vez enfriada al final de la misma. Para separar el producto es necesario añadir un volumen igual de alcohol isopropílico ya que la sal dipotásica es mucho más soluble en metanol-agua que la sal sódica.

Se obtendrá la correspondiente sal dipotá-



sica del ácido (2, hidroxí-5, metilbencil) hidroxietil-etileno-diamino-diacético en forma cualquiera de los isómeros según el hidroxiaminoácido empleado.

EJEMPLO 3:

5 Se lleva a cabo igual que en los casos anteriores pero empleando el 2-4, dimetilfenol (m-xilenol así métrico). Se formará un producto de características parecidas al obtenido en el ejemplo 1, constituido por la sal disódica del ácido (2, hidroxí-3-5, dimetilbencil)-hidroxie
10 til-etilenodiamino-diacético en forma de cualquiera de los dos isómeros, según el hidroxiaminoácido empleado.

EJEMPLO 4:

Como en los ejemplos anteriores, pero empleando 200 p. de sal sódica o potásica del ácido p. fenolsulfónico. En este caso la reacción se prolongará por espacio
15 de 8-10 horas.

La solución final estará formada por la sal tri
sódica o tripotásica del ácido (2, hidroxí-5, sulfobencil)-
hidroxietil-etilenodiamino-diacético, muy soluble en agua y
20 de difícil separación.

Partiendo de otros fenoles sustituidos, espe-
cialmente en posición para, se obtendrán otros compuesto
de propiedades químicas parecidas, de gran interés como se
cuestrantes de iones metálicos y especialmente del hierro
25 trivalente.

Para la formación de los quelatos de hierro co
rrespondientes a estos productos, se procederá de la forma
habitual, es decir, añadiendo en exceso hidróxido o carbo-
nato férrico recién precipitado y en caliente a la forma



15 MAYO 1973

nólico, efectuando la reacción a una temperatura comprendida entre 60 y 100° C y a un pH comprendido entre 8 y 11.

5 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplear como dicho compuesto fenólico un fenol sustituido en posición para respecto al -OH fenólico por un radical escogido del grupo formado por -CH₃, -SO₃H, -COOH y -CH₂OH.

10 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la sal empleada es una sal sódica de un ácido hidroxietil-alquilenodiaminodiacético.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la sal empleada es una sal sódica de un ácido dihidroxietil-alquilenodiamino acético.

15 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la temperatura de la reacción se mantiene entre 70 y 80° C.

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por llevar a cabo la reacción a un pH 10-11.

20 7.- Procedimiento para la obtención de derivados fenólicos de ácidos hidroxialquil-alquilenodiamino acéticos y sus sales.

Esta memoria consta de diez hojas escritas por una sola cara.

BARCELONA, 15 MAYO 1973

P.A.