



ESPAÑA

10 ES	11 21	NUMERO 455.326	10 A I
	22	FECHA DE PRESENTACION 25-1-1977	

PATENTE DE INVENCION

P.- 64.941  
15.121-013  
Case 3752

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO 652.004	26-1-76	E.U.A.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C22B, C07D	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISORIA
------------------------	----------------------------------------------	-----------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION "UN PROCEDIMIENTO PARA EXTRAER CANTIDADES VALIOSAS DE Cu <sup>++</sup> , Ni <sup>++</sup> , Co <sup>++</sup> , Zn <sup>++</sup> , Cd <sup>++</sup> , Hg <sup>++</sup> , Ag <sup>+</sup> Y/O Pb <sup>++</sup> DE SOLUCIONES ACUOSAS DE LOS MISMOS"
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

71 SOLICITANTE (S) GENERAL MILLS CHEMICALS, INC.
-----------------------------------------------------

DOMICILIO DEL SOLICITANTE 4620 West 77th Street, Minneapolis 55435, Estados Unidos de América
--------------------------------------------------------------------------------------------------

72 INVENTOR (ES) Michael Joseph Virnig
-------------------------------------------

73 TITULAR (ES)
-----------------

74 REPRESENTANTE DON OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ
-----------------------------------------------------

1           La presente invención se refiere a la recupera-  
ción por extracción con intercambio de ion en fase líquida  
de ciertas cantidades valiosas de metales a partir de sus  
soluciones acuosas. Más particularmente, se refiere a un  
5           tal procedimiento en el que el agente de extracción es un  
compuesto de 8-sulfonamidoquinolina disuelto en un disol-  
vente orgánico esencialmente inmiscible con el agua. La  
invención se refiere asimismo a ciertas nuevas sulfonamido  
quinolinas y a soluciones de las mismas en disolventes or-  
10           gánicos inmiscibles con el agua.

          La recuperación con intercambio de ion en fase  
líquida de cantidades valiosas de metales a partir de solu-  
ciones acuosas de los mismos ha llegado a ser en los últi-  
mos diez años aproximadamente una operación comercial bien  
15           establecida. Tal procedimiento se ha descrito como engaño-  
samente sencillo dado que todo lo que sucede en realidad  
es la transferencia de una cantidad valiosa de un metal  
de la Fase A (acuosa) a la Fase B (orgánica) y posterior-  
mente de la Fase B a la Fase C (acuosa). Sin embargo, com-  
20           plejidades de intercambio de ion en fase líquida surgen en  
varias áreas que incluyen (1) la síntesis y fabricación de  
un sistema orgánico adecuado, (2) la evaluación de las ca-  
pacidades del sistema y (3) la aplicación de la técnica  
conducente a la recuperación de metales en gran escala.

25           La clave principal para una aplicación satisfac-  
toria del intercambio de ion en fase líquida es el reactivo  
que actúa como agente de extracción en la fase orgánica.  
A este respecto, el reactivo tiene que complejarse con o  
reaccionar con un metal o grupo de metales y tal compleja-  
30           ción o reacción debe ser relativamente rápida en orden a

1. evitar la utilización de grandes depósitos de retención o recipientes de reacción. Es también deseable que el reactivo muestre preferencia por un metal único en los casos en que se desee extraer un solo metal a partir de soluciones acuosas de partida que contienen cantidades valiosas de varios metales. Tal selectividad puede optimizarse a menudo por el uso de intervalos de pH apropiados. El reactivo debe también deseablemente complejarse o reaccionar cuantitativamente con el metal en las condiciones de extracción empleadas. Adicionalmente, el reactivo, así como el complejo metálico resultante, tiene que exhibir una solubilidad satisfactoria en el disolvente orgánico esencialmente inmiscible con el agua que se esté utilizando. Además, la reacción o complejación entre el reactivo y el metal tiene que ser reversible de tal modo que el metal pueda subsiguientemente extraerse de la fase orgánica. Por razones económicas, el reactivo tiene que tener una estabilidad aceptable, tal que el mismo pueda recircularse repetidamente. Asimismo, dicho reactivo debe ser esencialmente insoluble en agua para prevenir una pérdida importante en la fase o fases acuosas. Además, el reactivo no debe causar o estabilizar emulsiones entre las fases orgánica y acuosa. De nuevo, y principalmente por razones económicas, se prefiere que el reactivo no reaccione con, o se cargue con, cantidades importantes de ácido, por ejemplo, a partir de soluciones de extracción acuosas ácidas. Por supuesto, es también deseable que el coste del reactivo sea bajo con objeto de reducir los costes de operación del procedimiento de intercambio de ion en fase líquida.

30

De importancia significativa, aunque menor, en

1 tales procedimientos de extracción es la selección de un  
disolvente adecuado esencialmente inmiscible con el agua  
para uso en la fase orgánica. Tal selección es importante  
principalmente desde un punto de vista de costes, especial-  
5 mente en la recuperación de los metales más comunes. Las  
operaciones comerciales existentes para la recuperación de  
cobre, por ejemplo, emplean generalmente kerosenos alifáti-  
cos a causa de su coste relativamente bajo. Así, el coste  
del reactivo y el disolvente orgánico se entrelazan para  
10 procurar la economía global deseada del procedimiento que  
se trata de comercializar.

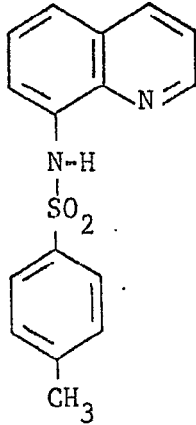
Uno de los sistemas más ampliamente utilizados  
en las operaciones comerciales para recuperación de cobre  
durante la última década ha empleado benzofenoximas o reac-  
15 tivos de combinación que incluyen un componente de benzo-  
fenoxima como agente de extracción. Si bien son económicos,  
tales sistemas adolecen de la desventaja de que dichas ben-  
zofenoximas no tienen una selectividad total para el cobre  
con respecto, por ejemplo, al hierro. Otros tipos de reac-  
20 tivos que han sido propuestos previamente para uso en la  
recuperación de cobre, tales como las 8-hidroxiquinolinas  
sustituidas con alquenilo, presentan también ciertos incon-  
venientes. Así, los últimos compuestos, además de tener una  
selectividad deficiente para el cobre con respecto al hie-  
25 rro, tienden también a cargarse con cantidades considera-  
bles de ácido sulfúrico.

En Billman y Chernin, Analytical Chemistry, Vol.  
34, No. 3, marzo de 1962, págs. 408-410, se describen cier-  
tas sulfonamidoquinolinas de peso molecular bajo y su uso  
30 en la precipitación de ciertos iones metálicos por quela-

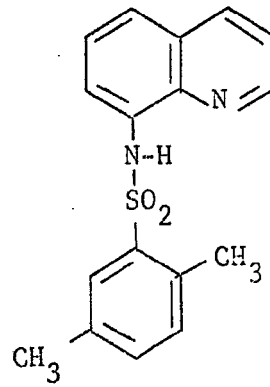
1 ción. El artículo describe los cuatro compuestos específicos siguientes:

5

(1)

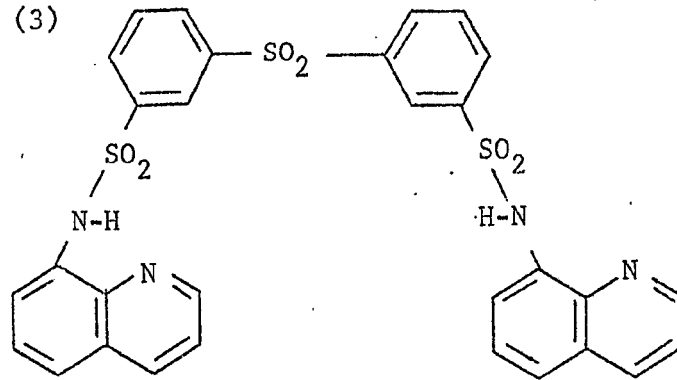


(2)



10

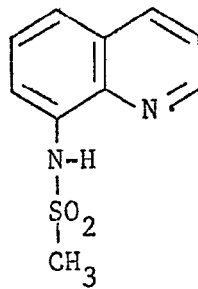
(3)



15

20

(4)

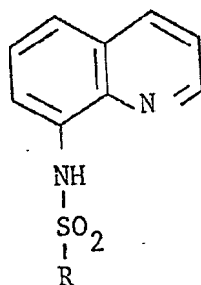


25

30

1 Se demostró que estos compuestos formaban quelatos con  $Ag^+$ ,  
 2  $Cu^{++}$ ,  $Zn^{++}$ ,  $Pb^{++}$ ,  $Co^{++}$  y  $Hg^{++}$  cuando se disolvían en etano-  
 3 al 95% o acetona y se ponían en contacto con ciertas solu-  
 4 ciones tamponadas de los iones metálicos. Los autores indi-  
 5 caban que "Los quelatos difieren grandemente de los de 8-  
 6 -mercaptoquinolina en su solubilidad. Aquéllos no se disuel-  
 7 ven en los disolventes orgánicos no polares comunes ni en  
 8 los polares tales como dimetilformamida, piridina y nitro-  
 9 metano" (pág. 408). Subsiguientemente, se expidieron para  
 10 Billman y Chernin las Memorias Descriptivas de las Paten-  
 11 tes de los Estados Unidos Nos. 3.268.538 y 3.337.555. No  
 12 se describe compuesto específico adicional alguno en estas  
 13 patentes, las cuales están enfocadas esencialmente a los  
 14 mismos datos y conceptos que se han indicado en la publica-  
 15 ción anterior --es decir, la precipitación de quelatos de  
 16 metales especificados con sulfonamidoquinolinas de peso  
 17 molecular bajo. En las patentes citadas se indica una fór-  
 18 mula genérica

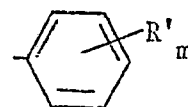
20



25

en la que R se define como un miembro del grupo constitui-

do por alcoholo  $C_1-C_5$ , alquenilo  $C_2-C_5$  y

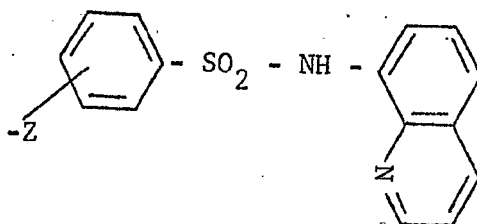


donde m es un número comprendido entre 0 y 2, R' es alcoholi-

30

loxi  $C_1-C_5$ , nitro, halo y

1



5

donde Z es oxígeno, azufre, sulfonilo o sulfóxido.

Se ha encontrado ahora que pueden utilizarse

10 8-sulfonamidoquinolinas que son solubles en disolventes orgánicos esencialmente inmiscibles con el agua en un procedimiento de intercambio de ion en fase líquida para extraer ciertas cantidades valiosas de metales a partir de sus soluciones acuosas. Tales 8-sulfonamidoquinolinas satisfacen

15 generalmente la mayoría o la totalidad de las características de los reactivos que se han indicado anteriormente en esta memoria, con inclusión de una baja carga con ácido sulfúrico y una alta selectividad para el cobre con respecto al hierro. Además, dichas 8-sulfonamidoquinolinas parecen tener estabilidad a largo plazo cuando se emplean,

20 igual o mayor que las benzofenoximas antes mencionadas. Este descubrimiento es particularmente sorprendente teniendo en cuenta los descubrimientos de Billman y Chernin en cuanto a la carencia de solubilidad en disolventes orgánicos

25 de los quelatos de las 8-sulfonamidoquinolinas de peso molecular bajo específicamente sintetizadas y ensayadas por ellos ya que la formación de precipitados en la fase orgánica no conduciría a un procedimiento de recuperación de metales comercialmente práctico debido a problemas de manipulación y coste.

30

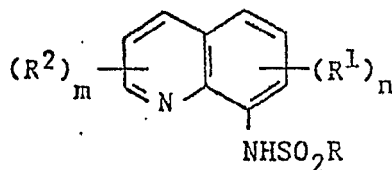
1                   Adicionalmente, Billman y Chernin no dan indica-  
ción alguna en el sentido de que puedan formarse complejos  
metálicos con 8-sulfonamidoquinolinas disueltas en disol-  
ventes orgánicos esencialmente inmiscibles con el agua ta-  
5                   les que el complejo metálico permanezca en solución o que  
las cantidades valiosas de metales en tales complejos pue-  
dan separarse de ellos dejando la 8-sulfonamidoquinolina  
todavía en solución en el disolvente esencialmente inmisci-  
ble con el agua.

10                   Así, de acuerdo con una característica de la pre-  
sente invención, se proporciona el procedimiento de recupe-  
ración de cantidades valiosas de metales seleccionados de  
entre  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Ni}^{++}$ ,  $\text{Co}^{++}$ ,  $\text{Zn}^{++}$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Hg}^{++}$ ,  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Pb}^{++}$  a par-  
tir de soluciones acuosas de los mismos, que comprende po-  
15                   ner en contacto dichas soluciones acuosas con una solución  
de una 8-sulfonamidoquinolina en un disolvente orgánico  
esencialmente inmiscible con el agua para extraer al menos  
una porción de las cantidades valiosas de metales en la  
fase orgánica, separar la fase orgánica cargada de la fase  
20                   acuosa y extraer al menos una porción de las cantidades va-  
liosas de metales de la fase orgánica pasándolas a un medio  
de extracción acuoso, caracterizándose adicionalmente dicho  
procedimiento por el hecho de que dicho compuesto de 8-sul-  
fonamidoquinolina y el complejo metálico del mismo formado  
25                   durante la etapa de extracción tienen solubilidades de al  
menos 2% en peso en el disolvente orgánico esencialmente in-  
miscible con el agua.

                  Muchas de las 8-sulfonamidoquinolinas sustituidas  
útiles en el procedimiento de la presente invención son com-  
30                   puestos nuevos. Así, de acuerdo con una característica adi

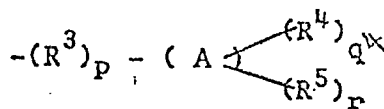
1 cional de la presente invención, se proporcionan compuestos  
de la estructura:

5



10

donde R se selecciona de entre el grupo constituido por ra-  
dicales alcohilo y alquenilo de al menos 5 átomos de carbo-  
no y

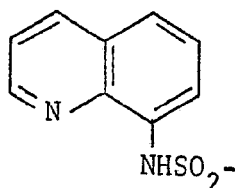


15

donde  $R^3$  es un radical alcohileno de 1 a aproximadamente  
20 átomos de carbono, p es 0 ó 1, A es un radical mono c  
policíclico en el que el anillo o anillos son de 5 ó 6 miem  
bros, q es un número entero, r es 0, 1 ó 2,  $R^4$  es un radi-  
cal alcohilo o alquenilo tal que el número total de átomos  
de carbono en  $(R^4)_q$  es al menos 5, con la condición de que  
20 cuando q es 2 al menos un radical  $R^4$  contiene 5 ó más átomos  
de carbono, y cuando q es 3 al menos un radical  $R^4$  contiene  
3 átomos de carbono o más,  $R^5$  es -Cl, -Br, -NO<sub>2</sub> ó -O-R<sup>6</sup> don  
de  $R^6$  es un radical hidrocarburado que contiene desde 1 a  
aproximadamente 20 átomos de carbono, n y m son 0, 1, 2 ó 3  
25 y  $R^1$  y  $R^2$  se seleccionan de entre el grupo constituido por  
radicales hidrocarburados que contienen desde 1 a aproxima-  
damente 20 carbonos, -Cl, -Br, -NO<sub>2</sub> y -O-R<sup>6</sup>, caracterizándo-  
se adicionalmente dichos compuestos por tener solubilidades  
de al menos 2% en peso en disolventes esencialmente inmisi-  
30 cibles con el agua y teniendo los complejos de Cu<sup>++</sup> de los

1 mismos también solubilidades de al menos 2% en peso en di-  
chos disolventes, así como soluciones de los mismos en di-  
solventes orgánicos esencialmente inmiscibles con el agua  
que contienen al menos 2% en peso de dicha 8-sulfonamido-  
5 quinolina.

Las 8-sulfonamidoquinolinas útiles en el procedi-  
miento de la presente invención son aquéllas que son solu-  
bles en disolventes orgánicos esencialmente inmiscibles  
con el agua al menos en una proporción de 2% en peso y cu-  
10 yos complejos metálicos son también solubles en la cantidad  
indicada. El resto básico de la 8-sulfonamidoquinolina pue-  
de ilustrarse como sigue:

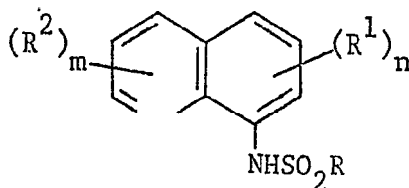


donde la solubilidad en los disolventes orgánicos esencial-  
mente inmiscibles con el agua se consigue por sustituyentes  
20 en el núcleo de la quinolina y/o los radicales que comple-  
tan el grupo  $\text{NHSO}_2^-$ , preferiblemente éstos últimos. Como  
se ha indicado, es necesario que estas 8-sulfonamidoquino-  
linas tengan las características de solubilidad requeridas.  
Se requiere también que el nitrógeno del núcleo de la qui-  
25 nolina y el grupo  $\text{NHSO}_2^-$  permanezcan activos, dado que la  
complejación del metal tiene lugar mediante la interacción  
de tales grupos. Un número sustancial de 8-sulfonamidoqui-  
nolinas útiles se ilustra más adelante en esta memoria en  
los Ejemplos.

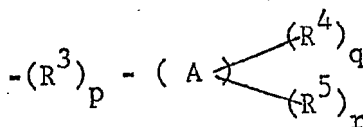
30

El grupo preferido de 8-sulfonamidoquinolinas úti

1 les en el procedimiento de la presente invención son compues-  
tos que tienen la fórmula:



donde R representa un radical hidrocarbilo como se defini-  
rá ulteriormente. R puede representar, por ejemplo, un ra-  
10 dical alcohilo o alquenilo que contiene al menos 5 átomos  
de carbono y preferiblemente 8 ó más átomos de carbono. Di-  
chos grupos alcohilo o alquenilo contienen también deseable-  
mente menos de aproximadamente 20 átomos de carbono y adi-  
cionalmente son preferiblemente de cadena ramificada. R,  
15 sin embargo, representa preferiblemente un grupo de fórmula



20 como se ha definido anteriormente en esta memoria. Cuando  
p es 1, R<sup>3</sup> es un radical alcohileno de 1 a aproximadamente  
20 átomos de carbono, preferiblemente 1 ó 2 átomos de carbo-  
no. "A" es un radical mono- o policíclico en el que el ani-  
llo o anillos son de 5 ó 6 miembros. Si bien dicho radical  
25 mono- o policíclico puede ser saturado o insaturado, se pre-  
fiere que el mismo sea insaturado y de 6 miembros, y A se  
selecciona muy preferiblemente de entre los radicales fenilo  
y naftilo. En estos compuestos de aralcohilo, alcarilo y  
alquenilarilo, q es un número entero comprendido preferible-  
30 mente entre 1 y 5, y R<sup>4</sup> es preferiblemente un grupo alcohilo

1 o alquenilo tal que el número total de átomos de carbono  
en  $(R^4)_q$  sea al menos cinco, con la condición de que cuan-  
do  $q$  es 2, al menos un radical  $R^4$  contiene 5 ó más átomos  
de carbono, y cuando  $q$  es 3 ó más, al menos un radical  $R^4$   
5 contiene 3 átomos de carbono o más. Preferiblemente, el nú-  
mero total de átomos de carbono en  $(R^4)_q$  es ocho o más.  
Adicionalmente, los grupos  $R^4$  son preferiblemente alcoholilo  
y  $q$  es lo más preferiblemente 1, 2 ó 3. Los grupos  $R^4$  pue-  
den contener individualmente 20 átomos de carbono o más,  
10 pero no presentan ventaja particular alguna los grupos de  
más de 20 átomos de carbono, dado que los mismos tenderían  
a aumentar el peso molecular global de las sulfonamidoqui-  
nolinas sin ningún aumento consiguiente en las capacidades  
de extracción. En los compuestos preferidos de aralcoholilo,  
15 alcarilo y alquenilarilo,  $r$  es 0, 1 ó 2, y  $R^5$  es Cl, Br,  
nitro ó  $-O-R^6$ , donde  $R^6$  es un grupo hidrocarburado tal  
como alcoholilo, alquenilo, arilo, aralcoholilo, alcarilo o  
alquenilarilo que contiene de 1 a aproximadamente 20 áto-  
mos de carbono. Se prefiere que  $r$  sea 0 ó 1. Cuando  $A$  es  
20 fenilo,  $q + r$  es preferiblemente 5 o menos.

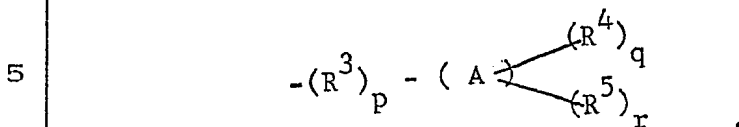
En los compuestos preferidos para uso en la pre-  
sente invención,  $R^1$  y  $R^2$  pueden ser grupos hidrocarbura-  
dos tales como alcoholilo, alquenilo, arilo, aralcoholilo, alcarilo  
o alquenilarilo que contienen desde 1 a aproximadamente  
25 20 átomos de carbono, grupos éter,  $-O-R^6$ , como se han de-  
finido anteriormente en esta memoria, o grupos Cl, Br ó  
nitro. Con respecto a ello,  $n$  y  $m$  son preferiblemente 0,  
1, 2 ó 3. Preferiblemente, cuando están presentes,  $R^1$  y  
 $R^2$  son grupos alcoholilo de 1 a 5 átomos de carbono o grupos  
30 Cl, Br o nitro. Son compuestos preferidos aquéllos en los

1 que m y n son 0 ó 1. Cuando m ó n es 2 y R<sup>2</sup> o R<sup>1</sup> son grupos hidrocarburos alifáticos, tales dos grupos hidrocarburos pueden, si se desea, formar un sistema de anillos condensados adicional al núcleo de quinolina básico.

5 Los compuestos de 8-sulfonamidoquinolina útiles en la presente invención contienen también preferiblemente menos de aproximadamente 30 átomos de carbono en el radical R de los mismos. Entre tales compuestos, son especialmente preferidos aquéllos caracterizados por su solubilidad (y los complejos metálicos de los mismos es decir, 10 Cu<sup>++</sup>) en hidrocarburos alifáticos o aromáticos o mezclas de ellos que tengan puntos de inflamación de 65,6°C y superiores, al nivel indicado de al menos 2% en peso.

15 Como resultará evidente ulteriormente a partir de los Ejemplos que seguirán, la longitud y/o la ramificación y el tipo de ramificación de la cadena de alcohol y alqueno en el radical R de los compuestos preferidos (con inclusión de los compuestos de aralcohol, alcarilo y alquenilarilo) pueden contribuir a las solubilidades 20 como se ha indicado arriba. Así, los compuestos preferidos tienen en el radical R suficiente longitud de cadena y/o ramificación y tipo de ramificación en los grupos alcohol y alqueno contenidos en ellos para proporcionar al menos las características mínimas de solubilidad que se han indicado en los respectivos disolventes a utilizar. A este último 25 respecto, se ha descubierto que con objeto de que los compuestos (y sus complejos metálicos --es decir, los de Cu<sup>++</sup>) satisfagan los requerimientos de solubilidad en los disolventes alifáticos y/o aromáticos arriba indicados que 30 tienen puntos de inflamación de 65,6°C y superiores, los

1 mismos tienen 8 átomos de carbono o más en el radical R cuando R es alcohilo o alquenilo y, cuando R es



10  $(R^4)_q$  contiene 8 átomos de carbono o más, con la condición de que cuando q es 2 y un radical  $R^4$  contiene cinco átomos de carbono, el segundo radical  $R^4$  contendrá también al menos cinco átomos de carbono. Los compuestos de 8-sulfonamidoquinolina se pueden preparar por reacción de una 8-aminoquinolina apropiada con un cloruro de sulfonilo apropiado. En un método preferido, la 8-aminoquinolina o la 8-aminoquinolina

15 sustituida se disuelve primeramente en una base orgánica o en una solución de una base orgánica en un disolvente orgánico. La solución resultante se enfría luego preferiblemente a 0-10°C, y el cloruro de sulfonilo deseado se añade lentamente a ella preferiblemente con agitación mientras que la temperatura de reacción se mantiene entre 0 y 20°C. Después de

20 haberse completado la adición del cloruro de sulfonilo se deja calentar deseablemente la mezcla de reacción a la temperatura ambiente, preferiblemente con agitación durante una a tres horas por ejemplo. La mezcla de reacción puede calentarse luego a 80-100°C durante aproximadamente 30 minutos, después de cuyo tiempo puede añadirse agua y la mezcla de reacción así obtenida (entre 75 y 95°C por ejemplo) puede agitarse luego durante un período adicional --de 30 minutos, por

25 ejemplo. Subsiguientemente, la mezcla de reacción se vierte

1 convenientemente en agua (p. ej. en una relación de 250 ml  
a un litro) y la sulfonamidoquinolina puede recuperarse lue  
go, por ejemplo (1) por extracción con un disolvente orgá-  
nico, tal como Skellysolve C (que puede adquirirse de la  
5 Skelly Oil Co. y que está constituido principalmente por  
n-heptano, de intervalo de puntos de ebullición 88-100°C,  
al que se hará referencia más adelante en esta memoria co-  
mo "Skelly C"), benceno, cloroformo y análogos, o (2) por  
filtración en el caso de aquellas sulfonamidoquinolinas que  
10 cristalizan. Si la sulfonamidoquinolina se recupera por ex-  
tracción orgánica, entonces el extracto orgánico se lava  
deseablemente (p. ej. 3 veces) con bicarbonato de sodio al  
2-5% en peso en metanol acuoso al 20-30%, luego con ácido  
sulfúrico acuoso de concentración 25 g/l (p. ej. 3 veces)  
15 y de nuevo con la solución de bicarbonato de sodio. Final-  
mente, la fase orgánica se lava preferiblemente con salmu-  
ra, se seca después sobre sulfato de sodio, y se filtra.  
El filtrado puede evaporarse luego a vacío. Detalles adicio-  
nales en cuanto a los métodos preferidos de sintetizar las  
20 8-sulfonamidoquinolinas útiles en la presente invención se  
encontrarán más adelante en esta memoria en los Ejemplos.

En el procedimiento de extracción de la presente  
invención, los compuestos de sulfonamidoquinolina se di-  
suelven en un disolvente orgánico esencialmente inmiscible  
25 con el agua, y luego la solución resultante se pone en con-  
tacto con la fase acuosa que contiene el metal, con lo cual  
al menos una porción de las cantidades valiosas de metal se  
extrae en la fase orgánica. Las fases se separan después y  
las cantidades valiosas de metal pueden subsiguientemente  
30 extraerse de la fase orgánica cargada mediante el uso de un

1 medio de extracción acuoso.

En el procedimiento de recuperación de metales de la presente invención se puede utilizar una gran diversidad de disolventes orgánicos esencialmente inmiscibles con el agua. Estos incluyen, por ejemplo hidrocarburos alifáticos y aromáticos tales como, p. ej. kerosenos, benceno, tolueno y xileno. La elección del disolvente orgánico esencialmente inmiscible con el agua para una operación comercial particular dependerá de varios factores, entre los que se incluyen el diseño de la instalación de extracción con disolventes (esto es, mezcladores-decantadores, extractores Podbielniak, etc.), el valor del metal que se recupera, la evacuación del efluente de la instalación, etc. El procedimiento de la presente invención es particularmente útil en la recuperación por extracción de los principales metales de transición, no férreos, esto es cobre, níquel, zinc, cobalto(II), cadmio, mercurio y plata(I), y plomo, como se describirá con mayor detalle más adelante en esta memoria. Esencialmente la totalidad de las instalaciones principales actualmente en operación para la recuperación de estos metales (particularmente Cu) utilizan mezcladores-decantadores en que se manipulan cantidades totales relativamente grandes de productos orgánicos e invariablemente se produce alguna pérdida de disolvente por evaporación, arrastre en la fase acuosa, y causas análogas. En estas circunstancias, los disolventes orgánicos preferidos para uso en los procedimientos de recuperación de metales de la presente invención son los hidrocarburos alifáticos y aromáticos que tienen puntos de inflamación de 65,6°C y superiores (de terminados, por ejemplo, de acuerdo con ASTM D 56) y solubili-

1        lidades en agua menores que 0,1% en peso. Estos disolven-  
tes tienen la ventaja de que son esencialmente no tóxicos,  
químicamente inertes, y sus costes están corrientemente  
dentro de intervalos prácticos. Disolventes representati-  
5        vos comercialmente son Kermac 470B (un keroseno alifático  
que puede adquirirse de Kerr-McGee - Punto de Inflamación  
79,4°C), Disolvente Chevron para Intercambio Iónico (que  
puede adquirirse de Standard Oil of California - Punto de  
Inflamación 90,6°C), Escaid 100 y 110 (que pueden adquirir-  
10        se de Exxon-Europe - Punto de Inflamación aproximadamente  
82°C), Norpar 12 (que puede adquirirse de Exxon - EE.UU. -  
Punto de Inflamación 71,1°C), Conoco C-1214 (que puede ad-  
quirirse de Conoco - Punto de Inflamación 71,1°C), Arom-  
atic 150 (un keroseno aromático que puede adquirirse de  
15        Exxon-EE.UU. - Punto de Inflamación 65,6°C) y diversos  
otros kerosenos y fracciones de petróleo que pueden adqui-  
rirse de otras compañías petrolíferas.

Para uso en el procedimiento de extracción de la  
presente invención, las 8-sulfonamidoquinolinas se disuel-  
20        ven en disolventes orgánicos inmiscibles con el agua ta-  
les como, por ejemplo, los descritos anteriormente en esta  
memoria. Para uso directo en el procedimiento de extracción,  
tales composiciones que comprenden la 8-sulfonamidoquinoli-  
na en el disolvente orgánico esencialmente inmiscible con  
25        el agua contendrán al menos 2% en peso del compuesto de  
8-sulfonamidoquinolina y preferiblemente desde aproximada-  
mente 2 a 50%, más preferiblemente de 5 a 20% en peso de  
la 8-sulfonamidoquinolina. En algunos casos puede ser de-  
seable formular concentrados que comprendan la 8-sulfonami-  
30        doquinolina en el disolvente orgánico esencialmente inmis-

1 cible con el agua, preferiblemente en una cantidad que va desde aproximadamente 25 a 75% en peso para facilidad de transporte y manipulación, pudiendo ajustarse la concentración de tales soluciones según se requiera antes de su utilización. En el procedimiento de extracción, las relaciones de fase orgánica a fase acuosa pueden variar ampliamente, dado que la puesta en contacto de cualquier cantidad de la solución de sulfonamidoquinolina con la fase acuosa que contiene el metal dará como resultado alguna extracción de cantidades valiosas de metal a la fase orgánica. No obstante, para la práctica comercial, se prefiere que las relaciones de fase orgánica a fase acuosa estén comprendidas dentro del intervalo de 5:1 a 1:5. Para fines prácticos, las extracciones iniciales (y la posterior extracción) se

5

10

15

20

llevan a cabo normalmente a las temperaturas y presiones del ambiente, aunque pueden utilizarse si se desea temperaturas y/o presiones más altas o más bajas. El procedimiento completo de extracción puede realizarse continuamente con recirculación de la solución del disolvente orgánico separada para ponerse en contacto ulteriormente con nuevas cantidades de soluciones que contengan metales.

El procedimiento de recuperación de metales de la presente invención es útil para la recuperación de las cantidades valiosas de los metales siguientes a partir de sus soluciones acuosas:  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Ni}^{++}$ ,  $\text{Co}^{++}$ ,  $\text{Zn}^{++}$ ,  $\text{Pb}^{++}$ ,  $\text{Cd}^{++}$ ,  $\text{Hg}^{++}$  y  $\text{Ag}^+$ . Excepto en el caso del  $\text{Pb}^{++}$ , estos metales valiosos son todos ellos metales de transición de los grupos IB, IIB y VIII. La extracción de estos diversos metales a partir de sus soluciones acuosas depende de cierto número de factores que incluyen, por ejemplo, la concentración del

25

30

1 ion del metal, los aniones particulares presentes y el pH  
y/o la concentración de amoníaco en o de las soluciones  
acuosas y la concentración de y la sulfonamidoquinolina par-  
5 ticular utilizada en la fase orgánica. Así, para cada solu-  
ción acuosa de metal y cada solución del reactivo de sulfo-  
namidoquinolina habrá un intervalo preferido u óptimo de  
condiciones de extracción y los expertos en la técnica, so-  
bre la base de la información dada aquí especialmente con  
respecto a los ejemplos que seguirán, serán capaces con un  
10 número limitado de operaciones de prueba de determinar ta-  
les condiciones preferidas u óptimas para los respectivos  
sistemas en consideración. Esto es igualmente cierto en  
cuanto a las operaciones de extracción. Por extracción se  
entiende que al menos una porción de las cantidades valio-  
15 sas de metales en la fase orgánica cargada se transfiere  
al medio acuoso de separación. Las cantidades valiosas de  
metales se pueden recuperar después a partir del medio acuo-  
so de separación por técnicas convencionales, preferiblemen-  
te por electrolisis. Las relaciones de fase orgánica carga-  
20 da a fase acuosa de separación pueden variar también amplia-  
mente. Sin embargo, el objeto global del procedimiento es  
proporcionar una solución de separación que contiene meta-  
les de composición y concentración conocida para técnicas  
de recuperación convencionales tales como electrolisis.  
25 Así, normalmente el metal estará preferiblemente presente  
en mayores concentraciones en el medio acuoso de separa-  
ción que en la solución de partida que contiene metales.  
De acuerdo con ello, la relación de fase orgánica cargada  
a medio acuoso de separación estará comprendida preferible-  
30 mente dentro del intervalo que va desde 1:1 a 10:1.

1                    Sobre la base de numerosos datos obtenidos hasta  
la fecha especialmente con respecto a las sulfonamidoquino-  
linas de los Ejemplos I y II que siguen, ciertas condicio-  
nes preferidas para las operaciones de extracción y separa-  
5                    ción se indican como sigue con relación a los iones metáli-  
cos específicos a extraer. Así, se ha encontrado que  $\text{Cu}^{++}$   
es extraído fácilmente a valores de pH ácidos, estando com-  
prendido el intervalo preferido entre valores de pH de apro-  
ximadamente 0,5 a 7,0. Análogamente, el cobre se extrae fá-  
10                    cilmente a partir de soluciones amoniacales cuando la con-  
centración preferida de amoníaco en éstas últimas es de  
aproximadamente 10 a 150 g/l. La fase orgánica cargada se  
libera fácilmente de  $\text{Cu}^{++}$  por extracción con, por ejemplo,  
soluciones acuosas ácidas de extracción tales como solucio-  
15                    nes de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de 25 a 250 g/l de concentración.

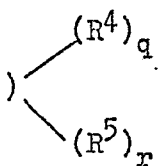
                  Zinc ( $\text{Zn}^{++}$ ), níquel ( $\text{Ni}^{++}$ ), cobalto ( $\text{Co}^{++}$ ) y cad-  
mio ( $\text{Cd}^{++}$ ) se extraen fácilmente de las soluciones amonia-  
cales de la misma manera que  $\text{Cu}^{++}$ . Intervalos de pH ácido  
preferidos para estos metales son aproximadamente 4,0 a  
30                    6,0 para  $\text{Zn}^{++}$ , aproximadamente 4,5 a 7,0 para  $\text{Ni}^{++}$ , aproxi-  
madamente 5,0 a 7,0 para  $\text{Co}^{++}$  y aproximadamente 4,0 a 7,0  
para  $\text{Cd}^{++}$ . Todos estos metales se extraen luego fácilmente  
de las fases orgánicas cargadas de los mismos con medios  
acuosos ácidos de separación, preferiblemente  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de 25  
25                    a 250 g/l. El plomo ( $\text{Pb}^{++}$ ) se extrae preferiblemente a va-  
lores de pH superiores a aproximadamente 5,0, separándose  
el metal de la fase orgánica cargada por medio de solucio-  
nes de extracción acuosas ácidas, las cuales son preferible-  
mente soluciones de ácido nítrico de aproximadamente 100  
30                    a 150 g/l (el plomo tiene poca solubilidad en el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  acuo

1 so). El ion  $Pb^{++}$  no forma un complejo soluble con el amoníaco. El mercurio ( $Hg^{++}$ ) se extrae (según algunos datos limitados) preferiblemente de sus soluciones acuosas dentro de un intervalo de pH que va desde aproximadamente 0,5 a  
5 6,0. Un medio acuoso ácido de extracción preferido es, por esta razón, el ácido clorhídrico a una concentración de aproximadamente 20 a 50 g/l. La plata ( $Ag^+$ ) puede extraerse de una solución amoniacaal, por ejemplo, a una concentración de amoníaco de 10 g/l. Soluciones acuosas específicas  
10 de extracción para la fase orgánica cargada con plata incluyen ácido nítrico de 63 g/l, HCl de 37 g/l y  $H_2SO_4$  de 150 g/l de concentración. La exposición anterior está basada en operaciones reales de extracción y separación de acuerdo con los procedimientos utilizados en los Ejemplos que siguen. Como se ha indicado previamente, cada solución  
15 acuosa de partida que contiene metales tendrá sus propias condiciones óptimas como será fácilmente evidente para los expertos en la técnica.

La naturaleza estructural exacta de los complejos  
20 metálicos formados durante el procedimiento de extracción de la presente invención no ha sido determinada. Sin embargo, a partir de los datos analíticos obtenidos en los que las sulfonamidoquinolinas han alcanzado una carga máxima con los metales, particularmente  $Cu^{++}$  y  $Zn^{++}$ , podría parecer que los complejos metálicos (es decir, los de carga  
25 máxima) comprenden el metal y la sulfonamidoquinolina en una relación molar de aproximadamente 1:2. No obstante, las sulfonamidoquinolinas no necesitan ser cargadas al máximo para comportarse aceptablemente en el procedimiento de extracción de acuerdo con la invención, siendo sólo necesario  
30

1 que una porción de las cantidades valiosas de metales en  
la fase acuosa de partida se compleje en la fase orgánica  
y finalmente se separe de dicha fase orgánica.

5 Los materiales de partida para la preparación  
de las sulfonamidoquinolinas útiles en la presente inven-  
ción pueden prepararse (si no están asequibles en el co-  
mercio) por diversos métodos que se describirán a continua-  
ción en detalle. Tal descripción ayuda a definir realizacio-  
nes preferidas de la invención, dado que la ramificación  
10 de los grupos alcohilo o alquenilo en R y el tipo de rami-

ficación en  $-(R^3)_p-(A)$   depende algo de la deriva-

ción de los materiales de partida. Como se ha mencionado  
15 arriba, las 8-sulfonamidoquinolinas pueden prepararse por  
reacción de una 8-aminoquinolina con un cloruro de sulfoni-  
nilo.

La 8-aminoquinolina es comercialmente asequible  
y puede también, por ejemplo, prepararse a partir de 8-hi-  
droxiquinolina u 8-nitroquinolina por métodos bien conoci-  
dos en la técnica. Pueden prepararse 8-aminoquinolinas  
20 sustituidas por métodos análogos como se ilustra más ade-  
lante en esta memoria en los Ejemplos.

Los cloruros de sulfonilo pueden prepararse, por  
25 ejemplo, a partir de un alcoholbenceno, ácido alcoholbence-  
nosulfónico, sal de sulfonato de sodio o haluro de alcohol-  
lo. De acuerdo con un método, un alcoholbenceno apropiado  
puede tratarse con ácido clorosulfónico. El ácido clorosul-  
fónico puede, o bien utilizarse en exceso, o bien la mezcla  
30 resultante puede tratarse subsiguientemente con un agente

1 de cloración tal como cloruro de tionilo con objeto de dar  
el cloruro de sulfonilo deseado.

Así, por ejemplo, en una realización particular  
el alcoholbenceno, en 1,1,2-tricloroetano (TCE), puede en-  
5 friarse a 10°C, y se puede añadir lentamente ácido cloro-  
sulfónico a lo anterior con agitación. La temperatura del  
recipiente de reacción se mantiene a 10-15°C durante la  
adición. Después de haberse completado la adición, se agi-  
ta la mezcla de reacción a 10-15°C durante 15 minutos, y  
10 luego se deja que se caliente a la temperatura ambiente  
mientras que se agita durante 2-3 horas. Se añade luego  
cloruro de tionilo a la mezcla de reacción agitada y la  
mezcla resultante se calienta luego lentamente (1-3 horas)  
a 90-120°C y se mantiene a esta temperatura durante 30 mi-  
15 nutos. Se toma entonces preferiblemente una muestra de la  
mezcla de reacción, para análisis. Si se detecta la presen-  
cia del anhídrido del ácido sulfónico por espectro infra-  
rojo, se añade un mol adicional de cloruro de tionilo y  
se agita la mezcla de reacción a 90-120°C durante una hora  
20 más. El exceso de cloruro de tionilo y el TCE se separan  
de la mezcla de reacción a vacío y el cloruro de sulfonilo  
bruto puede purificarse por destilación molecular. Las pro-  
porciones de reactivos, las temperaturas de reacción y los  
rendimientos empleados en varias preparaciones en que se  
25 utiliza el método arriba indicado se dan en la Tabla 1:

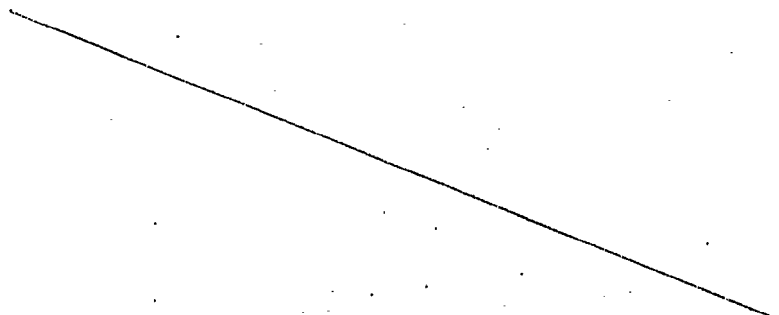


TABLA 1

Producto	Operación	Alcohol-benceno (m)	ClSO <sub>3</sub> H (m)	SOCl <sub>2</sub> (m)	TCE (ml)	Temp. de operac. (°C)	Rendimiento en destilado (%)
Cloruro de dodecilsulfonilo		4,34	4,34	8,68	367	115-120	64
Cloruro de decilmethylbenzenosulfonilo	A	5,53	5,53	11,07	442	110	73
	B	0,25	0,275	0,55	10	116	56
Cloruro de deciletilsulfonilo	A	0,7	0,7	1,4	40	110	46
	B	0,56	0,56	1,13	33	110	41
Cloruro de alcoholo-C <sub>11</sub> -C <sub>14</sub> -methylbenzenosulfonilo		0,6	0,6	1,2	40	120	38(1)
Cloruro de nonilmethylbenzenosulfonilo		0,25	0,275	0,55	30	110	84
Cloruro de decilcumenosulfonilo		0,46	0,46	0,93	20	90	34(1)
Cloruro de heptilsulfonilo		0,67	0,67	1,0	(2)	120(3)	50

(1) La adición repetida de cloruro de tionilo no convirtió el anhídrido del ácido sulfónico en el cloruro de sulfonilo cuantitativamente.

(2) El TCE se reemplazó con 30 ml de Skelly C.

(3) Se añadió dimetilformamida (0,4 ml) mientras que se mantenía la temperatura a 120°C para catalizar la conversión.

1 El cloruro de octilmetilbencenosulfonilo puede  
prepararse a partir de octiltolueno con 70% de rendimiento  
por el método de Cross y Chaddix (Memoria Descriptiva de la  
Patente de los EE.UU. No. 2.694.727). Otros cloruros de sul-  
5 fonilo de partida pueden prepararse por mezcla del alcohol-  
benceno correspondiente con ácido clorosulfónico de la ma-  
nera indicada por Bistline y sus colaboradores (J. Am. Oil  
Chem. Soc. 51, 126 (1974)). Preferiblemente, la reacción se  
llevará a cabo con las modificaciones siguientes. La capa  
10 de ácido se descarga después que la mezcla de reacción se  
ha dejado reposar durante una noche y se añade Skelly C a  
la fase orgánica con agitación suave. Un volumen adicional  
de ácido sulfúrico se decanta de la fase orgánica al cabo  
de una hora, y se descarga. La fase orgánica se lava cuida-  
15 dosamente con mezcla agua-hielo (con extrema precaución),  
y luego con salmuera, se seca sobre sulfato de sodio, y se  
filtra. El filtrado se evapora a vacío para dar un aceite.  
Las proporciones de reactivos y disolventes empleados en  
varias preparaciones de acuerdo con este método se dan en  
20 la Tabla 2.

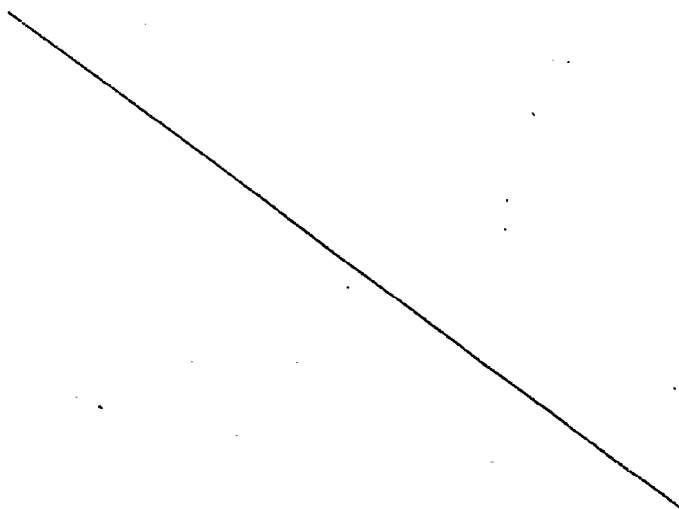


TABLA 2

Producto	Alcohol- benceno (m)	ClSO <sub>3</sub> H (m)	1,2-Diclo- roetano (ml)	Skelly C (ml)	Rendimiento (%)
Cloruro de dodecilbence- nosulfonilo	0,615	1,45	100	500	80
Cloruro de diamilbenceno sulfonilo	0,224	0,67	25	100	(1)
Cloruro de n-hexadecil- bencenosulfonilo	0,33	1	50	100	(2)
Cloruro de hexadecilben- cenosulfonilo	0,2	0,6	50	(3)	(2)

- (1) Aproximadamente 40% del material se perdió durante el lavado con mezcla agua-hielo debido a formación energética de espuma y salpicaduras. El producto bruto se purificó por destilación (37% de rendimiento).
- (2) Las conversiones fueron incompletas. El material aislado era una mezcla del ácido sulfónico y cloruro de sulfonilo. La conversión en el cloruro de sulfonilo se completó por calentamiento a reflujo con exceso de cloruro de tionilo como se describe en el procedimiento que sigue.
- (3) Se omitió la adición de Skelly C.

1                    Los alcoholbencenos empleados en las preparacio-  
nes arriba indicadas pueden obtenerse ellos mismos por va-  
rios métodos, por ejemplo por acilación de un substrato  
aromático apropiado con un cloruro de ácido seguida por re-  
5                    ducción del compuesto así obtenido al alcoholbenceno desea-  
do. Este procedimiento se describe con mayor detalle más  
adelante en esta memoria con relación a la preparación de  
compuestos de sulfonamidoquinolina donde R es diamilfenilo  
y n-hexadecilfenilo.

10                   Los alcoholbencenos se pueden obtener también por  
una alcoholación Friedel-Crafts de benceno o de un alcohol-  
benceno adecuado tal como, p. ej., tolueno o cumeno. Las  
alcoholaciones se llevan a cabo preferiblemente utilizando  
el procedimiento de Oleson (Ind. Eng. Chem., 52, 833  
15                   (1960)). Así, en un método preferido, aproximadamente la  
mitad a dos tercios del hidrocarburo aromático de partida  
y el cloruro de aluminio se introducen en un matraz de  
tres bocas con fondo redondo provisto de agitador mecánico,  
embudo de adición, par termoeléctrico o termómetro, y un  
20                   refrigerante. Se añade una pequeña porción de agua (2 a 10  
gotas), y a continuación se añade lentamente y con agita-  
ción al excipiente de reacción una solución de la olefina  
en el resto del hidrocarburo aromático. La temperatura de  
reacción se mantiene dentro del intervalo de 0°C a 50°C.  
25                   Una vez que se ha completado la adición, se agita la mez-  
cla de reacción durante 15 a 20 minutos adicionales mien-  
tras que la temperatura de reacción se mantiene como se ha  
indicado. Se añade después una solución acuosa de ácido  
clorhídrico al 10% en peso (500 ml), y la mezcla resultante  
30                   se agita durante cinco minutos. Se separan después las fa-

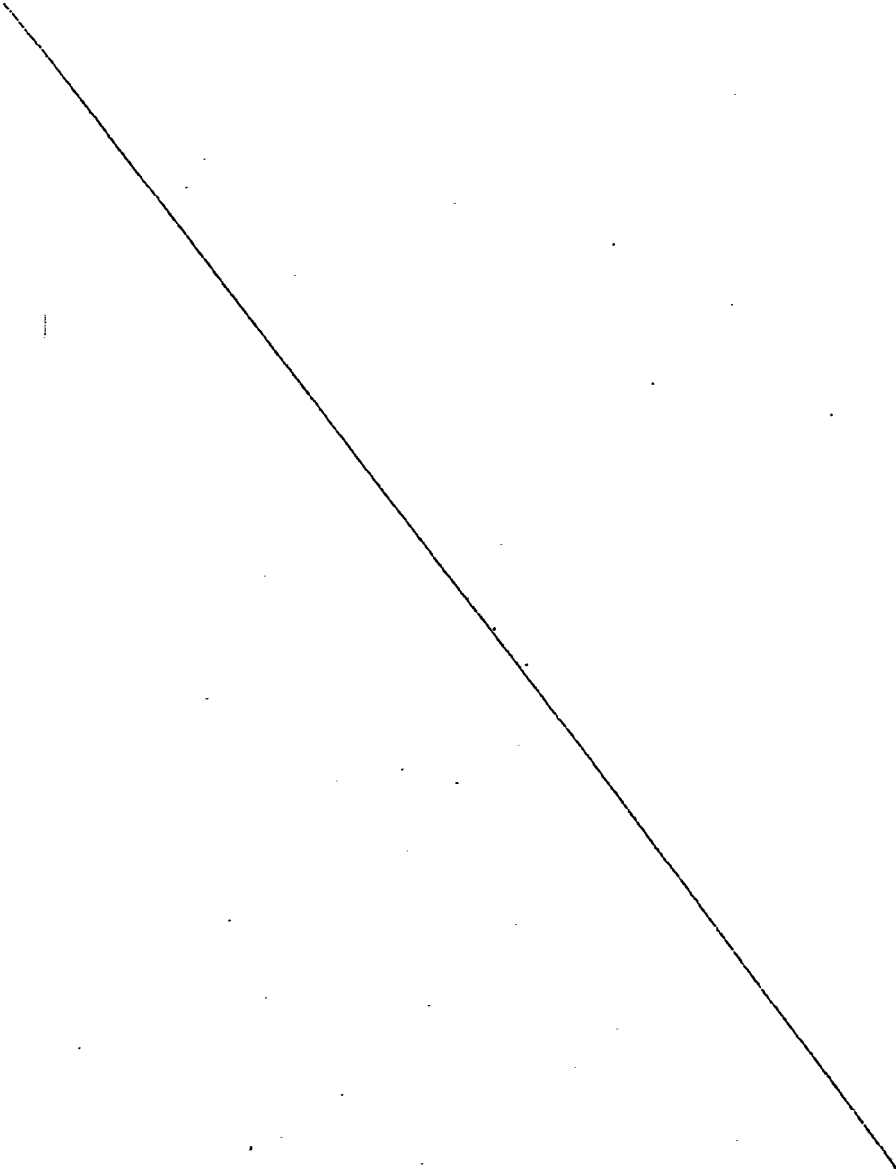
- 1 ses, y la fase orgánica se lava dos veces con hidróxido  
de sodio acuoso al 2-5% en peso, una vez con salmuera, y  
el exceso de hidrocarburo aromático se elimina por destila-  
ción de arrastre a vacío. El producto puede destilarse  
5 fraccionadamente mediante una columna Vigreux a vacío.  
Las proporciones de reactivos, los puntos de ebullición y  
los rendimientos en varias preparaciones en que se empleó  
el método arriba indicado se pueden encontrar en la Tabla  
3.
- 

TABLA 3

Producto	Operación	Hidrocarburo aromático	Olefina	AlCl <sub>3</sub> (moles)	Temp. Reacción (°C)	Punto de Ebullición		Rendimiento (%)
						mm de Hg	°C	
Hexadecilbenceno		Benceno 3,5 m <sup>(1)</sup>	1-Hexadeceno 0,5 m <sup>(1)</sup>	0,025	50	0,45	140-155	56
Decilmetilbenceno	A	Tolueno 10 m	1-Deceno 1 m	0,025	0-5	(2)	150-155	79,9
	B	Tolueno 71,4 m	1-Deceno 7,6 m	0,357	40	0,55-0,8	106-124	76
Deciletilbenceno	A	Etilbenceno 5 m	1-Deceno 1 m	0,025	40	0,3-0,5	121-125	55
	B	Etilbenceno 5 m	1-Deceno 1 m	0,025	0-5	(3)	85-105	58
Octilmetilbenceno		Tolueno 5 m	1-Octeno 1,5 m	0,45	25	0,20	60-90	69
Alcoholo-C <sub>11</sub> -C <sub>14</sub> -metilbenceno		Tolueno 5 m	α-olefina Chevron C <sub>11</sub> -C <sub>14</sub> 1 m	0,025	40-44	0,04	83-120	66
Decilcumeno		Cumeno 5 m	1-Deceno 1 m	0,025	40	0,05	119-135	75
Heptilbenceno		Benceno 7 m	1-Hepteno 1 m	0,05	50	Atmosf.	227-233	69

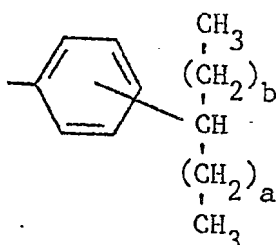
(1) Cantidades en moles

(2) Vacío dado por la trompa de agua

(3) No se registró la presión

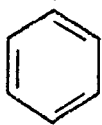
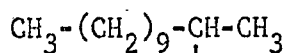
(4) Puede adquirirse de la Standard Oil of California, y se describe ulteriormente como sigue: Una mezcla de monolefinas predominantemente de cadena recta designada por la fórmula CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CH=CH<sub>2</sub>, donde n = 7 a 12, con un peso molecular medio de 170-176.

1                    Debe indicarse que este método produce alcohol-  
 bencenos del tipo denominado "alcoholato blando", que son  
 materiales de partida preferidos para la preparación de las  
 sulfonamidoquinolinas sustituidas con alcarilo útiles en  
 5                    la invención. Los términos "blando" y "duro" para designar  
 los alcoholatos son descriptivos y están basados en la bio-  
 degradabilidad de los ácidos alcoholbencenosulfónicos que  
 contienen los grupos respectivos. Los tipos de alcoholato  
 blandos son biodegradables, mientras que los tipos de al-  
 10                   coholato duros no lo son. Puede hacerse también referencia  
 al tipo de "alcoholato blando" como alcoholatos lineales,  
 significando que el grupo alcoholo está unido al núcleo de  
 benceno de una manera definida, es decir



20                    donde a y b pueden ser 0 ó números enteros tales que com-  
 pleten la longitud de la cadena del grupo alcoholo, Para  
 fines de ilustración, la alcoholación del benceno con  
 1-dodeceno puede producir teóricamente una mezcla de alcoh-  
 25                   oilbencenos isómeros que incluyen los siguientes:

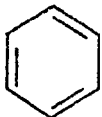
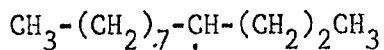
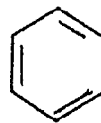
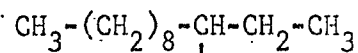
1



5

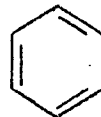
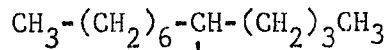
+

+

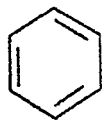
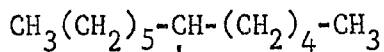


+

+



10



+

15

En la preparación de los cloruros de alcoholben-  
 cenosulfonilo de partida a partir de los ácidos alcoholben-  
 cenosulfónicos, el ácido sulfónico se trata con un agente  
 de cloración tal como cloruro de tionilo. Así, por ejemplo,  
 en una realización el ácido sulfónico se puede añadir lenta-  
 mente en el transcurso de un período de cuatro horas a una  
 solución agitada de cloruro de tionilo (1 litro) en Skelly  
 C (500 ml). El controlador de temperatura se ajusta para  
 95°C, y la mezcla de reacción se calienta a reflujo. Una tal  
 mezcla de reacción requiere aproximadamente dos horas para  
 alcanzar 95°C. Después de agitar a 95°C durante una noche,  
 el exceso de cloruro de tionilo y el Skelly C se eliminan  
 por destilación de arrastre al vacío proporcionado por la  
 trompa de agua. Se añaden 50 ml adicionales de Skelly C y

30

1 luego se eliminan por destilación al vacío proporcionado  
 por la trompa para eliminar las últimas trazas de cloruro  
 de tionilo. El producto bruto puede purificarse después  
 por destilación molecular. Las cantidades de ácido de par-  
 5 tida y los rendimientos en dos preparaciones de acuerdo con  
 este método se dan en la Tabla 4.

TABLA 4

Producto	Acido Alcohilbenceno- sulfónico (m)	Rendimiento %
10 Cloruro de dodecilbenceno- sulfonilo	5,82 <sup>(1)</sup>	94
Cloruro de pentadecilbenceno- sulfonilo	4,79 <sup>(2)</sup>	77 <sup>(3)</sup>

(1)

El ácido dodecilbencenosulfónico de partida era Bio Soft S-100<sup>n</sup>, un ácido alcohilarilsulfónico lineal biodegradable que puede adquirirse de Stephan Chemical Co.

15

(2)

El ácido pentadecilbencenosulfónico de partida era Petrostep A-70, con un peso equivalente de 369, que puede adquirirse de Stephan Chemical Co. El grupo pentadecilo era un grupo alcoholato duro de cadena ramificada.

(3)

Basado en la destilación de una muestra de 75 g.

20

25

30

Los cloruros de alcohilbencenosulfonilo de partida pueden obtenerse también por cloración de una sal de sulfonato de sodio apropiada, por ejemplo con pentacloruro de fósforo. Así, en una realización, se preparó cloruro de dinonilnaftalensulfonilo de la manera siguiente. Una mezcla de 1 mol de dinonilnaftalensulfonato de sodio (NaSul 55, que puede adquirirse de R.T. Vanderbilt Co., en el que los grupos nonilo son de cadena ramificada) y pentacloruro de fósforo (1,25 moles) se calentó suavemente y muy lentamente en un baño de vapor con agitación mecánica. A apro

1 ximadamente 40°C tuvo lugar una reacción exotérmica muy vi-  
gorosa y se perdió algo de materia debido a la formación  
de espuma. La mezcla de reacción se enfrió y se añadió  
5 Skelly C (100 ml) para rebajar la viscosidad de dicha mez-  
cla de reacción. La mezcla de reacción agitada se calentó  
en un baño de vapor durante cinco horas. La mezcla de reac-  
ción se enfrió luego, se dejó en reposo durante una noche  
y se calentó en un baño de vapor, eliminándose las materias  
10 volátiles por destilación de arrastre bajo el vacío propor-  
cionado por la trompa de agua. El residuo se disolvió en  
Skelly C (1,5 litros). La solución en Skelly C se lavó con  
mezcla agua-hielo, y luego con salmuera, se secó sobre sul-  
fato de sodio y se filtró. El filtrado se evaporó para dar  
15 un aceite (76% de rendimiento) a vacío. El análisis del  
producto bruto arrojó 6,6% de Cl (teórico = 7,2%) por ra-  
yos X, y se utilizó sin purificación en el Ejemplo X que  
seguirá.

La preparación de cloruros de sulfonilo a partir  
de los correspondientes haluros de alcohol se ilustra más  
20 adelante en esta memoria en los Ejemplos.

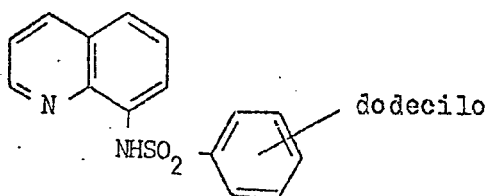
Los Ejemplos no limitantes siguientes sirven pa-  
ra ilustrar la presente invención. La primera serie de  
ejemplos muestra la preparación de sulfonamidoquinolinas  
preferidas útiles en la presente invención, y la segunda  
25 serie muestra extracciones de metales de acuerdo con la  
presente invención.

#### EJEMPLO I-A

A una solución de 43,2 g (0,3 moles) de 8-amino-  
quinolina en 100 ml de piridina y 200 ml de tolueno se añ-  
30 dieron lentamente 103 g (0,3 moles) de cloruro de dodecil-

1 bencenosulfonilo. El cloruro de sulfonilo se preparó como  
se ha descrito arriba (véase Tabla 1) a partir de dodecil-  
benceno (Ucane Alkylate 12, obtenido de Union Carbide, que  
5 es un alcoholato lineal con un peso molecular medio de 244  
y era una mezcla isómera en la que el grupo dodecilo está  
en su mayoría en la posición para. La mezcla de reacción  
se dejó en agitación durante una noche. Se calentó después  
a reflujo durante una hora y se añadieron 500 ml de agua  
10 destilada. Se continuó la agitación durante una hora más  
con calentamiento, después de lo cual se vertió la mezcla  
de reacción en un embudo de separación. Se separaron las  
fases y se añadió un litro de Skelly C. Se lavó luego la  
fase orgánica dos veces con  $H_2SO_4$  acuoso de 25 g/l de con-  
centración (en porciones de 100 ml), cuatro veces con  
15  $NaHCO_3$  al 5% en peso en metanol acuoso al 40% recientemen-  
te preparado (porciones de 200 ml), dos veces más con la  
solución de ácido sulfúrico (porciones de 200 ml), una vez  
más con la solución de bicarbonato de sodio, y finalmente  
con salmuera. La mezcla de reacción se secó después sobre  
20 sulfato de sodio, se filtró y se evaporó a sequedad a va-  
cío. Se obtuvieron 115,9 g de producto (85% de rendimien-  
to; el producto era un aceite) que era 8-(dodecilbenceno-  
sulfonamido)quinolina, la cual tenía la estructura

25



30

1 donde el grupo dodecilo es como se describe con respecto al  
cloruro de sulfonilo de partida. Las estructuras se confir-  
maron en este Ejemplo y en los sucesivos por análisis infra-  
rojo (IR) y de resonancia magnética nuclear (RMN).

5

EJEMPLO I-B

A una solución de 12,9 g (0,09 moles) de 8-amino-  
quinolina en 150 ml de piridina se añadieron 31,0 g (0,09  
moles) de cloruro de dodecilibencenosulfonilo en 100 ml de  
Skelly C a 0°C. El cloruro de sulfonilo se preparó a partir  
10 del ácido dodecilibencenosulfónico (un grado técnico de al-  
coholato lineal que puede adquirirse de Pfaltz & Bauer) y  
el grupo dodecilo estaba en su mayoría en la posición para.  
La mezcla de reacción se agitó durante una hora a 0°C y lue-  
go se dejó en agitación a la temperatura ambiente durante  
15 una noche. Se calentó después a 70°C y se vertió en 600 ml  
de mezcla agua-hielo. La mezcla acuosa se extrajo con  
Skelly C y el extracto resultante se lavó cuatro veces con  
NaHCO<sub>3</sub> al 5% en peso en metanol-agua al 40%. Se secó luego  
sobre sulfato de sodio, se filtró, se calentó a ebullición  
20 y se añadieron 10 g de carbón vegetal decolorante. La solu-  
ción de producto se filtró a través de celite y se evaporó  
para dar un aceite amarillo claro (32,3 g) a vacío. El pro-  
ducto, 8-(dodecilibencenosulfonamido)quinolina tenía la es-  
tructura que se ha definido en el Ejemplo I-A anterior y  
25 en la cual el grupo dodecilo era como en el dodecilibenceno  
de partida.

EJEMPLO I-C

Se repitió esencialmente el Ejemplo I-B excepto  
que el dodecilibenceno de partida era Chevron Alkylate 21  
30 (que puede adquirirse de Standard Oil of California, y que

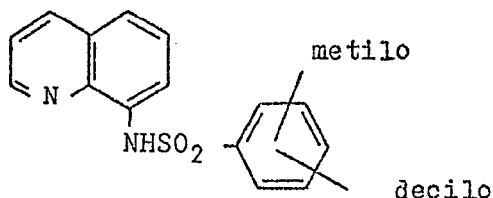
1 es un alcoholbenceno sintético en el que la cadena lateral  
es ramificada (alcoholato duro) y contiene un promedio de  
12 átomos de carbono) y el cloruro de sulfonilo resultante  
y la 8-(dodecibencenosulfonamido)quinolina eran mezclas  
5 isómeras en las que el grupo dodecilo era como en el dode-  
cibenceno de partida (en este ejemplo y en los sucesivos,  
los grupos alcoholo situados en el anillo se encuentran en  
las mismas posiciones que en los alcoholbencenos o los clo-  
10 ruros de alcoholbencenosulfonilo de partida, y las sulfona-  
midoquinolinas serán así normalmente una mezcla de isóme-  
ros).

#### EJEMPLO II

En un matraz de fondo redondo de cinco litros pro-  
visto de un agitador de aire, termómetro, embudo de adición  
15 y baño de mezcla agua-hielo, se cargaron 365,7 g (2,54 mo-  
les) de 8-aminoquinolina y 2 litros de piridina. Se añadie-  
ron luego 838 g (2,54 moles) de cloruro de decilmetilbence-  
nosulfonilo, lo bastante lentamente para mantener la tempe-  
ratura entre 9 y 13°C (el tiempo de adición fue 45 minutos).  
20 El cloruro de sulfonilo fue el preparado en la Operación A  
de la Tabla 1 a partir del decilmetilbenceno de la Opera-  
ción B de la Tabla 3. Después que la adición del cloruro  
de sulfonilo se hubo completado, la mezcla de reacción se  
25 calentó a la temperatura ambiente y se dejó en agitación  
durante tres horas. Se calentó después a 85°C y se mantuvo  
a 80°C durante 45 minutos, después de lo cual se añadió un  
litro de agua. La temperatura se llevó de nuevo a 80°C y  
la mezcla resultante de la adición de agua a la mezcla de  
reacción anterior se mantuvo a dicha temperatura durante  
30 treinta minutos. Se transfirió la mezcla a un embudo de se-

1 paración de seis litros y se añadieron dos litros de Skelly  
 C y un litro de agua. Después de dejar en reposo durante  
 una noche, se separaron las fases y se añadieron dos litros  
 de agua a la fase acuosa, la cual se extrajo luego con Ske-  
 5 lly C y se separó el extracto de Skelly C. Las fases orgá-  
 nicas se reunieron y se lavaron como sigue: 3 veces con  
 $\text{NaHCO}_3$  al 4% en MeOH-agua al 25%, 3 veces con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  acuoso  
 de concentración 25 g/l, 2 veces más con la solución de  
 $\text{NaHCO}_3$ , 2 veces más con la solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , y finalmente  
 10 1 vez con salmuera. La solución de producto se secó sobre  
 sulfato de sodio y el Skelly C empleado como disolvente se  
 eliminó por evaporación dando 1066,9 g de un aceite de co-  
 lor pardo claro que era 8-(decilmetilbencenosulfonamido)qui-  
 nolina (de pureza mayor del 90%) que tenía la estructura

15

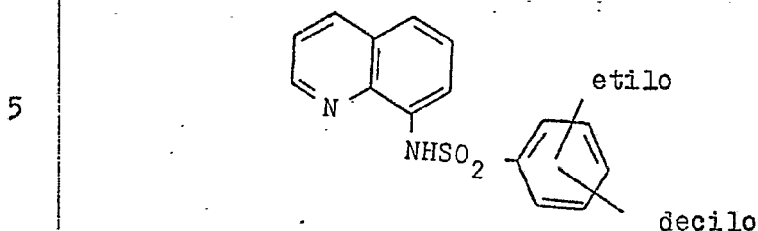


20

### EJEMPLO III

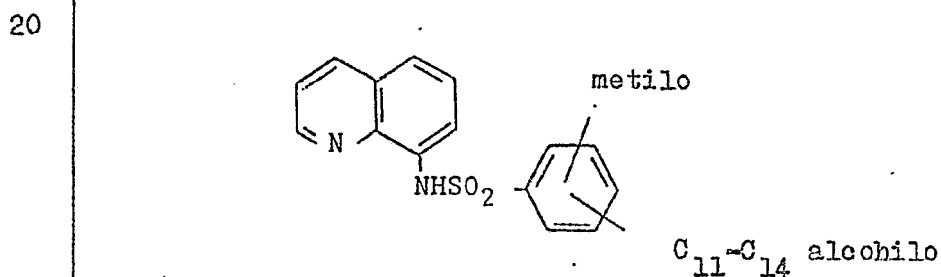
Se repitió esencialmente el ejemplo II, excepto  
 que se utilizaron 196 ml de piridina, 36,0 g (0,25 moles)  
 25 de 8-aminoquinolina y 86,5 g (0,25 moles) de cloruro de  
 deciletilbencenosulfonilo. Dicho cloruro de sulfonilo era  
 el preparado en la Operación A de la Tabla 1, que a su vez  
 se había preparado a partir del deciletilbenceno que se pre-  
 paró en la Operación A de la Tabla 3. Se obtuvieron 94 g  
 30 de un aceite oscuro. El producto era 8-(deciletilbenceno-

1 sulfonamido)quinolina, que tenía la estructura



#### EJEMPLO IV

10 Se repitió esencialmente el ejemplo II, excepto que se utilizaron 120 ml de piridina, 23,0 g (0,16 moles) de 8-aminoquinolina y 56 g (aproximadamente 0,16 moles) de cloruro de dialcoholbencenosulfonilo. Dicho cloruro de sulfonilo era el designado como cloruro de C<sub>11</sub>-C<sub>14</sub> alcohol  
15 metilbencenosulfonilo en la Tabla 1, que a su vez se preparó a partir del C<sub>11</sub>-C<sub>14</sub> alcoholmetilbenceno de la Tabla 3. El producto era un aceite oscuro con un rendimiento de 83%. Tenía la estructura siguiente



25

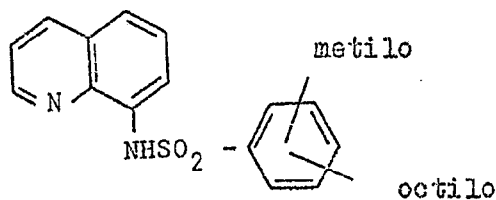
#### EJEMPLO V

30 Se añadió lentamente octiltolueno (50 g - 0,245 moles) preparado como en la Tabla 3, a 5-10°C y con agitación durante una media hora (reacción algo exotérmica) a 81 g (0,69 moles) de ácido clorosulfónico en un matraz de

1 fondo redondo de 250 ml provisto de agitador de aire, ter-  
mómetro, embudo de adición, refrigerante de reflujo, lava-  
5 dor y baño de hielo. La mezcla de reacción se dejó en agi-  
tación durante tres horas a 25-30°C y luego se dejó en re-  
poso durante una noche. Se vertió sobre 900 g de hielo, se  
añadieron 500 ml de éter dietílico y se agitó la mezcla has-  
ta que se fundió el hielo. La fase orgánica resultante se  
lavó con agua, con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  acuoso al 30%, de nuevo con agua,  
se secó sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y se evaporó el disolvente. Se obtu-  
10 vieron treinta y nueve g de cloruro de octilmetilbencenosul-  
fonilo.

A 14,4 g (0,10 moles) de 8-aminoquinolina mezcla-  
dos con 14,4 g (0,15 moles) de trietilamina y 25 ml de ben-  
ceno se añadieron 20,4 g (0,067 moles) del cloruro de oc-  
15 tilmetilbencenosulfonilo preparado como anteriormente, a  
14-18°C. La mezcla de reacción se agitó durante dos horas  
a la temperatura ambiente y luego se calentó a 80°C duran-  
te una hora. Se reunieron doscientos cincuenta ml de agua  
y 250 ml de Skelly C con la mezcla de reacción, y se dejó  
20 que se separasen las fases durante una noche. La fase orgá-  
nica se lavó como en el Ejemplo II anterior, se secó sobre  
 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y se expulsó el disolvente por destilación de arras-  
tre dando 26,7 g de un aceite oscuro que era 8-(octilmetil-  
bencenosulfonamido)quinolina que tenía la estructura:

25



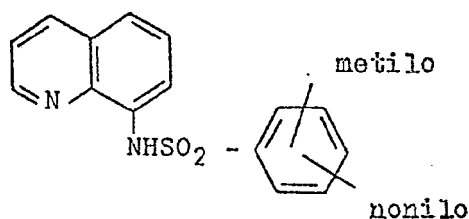
30

1

EJEMPLO VI

Se repitió esencialmente el ejemplo II utilizando 23,04 g (0,16 moles) de 8-aminoquinolina, 100 ml de piridina y 49,5 g (0,16 moles) de cloruro de nonilmetilbencenosulfonilo preparado como en la Tabla 1. Dicho cloruro de nonilmetilbencenosulfonilo se preparó a su vez a partir de un noniltolueno que tenía un grupo nonilo ramificado derivado de tripropileno (que puede adquirirse de Sunoco). Se obtuvieron 55,1 g de un aceite oscuro que era 8-(nonilmetilbencenosulfonamido)quinolina, que tenía la estructura:

10

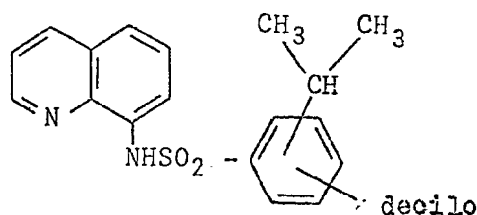


15

EJEMPLO VII

Se repitió esencialmente el ejemplo II utilizando 20 g (0,139 moles) de 8-aminoquinolina, 120 ml de piridina y 50 g (0,139 moles) de cloruro de decilisopropilbencenosulfonilo (denominado también cloruro de decilcumenosulfonilo) preparado como en la Tabla 1. El cloruro de sulfonilo se preparó a su vez a partir de decilcumeno preparado como en la Tabla 3. Se obtuvieron 50 g de un aceite oscuro viscoso que era 8-(decilisopropilbencenosulfonamido)quinolina que tenía la estructura:

25



30

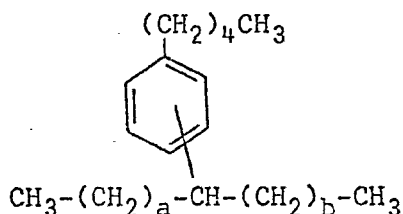
1

EJEMPLO VIII

Se preparó cloruro de diamilbencenosulfonilo como en la Tabla 2 anterior a partir de diamilbenceno. El último material de partida se preparó de la manera siguiente. A una suspensión de 175,2 g (1,29 moles) de  $AlCl_3$  en 660 ml de tetracloruro de carbono se añadieron 155,8 g (1,29 moles) de cloruro del ácido valérico lentamente a fin de no llevar la temperatura de la mezcla de reacción enfriada en el baño de agua-sal-hielo por encima de  $5^{\circ}C$  (el tiempo de adición fue de 20 minutos). Una vez que se hubo completado esta adición, la mezcla se enfrió a  $0^{\circ}C$  y se comenzó la adición de 159,2 g (1,07 moles) de sec-amilbenceno (que puede adquirirse de Phillips Petroleum) (la adición se realizó a  $0-2^{\circ}C$  en el transcurso de un período de 3,5 horas). Se dejó que la mezcla de reacción se calentase a  $10^{\circ}C$  durante un período de una hora, y se vertió después sobre una mezcla HCl-hielo, agitando durante una noche. Se dejó que se separasen las fases, se extrajo la fase acuosa con tetracloruro de carbono y se desechó después la fase acuosa. Las fases orgánicas resultantes se reunieron y se lavaron como sigue: 2 veces con HCl acuoso al 7% peso/volumen, 2 veces con  $Na_2CO_3$  acuoso al 10% en peso, 1 vez con agua y 2 veces con salmuera. El producto se secó sobre  $Na_2SO_4$ , se liberó de disolvente por destilación de arrastre y se destiló para dar fracciones que eran en su mayoría p-sec-amil-valerofenona (estaba presente algo de isómero orto). Este producto (104,8 g) se mezcló con 86,3 g de KOH, 61 ml de  $NH_2NH_2 \cdot H_2O$  de 98-100% de concentración y 500 ml de dietilenglicol, y se calentó a reflujo. Se mantuvo a reflujo durante una noche y se calentó después des-

30

1 de 140°C (temperatura del recipiente de reacción) a 155°C  
 recogiendo el agua que destilaba de la mezcla de reacción  
 con un refrigerante de separación. La mezcla de reacción  
 se calentó a 195°C durante una hora con algo de reflujo, se  
 5 recogieron un total de 50 ml de destilado, y posteriormente  
 se enfrió y se vertió en 500 ml de agua y 250 ml de Skelly-  
 solve B (que puede adquirirse de la Skelly Oil Co. y está  
 constituido en su mayoría por n-hexano, de intervalo de  
 ebullición 60-71°C). Se separaron las fases, se lavó 2 ve-  
 10 ces la fase orgánica con HCl acuoso al 10%, se secó sobre  
 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  se filtró y se evaporó para dar un aceite. Se obtu-  
 vieron 83,1 g de un producto que se destiló a vacío para  
 dar una fracción de 49,8 g (temperatura del matraz 125-  
 -145°C; temperatura en cabeza 105-110°C) que era diamilben-  
 15 ceno que tenía la estructura:



20

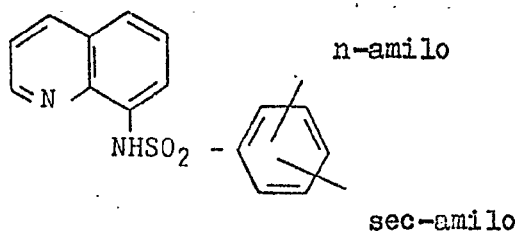
donde  $a + b$  es igual a 2.

El cloruro de diamilbencenosulfonilo (25,5 g -  
 0,081 moles), preparado como arriba, 8-aminoquinolina  
 25 (12,24 g - 0,085 moles), y 75 ml de piridina se hicieron  
 reaccionar exactamente de la misma manera que se ha indi-  
 cado en el Ejemplo II para obtener 33,5 g de 8-(diamilben-  
 cenosulfonamido)quinolina que tenía la estructura:

30

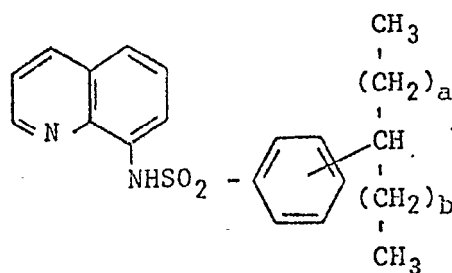
1

5

EJEMPLO IX

Se repitió esencialmente el ejemplo II utilizando 28,8 g (0,2 moles) de 8-aminoquinolina, 150 ml de piridina y 49,35 g (0,2 moles) de cloruro de 4-sec-amilbencenosulfonilo. Se obtuvieron 50 g de un aceite espeso que era 8-(sec-amilbencenosulfonamido)quinolina que tenía la estructura

15



20

donde  $a + b$  es igual a 2.

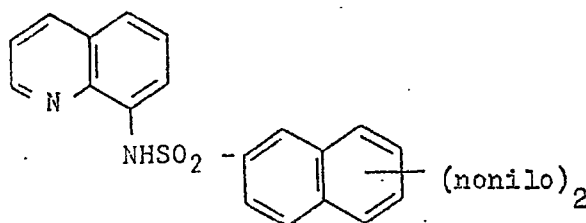
EJEMPLO X

Se disolvió cloruro de dinonilnaftalensulfonilo (125 g - 0,26 moles) preparado como se ha descrito anteriormente en esta memoria, en 150 ml de tolueno y se añadió con agitación a una solución de 37 g (0,26 moles) de 8-aminoquinolina en 100 ml de piridina mientras que la temperatura se mantenía entre 10 y 20°C (la reacción era algo exotérmica). La mezcla de reacción se dejó en agitación durante una noche a la temperatura ambiente. Se calentó luego a 80°C du-

30

1 rante 30 minutos, después de lo cual se añadieron 25 ml de  
 NH<sub>3</sub> conc. y se continuó la agitación a 80°C durante 20 mi-  
 nutos. La mezcla de reacción se vertió en 500 ml de Skelly  
 C y 300 ml de agua, se separaron las fases y la fase orgá-  
 5 nica se lavó con NaHCO<sub>3</sub> al 5% en peso (en MeOH al 40% en  
 agua) hasta que se obtuvo una separación satisfactoria de  
 las fases. Se lavó también con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de concentración 25.  
 g/l hasta que se consiguió una buena separación de fases.  
 Después de estos lavados, la mezcla de reacción se calentó  
 10 a ebullición, se trató con cinco g de carbón vegetal deco-  
 lorante, se secó sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se filtró y se evaporó a se-  
 quedad a vacío para dar 152,2 g de un aceite negro. El pro-  
 ducto era 8-(dinonilnaftalensulfonamido)quinolina, de la  
 estructura

15

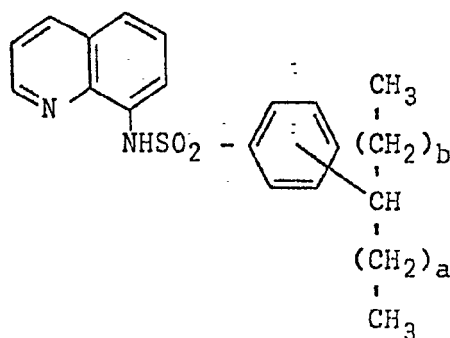


20 donde los grupos nonilo son como en el dinonilnaftaleno de  
 partida.

#### EJEMPLO XI

Se repitió esencialmente el ejemplo II utilizan-  
 do 46,4 g (0,32 moles) de 8-aminoquinolina, 180 ml de piri-  
 25 dina y 82,35 g (0,3 moles) de cloruro de heptilbencenosul-  
 fonilo. El último reactivo se preparó como en la Tabla I a  
 partir del heptilbenceno de la Tabla 3. Se obtuvieron 112,6  
 g (97,35% de rendimiento) de 8-(heptilbencenosulfonamido)  
 quinolina de la estructura

30



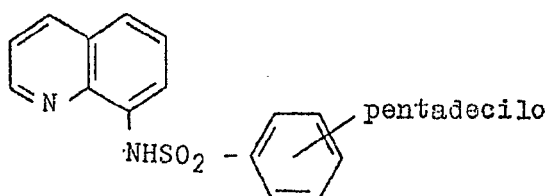
donde  $a + b$  es igual a 4.

10

EJEMPLO XII

Se repitió esencialmente el ejemplo II utilizando 28,8 g (0,2 moles) de 8-aminoquinolina, 50 ml de piridina y 74,9 g (0,2 moles) de cloruro de pentadecilbencenosulfonilo (véase la Tabla 4 para la preparación del cloruro de sulfonilo). Se obtuvieron 79,1 g de 8-(pentadecilbencenosulfonamido)quinolina que tenía la estructura

15

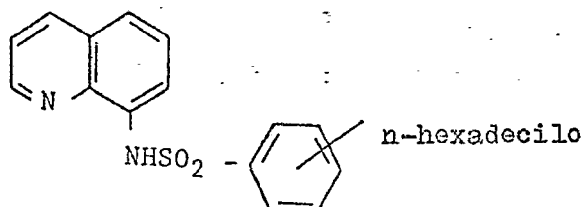
EJEMPLO XIII

Se repitió esencialmente el ejemplo II utilizando 36 g (0,25 moles) de 8-aminoquinolina, 100 ml de piridina y 100 g (0,25 moles) de cloruro de p-n-hexadecilbencenosulfonilo (véase la Tabla 2 anterior). Se obtuvieron 24,6 g (aproximadamente 2/3 de la mezcla de reacción se perdieron como consecuencia de salirse una llave de un embudo de separación) de un aceite amarillo que cristalizó. El producto era 8-(p-n-hexadecilbencenosulfonamido)quinolina, que

25

30

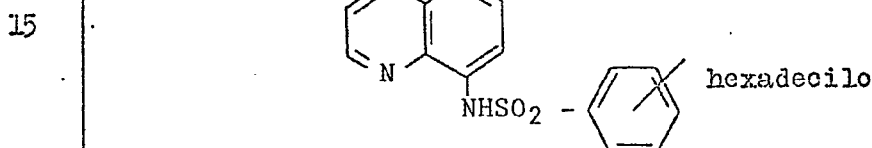
1 tenía la estructura:



EJEMPLO XIV

Se repitió esencialmente el ejemplo XIII utilizando 22,68 g (0,157 moles) de 8-aminoquinolina, 75 ml de piridina y 63 g (0,157 moles) de cloruro de hexadecilbencenosulfonilo preparado como en la Tabla 3 a partir del hexadecilbenceno de la Tabla 3. Se obtuvieron 49,25 g (62% de rendimiento) de un aceite de color dorado que era 8-(hexadecilbencenosulfonamido)quinolina, de la estructura

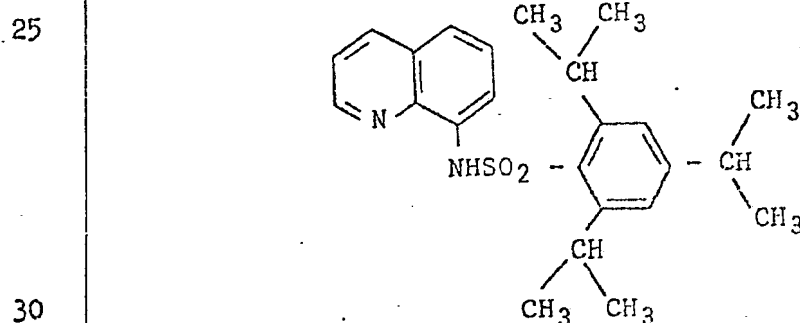
10



EJEMPLO XV

Se repitió esencialmente el ejemplo II utilizando 28,8 g (0,2 moles) de 8-aminoquinolina, 75 ml de piridina y 60,4 g (0,2 moles) de cloruro de 2,4,6-triisopropilbencenosulfonilo. Se obtuvieron 71,4 g de un sólido blanco de color púrpúreo que era 8-(2,4,6-triisopropilbencenosulfonamido)quinolina, de la estructura

20



1

EJEMPLO XVIParte A - Preparación de 2-metil-8-aminoquinolina

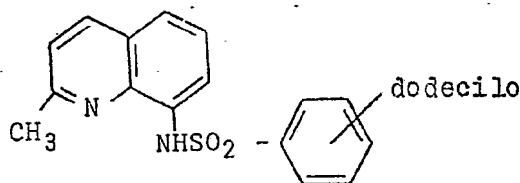
5 A una solución enfriada de 560 g de metabisulfito de sodio en 1 litro de agua se añadieron 290 ml de hidróxi-  
do de amonio. Esta mezcla se puso en un reactor a presión  
de acero inoxidable de dos litros y se añadieron luego 200  
g de 8-hidroxiquinolina, dejando la mezcla en reposo duran-  
te una noche. Se cerró herméticamente el reactor y se calen-  
tó a 150°C. La mezcla de reacción se agitó después a 150°C  
10 durante siete horas, durante cuyo transcurso la presión se  
elevó a 3,52 kg/cm<sup>2</sup> manom. Se dejó que la mezcla de reac-  
ción se enfriase durante una noche con agitación, y luego  
se calentó el reactor a 80°C. Después de alcanzar esta tem-  
peratura, se vació el reactor y se lavó con un litro de  
15 benceno a 70-80°C. La solución bencénica se añadió a la  
mezcla de reacción. La mezcla se filtró y se separaron las  
fases. La fase orgánica se lavó con NaOH acuoso diluido, y  
a continuación con salmuera, se secó sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y se li-  
beró de disolvente por destilación de arrastre para dar  
20 84 g de producto bruto. Este se destiló a vacío para dar  
50 g de un sólido amarillo que era 2-metil-8-aminoquinoli-  
na (denominada también 8-aminoquinolina).

Parte B - Preparación de 8-(dodecibencenosulfonamido)-2-  
-metilquinolina

25 Se repitió esencialmente el ejemplo II utilizando  
79,8 g (0,505 moles) de 2-metil-8-aminoquinolina preparada  
como en la Parte A de este Ejemplo, 100 ml de piridina en  
combinación con 200 ml de tolueno y 173,7 g (0,505 moles)  
de cloruro de dodecibencenosulfonilo, preparado como en la  
30 Tabla 4 anterior. El producto era 8-(dodecibencenosulfona-

1 mido)-2-metilquinolina, que tenía la estructura

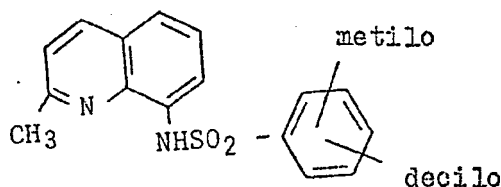
5



EJEMPLO XVII

Se repitió esencialmente el ejemplo XVI, Parte B, utilizando 25 g (0,158 moles) de 2-metil-8-aminoquinolina, 125 ml de piridina y 52,3 g (0,158 moles) de cloruro de decilmetilbencenosulfonilo preparado como en la Operación B de la Tabla 1. Se obtuvieron 63,7 g de 8-(decilmetilbencenosulfonamido)-2-metilquinolina que tenía la estructura

15



20

EJEMPLO XVIII

Parte A - Preparación de 8-amino-6-metilquinolina

Treinta g de 8-nitro-6-metilquinolina (preparada por el procedimiento de F. Richter y G.F. Smith, JACS, 66, 396 (1944)) se disolvieron en 30 ml de acetato de etilo, 50 ml de etanol absoluto y 50 ml de éter etílico. Se dividió esto en dos partes y se añadieron a cada porción 0,4 g de PtO<sub>2</sub>. Se hidrogenaron ambas en un aparato de sacudidas Parr. Se reunieron las partidas 1 y 2 y se destilaron a temperaturas del matraz de reacción de 110-190°C (0,45 mm de Hg). Se obtuvieron 20,7 g de 8-amino-6-metilquinolina

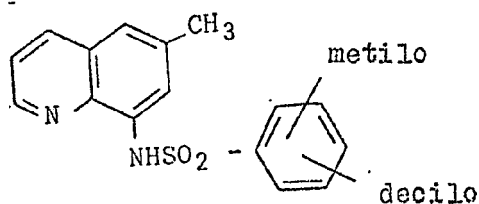
30

1 de alta pureza.

Parte B - Preparación de 8-(decilmetilbencenosulfonamido)-  
-6-metilquinolina

5 Se repitió esencialmente el ejemplo II utilizando  
do 19,4 g (0,123 moles) de 8-amino-6-metilquinolina prepa-  
rada como en la Parte A de este Ejemplo, 100 ml de piridi-  
na y 41,3 g (0,125 moles) de cloruro de decilmetilbenceno-  
sulfonilo preparado como en la Operación A de la Tabla 1  
anterior. Se obtuvieron 51,4 g de un aceite de color claro  
10 que era 8-(decilmetilbencenosulfonamido)-6-metilquinolina  
de la estructura

15

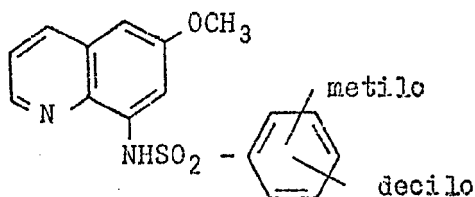


EJEMPLO XIX

20

Se repitió esencialmente el ejemplo XVIII, Parte  
B, utilizando 25 g (0,14 moles) de 8-amino-6-metoxiquinoli-  
na (que puede adquirirse de Aldrich Chemical), 100 ml de  
piridina y 47,3 g (0,14 moles) del cloruro de decilmetil-  
bencenosulfonilo. Se obtuvieron 58,6 g de un aceite oscuro  
25 que era 8-(decilmetilbencenosulfonamido)-6-metoxiquinolina  
que tenía la estructura

30



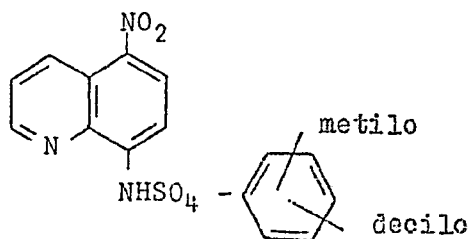
1

EJEMPLO XXParte A - Preparación de 8-amino-5-nitroquinolina

En un matraz de fondo redondo de cinco litros provisto de agitador de aire, refrigerante, embudo de adición, termómetro y baño de agua caliente se introdujeron 40 g (0,23 moles) de 5-nitroquinolina y 100 g (1,44 moles) de clorhidrato de hidroxilamina. Se añadieron luego 1950 ml de etanol al 95% y se disolvieron los sólidos, después de lo cual se añadieron 200 g de KOH en 1200 ml de MeOH en el transcurso de un período de 50 minutos a 54-57°C. La mezcla se mantuvo en agitación a 55°C durante una hora adicional y se vertió luego en diez litros de agua, se dejó enfriar y se filtró. Se separó por cristalización en etanol al 95% un sólido de color naranja. Tal producto era 8-amino-5-nitroquinolina.

Parte B - Preparación de 8-(decilmetilbencenosulfonamido)-5-nitroquinolina

Se repitió esencialmente el ejemplo II utilizando 18,9 g (0,1 mol) de 8-amino-5-nitroquinolina, 60 ml de piridina y 36 g (0,1 mol) de cloruro de decilmetilbencenosulfonilo preparado como en la Operación A de la Tabla 1 anterior. Adicionalmente, la mezcla de reacción se calentó a 80-85°C durante 22-24 horas en contraste con el período de calentamiento más corto del Ejemplo II. Se obtuvieron 13 g de un aceite oscuro que era 8-(decilmetilbencenosulfonamido)-5-nitroquinolina de la fórmula



30

1

EJEMPLO XXIParte A - Preparación de 8-amino-5,7-dicloroquinolina

Se hizo borbotear cloro gaseoso a través de una solución de 10 g de 8-aminoquinolina en 50 ml de ácido acético glacial mientras que la temperatura se mantuvo a 40-50°C por enfriamiento. Se interrumpió el flujo de cloro cuando cesó el efecto exotérmico (se añadió un total de 16,5 g de Cl<sub>2</sub>). El precipitado rojo se filtró para separarlo de la mezcla de reacción y se empastó con 100 ml de NaOH acuoso al 2% en peso y 300 ml de éter etílico. Se filtró esta mezcla y se separaron las fases. La fase etérea se lavó con salmuera, se secó sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se filtró y se evaporó a sequedad para dar 5,6 g de producto bruto que se recrystalizó después en una mezcla de éter y Skelly C. Se obtuvieron 5,1 g de agujas de color canela a pardusco (punto de fusión 121-123°C) que estaban constituidas por 8-amino-5,7-dicloroquinolina.

5

10

15

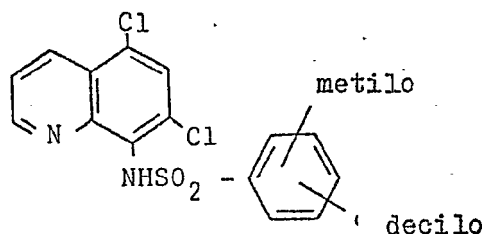
20

25

30

Parte B - Preparación de 8-(decilmetilbencenosulfonamido)-5,7-dicloroquinolina

Se repitió esencialmente el ejemplo XX, Parte B, utilizando 7,2 g (0,034 moles) de 8-amino-5,7-dicloroquinolina preparada como en la Parte A de este Ejemplo, 25 ml de piridina y 11,9 g (0,036 moles) de cloruro de decilmetilbencenosulfonilo preparado como en la Operación B de la Tabla 1 anterior. Se obtuvieron 12,2 g de un aceite rojizo que era 8-(decilmetilbencenosulfonamido)-5,7-dicloroquinolina que tenía la estructura

EJEMPLO XXIIParte A - Preparación de cloruro de p-dodecilfenilmetano-sulfonilo

10 Una mezcla de 147 g (0,5 moles) de cloruro de dodecilbencilo (que puede adquirirse como Conoco DECl de Continental Oil Co., siendo el grupo dodecilo un grupo alcohilato duro de cadena ramificada), 79 g (0,5 moles) de tiosulfato de sodio anhidro, 250 ml de metanol, y 250 ml de agua destilada se calentó a reflujo durante 3 horas mientras que se agitaba. Se separaron por destilación las materias volátiles (aproximadamente 75 ml) bajo el vacío proporcionado por la trompa de agua, hasta que se produjo una espuma excesiva. La mezcla de reacción se transfirió a un matraz de dos litros provisto de un refrigerante con hielo seco, termómetro, agitador mecánico y tubo de dispersión de gas. Se enfrió el matraz a 0°C en un baño de hielo y se añadieron luego 250 ml de ácido acético glacial y 500 g de hielo. Se borboteó cloro gaseoso a través del contenido del matraz a un caudal mínimo para mantener una cantidad mínima de Cl<sub>2</sub> como reflujo al matraz. La temperatura se mantuvo a 10°C o por debajo de este valor (se borboteó Cl<sub>2</sub> a través de la mezcla durante una hora). Se añadieron luego 500 ml de Skelly C, se agitó la mezcla de reacción y se separaron las fases. La fase orgánica se lavó con 500 ml de NaHSO<sub>3</sub> acuoso al 5,0% en peso, y a continuación con salmuera, se

15

20

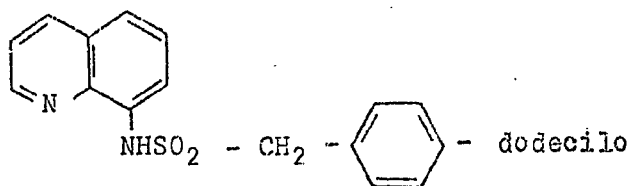
25

30

1 secó sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y se evaporó para dar un aceite de color dorado. Este producto se purificó parcialmente por destilación molecular para dar cloruro de p-dodecilfenilmetanosulfonilo (pureza aproximada del 50%).

5 Parte B - Preparación de 8-(dodecilfenilmetanosulfonamido) quinolina

El cloruro de sulfonilo bruto preparado en la Parte A de este Ejemplo se añadió directamente a una solución en agitación de 8-aminoquinolina (0,064 moles) y trietilamina (0,07 moles) en 25 ml de 1,1,2-tricloroetano a 5-10°C. La temperatura se mantuvo a 5-10°C durante la adición y luego se dejó calentar a la temperatura ambiente. Después de agitar durante 2 horas a la temperatura ambiente, la mezcla de reacción se calentó a 60°C. Se vertió la mezcla de reacción en 200 ml de agua y 300 ml de Skelly C. Después de agitar, se separaron las fases. La fase orgánica se lavó tres veces con 100 ml de  $\text{NaHCO}_3$  al 5% en peso en  $\text{MeOH-H}_2\text{O}$  al 30%, tres veces con 100 ml de ácido sulfúrico de concentración 25 g/l, con repetición de los lavados con bicarbonato, y lavado final con salmuera. La fase orgánica se secó sobre sulfato de sodio y se evaporó a sequedad bajo vacío. El aceite rojizo (50,4 g; aproximadamente 30-50% de sulfonamida por análisis IR) se purificó ulteriormente por destilación molecular seguida por cromatografía en columna sobre gel de sílice para dar un aceite viscoso (8,2 g, aproximadamente 75% de sulfonamida). El compuesto tenía la estructura

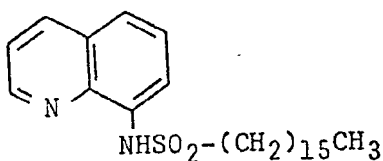


1

EJEMPLO XXIII

Se repitió esencialmente el ejemplo II utilizando 22,1 g (0,154 moles) de 8-aminoquinolina, 75 ml de piridina y 50 g (0,154 moles) de cloruro de n-hexadecanosulfonilo. Se obtuvieron 60,7 g de 8-(n-hexadecanosulfonamido)quinolina que tenía la fórmula

5



10

EJEMPLO XXIVParte A - Preparación de cloruro de 2-etilhexano-1-sulfonilo

Una mezcla de 57,9 g (0,3 moles) de 2-etilhexilo-1-bromuro, 22,8 g (0,3 moles) de tiourea y 75 ml de etanol absoluto se dejó en agitación a reflujo durante aproximadamente 20 horas. Después de enfriar durante una noche, se evaporó el etanol a vacío para dar un sólido blanco céreo. Se disolvió éste en 250 ml de agua a 80°C y se añadió NaOH acuoso al 40% hasta que no se formó más turbidez blanca en la fase acuosa. El producto aceitoso se separó y se disolvió en 75 ml de ácido acético y 25 ml de agua. Se enfrió éste a 0°C y se borboteó Cl<sub>2</sub> a su través hasta que la reacción de oxidación fue completa (el consumo total de Cl<sub>2</sub> fue 80,2 g). El aceite incoloro resultante era cloruro de 2-etilhexano-1-sulfonilo.

15

20

25

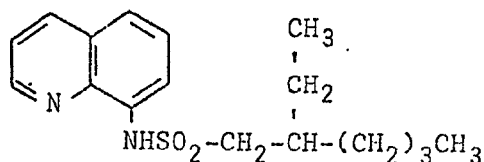
Parte B - Preparación de 8-(2-etilhexanosulfonamido)quinolina

30

Se repitió esencialmente el ejemplo II utilizando 43,2 g (0,3 moles) de 8-aminoquinolina, 200 ml de piridina

1 y la cantidad total de cloruro de sulfonilo preparada en la Parte A de este Ejemplo. Se obtuvieron 40,2 g de un producto que era 8-(2-etilhexanosulfonamido)quinolina que tenía la estructura

5



10

#### EJEMPLO XXV

##### Parte A - Preparación de Bromuro de Isodecilo

Ciento noventa y seis g (0,72 moles) de  $\text{PBr}_3$  se añadieron lentamente con agitación a 316 g (2,0 moles) de isodecanol (que puede adquirirse de Union Carbide y es una mezcla de alcoholes isómeros que contienen 10 átomos de carbono) mientras que se mantenía la temperatura por debajo de  $0^\circ\text{C}$ . Después que se hubo completado la adición del  $\text{PBr}_3$ , se dejó que la mezcla de reacción se calentase a la temperatura ambiente mientras que se continuaba la agitación. Se dejó en reposo la mezcla de reacción durante una noche después de conectar un tubo desecador al equipo de reacción. El producto bruto se destiló a  $60\text{-}65^\circ\text{C}$  (0,45 mm de Hg), se lavó dos veces con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  frío (densidad = 1,84), dos veces con  $\text{MeOH-NH}_3$  al 50% y una vez con salmuera, y se secó sobre  $\text{CaCl}_2$ . Se destiló después el producto de nuevo para dar 244,1 g de una fracción (temperatura del matraz.  $70^\circ\text{C}$ , presión 0,45 mm Hg, y temperatura en cabeza  $48^\circ\text{C}$ ) de bromuro de isodecilo.

30

##### Parte B - Preparación de cloruro de isodecanosulfonilo

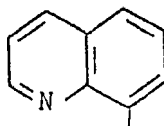
1 Una mezcla de 110 g (0,5 moles) de bromuro de  
isodecilo preparado como en la Parte A de este Ejemplo, 38  
g (0,5 moles) de tiourea y 250 ml de etanol al 95% se calen-  
5 to a reflujo. Se continuó el reflujo durante 8 horas y lue-  
go la mezcla de reacción se enfrió y se dejó en agitación  
por espacio de un fin de semana. Aproximadamente 125 ml de  
etanol se separaron por destilación de arrastre de ligeros  
y se añadió una solución de 30 g de NaOH en 200 ml de agua.  
La mezcla de reacción se calentó de nuevo a reflujo con  
10 agitación (3 horas), después de lo cual se vertió aquélla  
en 300 ml de agua y se extrajo con 200 ml de éter dietíli-  
co. El extracto etéreo se secó sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , se filtró y  
se evaporó para dar un aceite de color ligeramente rosado.  
Este aceite se disolvió en 250 ml de ácido acético glacial,  
15 se añadieron 50 ml de agua, se enfrió la mezcla a 0°C y se  
comenzó un período de borboteo con  $\text{Cl}_2$  gaseoso. La adición  
de cloro fue muy lenta para evitar un desprendimiento ex-  
cesivo de calor (la temperatura se controló a aproximada-  
mente 0°C). Se añadió cloro hasta que se mantuvo una atmós-  
20 fera de reflujo de  $\text{Cl}_2$  durante una hora (la adición total  
de  $\text{Cl}_2$  fue 137 g). Se separó el exceso de  $\text{Cl}_2$  por borboteo  
de  $\text{N}_2$  en solución de  $\text{NaHSO}_3$ . La mezcla de reacción se ver-  
tió en 500 ml de agua y se extrajo luego con hexano. El ex-  
tracto de hexano se lavó dos veces con  $\text{NaHSO}_3$  acuoso al 5%  
25 en peso y una vez con salmuera, se secó sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , se  
filtró y se evaporó a vacío para dar un aceite blanco. Se  
obtuvieron 107 g de cloruro de isodecanosulfonilo.

Parte C - Preparación de 8-(isodecanosulfonamido)quinolina

30 Se repitió esencialmente el Ejemplo II utilizando  
43,2 g (0,3 moles) de 8-aminoquinolina, 200 ml de piridina

1 y 72 g (0,3 moles) de cloruro de isodecanosulfonilo prepara-  
 rado como en la Parte B de este Ejemplo. Se obtuvieron 92,0  
 g de 8-(isodecanosulfonamido)quinolina que tenía la estruc-  
 tura

5

NHSO<sub>2</sub> - isodecilo

donde el grupo isodecilo se caracterizó por análisis RMN  
 10 como sigue: CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>) donde el grupo C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> es una mez-  
 cla de grupos alcohilo de cadena ramificada.

#### EJEMPLO XXVI

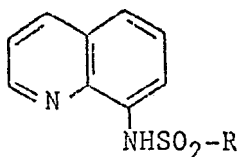
##### Parte A - Preparación de cloruro de alquenoilo C<sub>14</sub>-C<sub>16</sub>-sul- fonilo

15 Una mezcla de 84,3 g (0,405 moles) de PCl<sub>5</sub> y 96,7  
 g (0,324 moles) de un alquenoilo C<sub>14</sub>-C<sub>16</sub>-sulfonato de sodio  
 (Bio Terge<sup>R</sup> AS-90F, que puede adquirirse de Stephan Chemi-  
 cal Co.) se puso en un matraz de fondo redondo con tres bo-  
 cas, de 500 ml de capacidad, provisto de refrigerante y agi-  
 20 tador mecánico. La mezcla se calentó sobre un cono de vapor  
 durante 2 horas, con agitación. La reacción inicial fue muy  
 enérgica y exotérmica. La adición de 50 ml de Skelly C fue  
 seguida por destilación bajo el vacío proporcionado por la  
 trompa de agua sobre el cono de vapor. El residuo se disol-  
 25 vió en 300 ml de Skelly C y la solución resultante se fil-  
 tró. La solución se evaporó a vacío para dar un aceite  
 (62,5 g) que se utilizó en la Parte B de este Ejemplo.

##### Parte B - Preparación de 8-(alquenoilo C<sub>14</sub>-C<sub>16</sub>-sulfonamido) quinolina

30 El cloruro de sulfonilo preparado en la Parte A

1 se añadió lentamente a una solución en agitación de 30,6  
g (0,212 moles) de 8-aminoquinolina en 100 ml de piridina  
a una temperatura de 10-20°C. La mezcla de reacción se de-  
jó en agitación durante una noche a la temperatura ambien-  
5 te. Se calentó después a 80°C, se añadieron 200 ml de agua,  
y al cabo de 30 minutos se añadieron 25 ml de amoníaco acuoso  
al 28%. La mezcla se vertió en 300 ml de agua y 500 ml  
de Skelly C. Se separaron las fases y la fase orgánica se  
lavó con bicarbonato de sodio metanólico y luego con ácido  
10 sulfúrico de concentración 25 g/l. El lavado ácido produjo  
una emulsión, dejándose que se rompiera la misma por espacio  
de un fin de semana. La fase orgánica se lavó con bicar-  
bonato de sodio metanólico hasta que se obtuvo una separa-  
ción de fases satisfactoria. Se secó después la fase orgá-  
15 nica sobre sulfato de sodio anhidro, se filtró, se trató  
con 5 g de norite, se filtró y se evaporó para dar un aceite.  
Se hizo pasar el aceite a través de una columna cargada  
con 100 g de gel de sílice, con 1 litro de Skelly C. El  
Skelly C se evaporó a vacío para dar 41,8 g de un aceite.  
20 El aceite se purificó ulteriormente por destilación molecu-  
lar. Algo de descomposición fue evidente durante la desti-  
lación. La destilación produjo 10,1 g de un aceite que se  
estimó era 60-65% de sulfonamida por análisis IR y RMN. La  
porción activa como sulfonamidoquinolina del producto tenía  
25 la fórmula

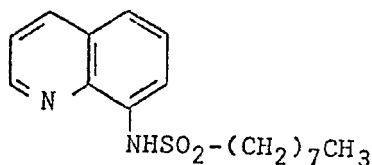


1 donde R es el grupo C<sub>14</sub>-C<sub>16</sub> alqueniilo.

EJEMPLO XXVII

5 Se repitió esencialmente el ejemplo II utilizando 21,6 g (0,15 moles) de 8-aminoquinolina, 100 ml de piridina y 31,8 g (0,15 moles) de cloruro de n-octanosulfonilo. Se obtuvieron 39,2 g de un aceite amarillo que era 8-(n-octanosulfonamido)-quinolina, que tenía la estructura

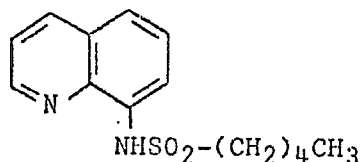
10



EJEMPLO XXVIII

15 Se repitió esencialmente el ejemplo II utilizando 45 g (0,26 moles) de cloruro de n-pentanosulfonilo bruto, 37,4 g (0,26 moles) de 8-aminoquinolina y 150 ml de piridina. Se obtuvieron 35,6 g de producto que era 8-(n-pentanosulfonamido)quinolina que tenía la estructura

20



25

Los ejemplos que siguen muestran el empleo de sulfonamidoquinolinas en la extracción de metales a partir de sus soluciones acuosas de acuerdo con la presente invención. A no ser que se indique otra cosa, las extracciones se realizaron de acuerdo con los métodos de procedimiento siguientes.

Procedimiento 1

30

Se prepara en primer lugar una solución 0,1 molar

1 de la sulfonamidoquinolina en un disolvente identificado esencialmente inmiscible con el agua. Se utilizan 5 soluciones acuosas de las composiciones siguientes:

Metal	Composición
5	Cu <sup>++</sup> CuSO <sub>4</sub> 0,05 M (3,2 g/l Cu <sup>++</sup> ), NH <sub>3</sub> 0,4 M, y (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 M.
	Ni <sup>++</sup> NiSO <sub>4</sub> 0,05 M (2,9 g/l Ni <sup>++</sup> ), NH <sub>3</sub> 0,4 M, y (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 M.
	Zn <sup>++</sup> ZnSO <sub>4</sub> 0,05 M (3,2 g/l Zn <sup>++</sup> ), NH <sub>3</sub> 0,4 M, y (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 M.
10	Co <sup>++</sup> CoSO <sub>4</sub> 0,025 M (1,5 g/l Co <sup>++</sup> ), NH <sub>3</sub> 1,7 M, y (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 M, preparada cuando se necesita en atmósfera de nitrógeno.
15	Co <sup>+++</sup> CoSO <sub>4</sub> 0,025 M (1,5 g/l Co <sup>+++</sup> ), NH <sub>3</sub> 1,7 M, y (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (oxidada a Co <sup>+++</sup> al aire).

Porciones de la solución orgánica se agitan con las diversas soluciones acuosas a una relación de fase orgánica a fase acuosa de 1:1 durante 1 hora a la temperatura ambiente. Las fases orgánicas se analizan luego con respecto al contenido de metales. Si está presente una tercera fase, tanto la fase orgánica como las fases acuosas se clarifican y analizan.

#### Procedimiento 2

25 En este procedimiento, el propósito es determinar el grado de extracción de diversos iones metálicos en función del pH a lo largo del intervalo de pH de 1-6. Se prepara una solución 0,1 molar de la sulfonamidoquinolina en un disolvente orgánico identificado esencialmente inmiscible con el agua, como en el Procedimiento 1. Porciones de aquélla se ponen luego en contacto a una relación de fase

30

1 orgánica a fase acuosa de 1:1 con agitación durante 1 hora a la temperatura ambiente. Las fases acuosas están constituidas por volúmenes iguales de dos componentes:

Componente A - Solución 0,2 M de un sulfato metálico en  
5 agua

Componente B - Agua o soluciones de ácido sulfúrico o hidróxido de sodio comprendidas entre 0,005 M y  
0,5 M

Se realizan varias extracciones a valores variables de pH.  
10 La primera se hace utilizando agua como Componente B. Después de determinar el pH del refinado, se selecciona entonces el Componente B de tal modo que los valores de pH del refinado varíen desde aproximadamente 1 a 6 en unidades de aproximadamente 1. Analizando las fases orgánicas con respecto a la extracción de metales y las fases acuosas con  
15 respecto a pH, se obtienen datos que proporcionan el grado de extracción de metales en función del pH para el sistema particular objeto de estudio.

### Procedimiento 3

20 El objetivo de este método de procedimiento es determinar el grado de extracción de los diversos iones metálicos en función de la concentración total de amoníaco en la fase acuosa. Se preparan soluciones orgánicas de la sulfonamidoquinolina como en los procedimientos anteriores y  
25 se ponen en contacto, con agitación, a relaciones de fase orgánica a fase acuosa de 1:1 durante 1 hora a la temperatura ambiente, con soluciones acuosas constituidas como sigue:

30

<u>Solución</u> <u>Acuosa</u>	<u>Concentración del</u> <u>sulfato metálico</u>	<u>Concentración</u> <u>de NH<sub>3</sub></u>	<u>Concentración</u> <u>de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></u>	<u>Concentración de</u> <u>NH<sub>3</sub> total</u>
1	0,005 M	0,60 M	0,15 M	0,90 M (15,3 g/l)
2	0,005 M	1,20 M	0,30 M	1,80 M (30,6 g/l)
3	0,005 M	2,40 M	0,60 M	3,60 M (61,2 g/l)
4	0,005 M	3,60 M	0,90 M	5,40 M (91,8 g/l)
5	0,005 M	4,80 M	1,20 M	7,20 M (122,4 g/l)
6	0,005 M	6,00 M	1,50 M	9,00 M (153,0 g/l)

1 Las fases orgánica y acuosa separadas se analizan con respecto a concentración de metales. El efecto del incremento de la concentración de amoníaco sobre el grado de extracción puede determinarse de este modo.

5 Procedimiento 4

El objetivo de este procedimiento es triple: (1) Determinar la magnitud de la extracción de metal en función de la concentración de ácido; (2) determinar la magnitud de la carga de amoníaco durante la extracción; y (3) determinar la magnitud de la carga de ácido durante la separación. Las soluciones de disolventes orgánicos se preparan como en los otros procedimientos, y se preparan las siguientes soluciones acuosas:

- 15 A. Sulfato metálico 0,1 M,  $\text{NH}_3$  0,6 M, y  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  0,15 M.  
B. Cinco soluciones que contienen 25, 50, 75, 100 y 150 g/l de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , respectivamente.

En la primera etapa, la solución de sulfonamidoquinolina se pone en contacto con la solución acuosa A para una relación de fases orgánica:acuosa de 1:2, con agitación durante 1 hora a la temperatura ambiente. Se separan las fases y la fase orgánica cargada se pone en contacto una segunda vez como se ha indicado con una nueva cantidad de solución A acuosa. La fase orgánica separada resultante se analiza para concentración de metales. Se divide en cinco porciones, cada una de las cuales se agita con una de las 5 soluciones acuosas B (relación de fases orgánica:acuosa de 1:1, tiempo de contacto, 1 hora). Se separan las fases y se analizan las fases orgánicas para contenido de metales, y las acuosas para  $\text{NH}_3$ . Las fases orgánicas separadas se lavan luego con agua para una relación de fases orgáni-

20  
25  
30

1 ca:acuosa de 1:1 (tiempo de contacto, 1 hora). Las solucio-  
nes acuosas de lavado se analizan después para  $H_2SO_4$ .

EJEMPLO A

5 Se preparó primeramente una solución 0,1 M de la  
8-(dodecilbencenosulfonamido)quinolina del Ejemplo I B en  
un keroseno aromático (Aromatic 150). Se utilizó ésta de  
acuerdo con el Procedimiento 1 y se obtuvieron los resul-  
tados siguientes:

	<u>Metal</u>	<u>Fase orgánica, g/l de metal</u>
10	Co <sup>++</sup>	0,0170
	Cu <sup>++</sup>	3,06
	Ni <sup>++</sup>	2,75
	Zn <sup>++</sup>	3,87

15 Cuando se llevó a cabo este mismo procedimiento con una so-  
lución de la sulfonamidoquinolina en un keroseno alifático  
(Kermac 470 B), dió una extracción satisfactoria de Co<sup>++</sup>  
(1,35 g/l) pero se formaron precipitados con Cu<sup>++</sup> y Ni<sup>++</sup> y  
se gelificó la fase orgánica en el caso de Zn<sup>++</sup>. Así pues,  
para esta sulfonamidoquinolina proporciona los mejores re-  
sultados un disolvente más aromático.

20 La solución en Aromatic 150 de la 8-(dodecilben-  
cenosulfonamido)quinolina se utilizó de acuerdo con el mé-  
todo del Procedimiento 2 para estudiar las isoterms de pH  
para Cu<sup>++</sup>, Zn<sup>++</sup>, Co<sup>++</sup>, Fe<sup>+++</sup>, y Ni<sup>++</sup>. Los resultados se  
25 presentan en las Tablas siguientes A-1 hasta A-5. En todos  
los casos, se utilizaron 10 ml de la solución de sulfonami-  
doquinolina y 5 ml de las soluciones 0,2 M de sulfato metá-  
lico, con cantidades variables (en mililitros) de agua y  
de soluciones de NaOH y/o de  $H_2SO_4$ , como se indica.

1

Tabla A-1 - Cu<sup>++</sup>

	NaOH		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		pH del extracto acuoso	Cu <sup>++</sup> de la fase orgánica, g/l
	0,1 M	0,5 M	0,1 M	0,5 M		
H <sub>2</sub> O						
5,0	0	0	0	0	1,56	2,45
5 4,5	0,5	0	0	0	1,69	2,53
4,0	1,0	0	0	0	1,63	2,55
3,5	1,5	0	0	0	1,66	2,54
3,0	2,0	0	0	0	1,67	2,58
4,5	0	0	0,5	0	1,54	2,43
10 0	5,0	0	0	0	1,98	2,88
3,0	0	2,0	0	0	4,40*	3,04
3,0	0	0	2,0	0	1,44	2,25
3,5	0	0	0	1,5	2,24	2,94
3,0	0	0	0	2,0	0,83	1,62
15 1,0	0	0	0	4,0	0,60	1,02

\* Se observó un ligero precipitado.

Tabla A-2 - Zn<sup>++</sup>

	NaOH		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		pH del extracto acuoso	Zn <sup>++</sup> de la fase orgánica, g/l
	0,1 M	0,5 M	0,1 M	0,5 M		
20 H <sub>2</sub> O						
5	0	0	0	0	3,03	0,116
0	5	0	0	0	4,10	2,04
0	0	0	5	0	1,21	0,00054
4	0	0	1	0	2,23	0,00203
2	0	0	3	0	1,73	0,0004
25 3	0	0	0	2	1,12	0,00074
4	1	0	0	0	3,59	0,461
2	3	0	0	0	3,96	1,20
3	0	2	0	0	6,18*	3,40

\* Se observó cierta cantidad de precipitado.

30

1

Tabla A-3 - Co<sup>++</sup>

H <sub>2</sub> O	NaOH		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		pH del ex- tracto acuoso	Co <sup>++</sup> de la fase orgánica, g/l
	0,1 M	0,5 M	0,1 M	0,5 M		
5	0	0	0	0	3,48	0,0028
0	5	0	0	0	5,21	1,46
0	0	0	5	0	1,29	0,0002
3	0	2	0	0	7,25*	2,72
2	3	0	0	0	5,41	0,860
4	1	0	0	0	4,94	0,275
3	0	0	0	2	1,17	0,0002
2	0	0	3	0	1,70	0,0008
4	0	0	1	0	2,18	<0,0002

5

10

\* Se observó algo de precipitado.

15

Tabla A-4 - Fe<sup>+++</sup>

H <sub>2</sub> O	NaOH		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		pH del extracto acuoso	Fe <sup>+++</sup> de la fase orgánica, g/l
	0,1 M	0,5 M	0,1 M	0,5 M		
5	0	0	0	0	1,77	0,00017
0	5	0	0	0	2,26*	0,00033
0	0	0	5	0	1,19	0,00011
3	0	2	0	0	2,44*	0,00045
1	0	4	0	0	2,59*	0,00063
3	0	0	0	2	0,90	0,00012

20

\* Se observó precipitado

25

30

1

Tabla A-5 - Ni<sup>++</sup>

	NaOH	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	pH del extrac-	Ni <sup>++</sup> de la
	0,1 M	0,1 M	to acuoso	fase orgáni-
H <sub>2</sub> O				ca, g/l
	0	0	3,51	0,0425
5	3,0	0	7,11	0,840
	2,0	0	4,83	0,610
	1,5	0	4,33	0,477
	0,5	0	3,93	0,183
	0,25	0	3,74	0,101
10	0	5,0	1,33	0,0002
	0	2,0	1,67	0,0003
	0	1,0	--	0,0004

15 Los datos de las Tablas A-1 a A-5 muestran extracciones para Cu<sup>++</sup>, Co<sup>++</sup>, Zn<sup>++</sup> y Ni<sup>++</sup> y prácticamente ausencia de extracción de Fe<sup>+++</sup>, lo que indica una excelente selectividad para Cu<sup>++</sup>, por ejemplo, con respecto a Fe<sup>+++</sup> a valores de pH relativamente bajos.

20 Se utilizó también el método del Procedimiento 3 con la solución de 8-(dodecibencenosulfonamido)quinolina (Aromatic 150). Los resultados se presentan en las Tablas A-6 a A-8 siguientes.

Tabla A-6 - Cu<sup>++</sup>

	Concentración de Metal (g/l)	
	Fase orgánica cargada	Refinado acuoso
25	0,317	0,0002
	0,314	0,0002
	0,310	0,0002
	0,316	0,0002
	0,322	0,0006
30	0,302	0,0014

1

Tabla A-7 - Ni<sup>++</sup>

Concentración de Metal (g/l)

<u>Fase orgánica cargada</u>	<u>Refinado acuoso</u>
0,299	0,0003
0,299	0,0012
0,305	0,0032
0,278	0,0342
0,202	0,118
0,140	0,184

5

10

Tabla A-8 - Zn<sup>++</sup>

Concentración de Metal (g/l)

<u>Fase orgánica cargada</u>	<u>Refinado acuoso</u>
0,456	< 0,0005
0,445	< 0,0005
0,448	0,0029
0,424	0,0150
0,414	0,0346
0,379	0,0710

15

20

Se siguió también el método del Procedimiento 4 con la solución en Aromatic 150 de la 8-(dodecilsulfonamido)quinolina con respecto a Cu<sup>++</sup>, Ni<sup>++</sup> y Zn<sup>++</sup>. Los resultados se presentan en las Tablas A-9 a A-11 siguientes:

1

Tabla A-9 - Cu<sup>++</sup>Fase orgánica cargada de la etapa 2 - 2,99 g/l de Cu<sup>++</sup>

5

Solución de extracción, g/l de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Fase orgánica extraída, g/l de Cu <sup>++</sup>	Refinado acuoso NH <sub>3</sub> -M	Fase orgánica lavada, g/l de Cu <sup>++</sup>	Solución de lavado, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - N <sup>º</sup> *
25	1,15	0,002	1,15	< 0,001
50	0,563	0,003	0,560	"
75	0,267	0,003	0,253	"
100	0,144	0,010	0,143	"
150	≈ 0,05	0,003	0,0580	"

10

\* Normalidad

Tabla A-10 - Ni<sup>++</sup>Fase orgánica cargada de la etapa 2 - 2,80 g/l de Ni<sup>++</sup>

15

Solución de extracción, g/l de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Fase orgánica extraída, g/l de Ni <sup>++</sup>	Refinado acuoso NH <sub>3</sub> -M	Fase orgánica lavada, g/l de Ni <sup>++</sup>	Solución de lavado, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - N <sup>º</sup>
25	0,294	0,068	---	< 0,001
50	0,050	0,069	0,0875	"
75	0,0007	0,067	0,0012	"
100	0,0012	0,067	0,0016	"
150	0,0005	0,067	0,0006	"

20

Tabla A-11 - Zn<sup>++</sup>Fase orgánica cargada de la etapa 2 - 3,92 g/l de Zn<sup>++</sup>

25

Solución de extracción, g/l de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Fase orgánica extraída, g/l de Zn <sup>++</sup>	Refinado acuoso NH <sub>3</sub> - M	Fase orgánica lavada, g/l de Zn <sup>++</sup>	Solución de lavado, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - N <sup>º</sup>
25	0,0019	0,020	0,0007	< 0,001
50	0,0014	0,021	0,0008	"
75	0,0010	0,020	0,0006	"
100	0,0009	0,020	0,0005	"
150	0,0009	0,018	0,0008	"

30

1 Los datos anteriores muestran que las cantidades valiosas de metales se extraen fácilmente de la fase orgánica cargada y que la 8-(dodecibencenosulfonamido)quinolina se carga muy poco con ácido sulfúrico.

5 En procedimientos como los que se han descrito arriba en este Ejemplo, la solubilidad de ciertos complejos metálicos, especialmente de zinc, es óptima cuando se utiliza la 8-(dodecibencenosulfonamido)quinolina del Ejemplo I-A ó I-B en lugar de I-C. A este respecto, la ramificación  
10 en el grupo dodecilo es diferente que la que se ha descrito generalmente antes en esta memoria.

#### EJEMPLO B

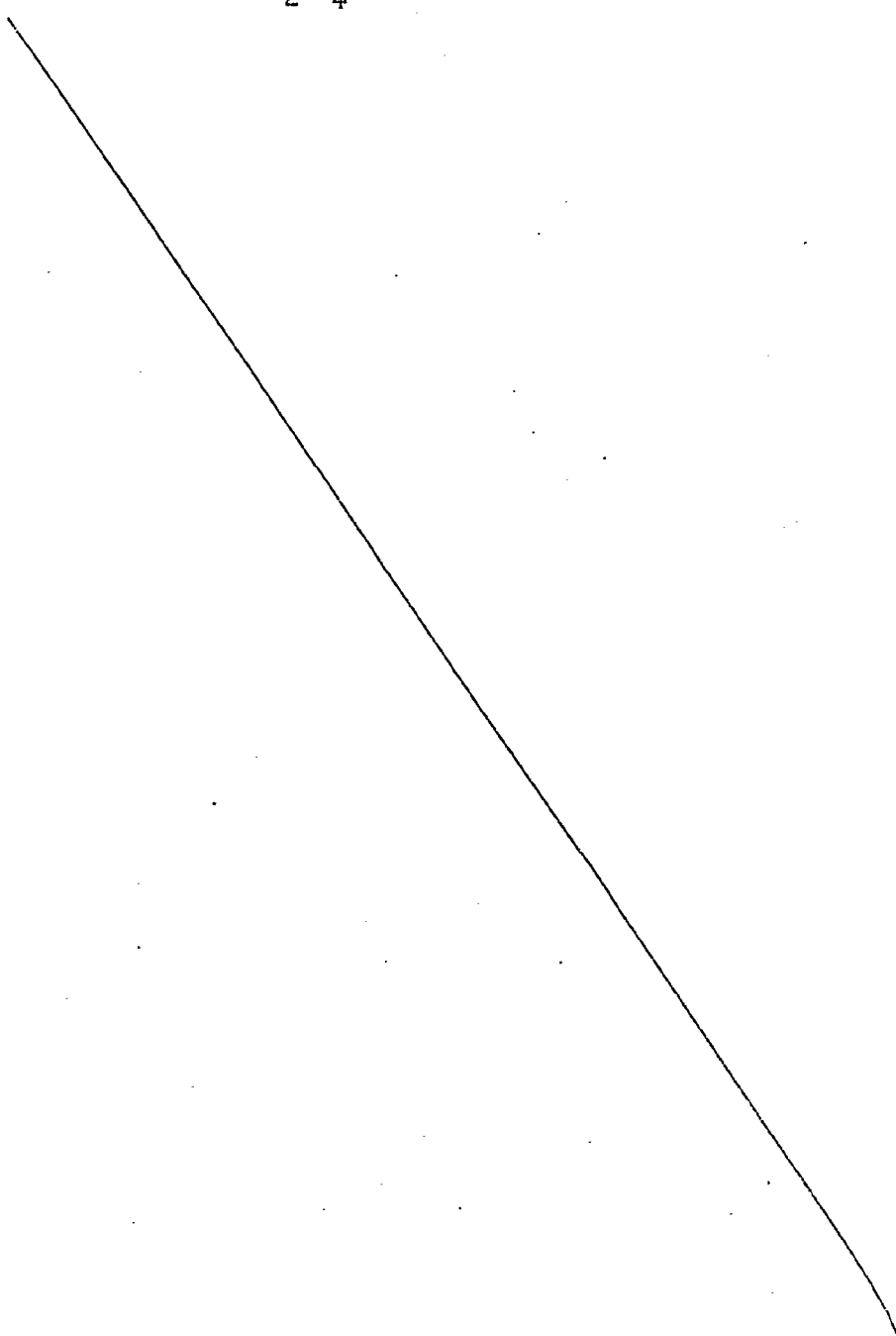
Se preparó en primer lugar una solución 0,1 M de la 8-(decilmethylbencenosulfonamido)quinolina del Ejemplo II  
15 en Kermac 470B, keroseno alifático. Esta se utilizó después de acuerdo con el método del Procedimiento 1 y se obtuvieron los resultados siguientes:

Tabla B-1

<u>Metal</u>	<u>Fase orgánica, g/l de metal</u>
20 Cu <sup>++</sup>	3,04
Ni <sup>++</sup>	-----*
Co <sup>++</sup>	1,46
Co <sup>+++</sup>	< 0,0005
Zn <sup>++</sup>	2,99

25 \* La fase acuosa de partida contenía 2,69 g/l de Ni<sup>++</sup>. Se produjo algo de precipitado, por lo que se analizó el refinado acuoso en lugar de la fase orgánica. El refinado contenía sólo 0,0080 g/l de Ni<sup>++</sup>. Los ensayos subsiguientes con Ni<sup>++</sup> exhibieron poca o ninguna precipitación.

30 La solución en keroseno alifático (Kermac 470B) de la sulfonamidoquinolina del Ejemplo II se utilizó tam-

- 1 bién de acuerdo con el método del Procedimiento 2 para estudiar las isotermas de pH para  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Ni}^{++}$ ,  $\text{Co}^{++}$ ,  $\text{Zn}^{++}$  y  $\text{Fe}^{+++}$ . Los resultados se presentan en la Tabla B-2 siguiente (las mismas cantidades de fases, etcétera, que en el
- 5 Ejemplo A anterior excepto que aquí el equivolumen de fase acuosa mezclada con la solución que contiene el metal se indica como constituido por  $\text{H}_2\text{O}$  o por molaridades específicas de  $\text{NaOH}$  ó  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ):
- 

1 Tabla B-2 - Cu<sup>++</sup>

Metal	Solución de ajuste de pH	pH del extracto acuoso	Fase orgánica g/l de metal
5	Cu <sup>++</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M	0,66	0,565
	" H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 M	1,17	1,98
	" H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,05 M	1,22	1,98
	" H <sub>2</sub> O	1,38	2,30
	" NaOH 0,005 M	1,41	2,34
	" NaOH 0,05 M	1,68	2,46
	" NaOH 0,1 M	1,77	2,65
10	Ni <sup>++</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M	0,60	< 0,0005
	" H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 M	1,59	< 0,0005
	" H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,05 M	1,68	< 0,0005
	" H <sub>2</sub> O	3,92	0,0057
	" NaOH 0,005 M	4,77	0,0785
	" NaOH 0,05 M	6,76 <sub>x</sub>	0,397
	" NaOH 0,1 M	7,00 <sub>x</sub>	1,00
15	Co <sup>++</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M	0,59	< 0,0005
	" H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 M	1,59	< 0,0005
	" H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,05 M	1,67	< 0,0005
	" H <sub>2</sub> O	3,38	< 0,0005
	" NaOH 0,005 M	4,73	0,0510
	" NaOH 0,05 M	5,54	0,635
	" NaOH 0,1 M	7,00 <sub>x</sub>	1,00
20	Zn <sup>++</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M	0,6	< 0,0005
	" H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 M	1,57	< 0,0005
	" H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,05 M	1,67	< 0,0005
	" H <sub>2</sub> O	3,36	0,0501
	" NaOH 0,005 M	3,54	0,113
	" NaOH 0,05 M	4,03	0,780
	" NaOH 0,1 M	4,34	1,52
25	Fe <sup>+++</sup> (para valores de pH de 0,59 a 2,00+ : menor que 0,0005 g/l de Fe <sup>+++</sup> extraídos)		
	" H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M	0,6	< 0,0005
	" H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 M	1,57	< 0,0005
	" H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,05 M	1,67	< 0,0005
	" H <sub>2</sub> O	3,36	0,0501
	" NaOH 0,005 M	3,54	0,113
	" NaOH 0,05 M	4,03	0,780
30	" NaOH 0,1 M	4,34	1,52

1 \* Se observó un precipitado en la fase acuosa a este pH, lo  
 que indicaba que el óxido del metal estaba precipitando.  
 Análogamente, cuando la 8-(decilmetilbencenosulfonamido)qui-  
 nolina se disuelve en Aromatic 150 y se utiliza de acuerdo  
 5 con el método del Procedimiento 2, se extrae el cadmio co-  
 mo sigue:

Tabla B-3 - Cd<sup>++</sup>

	<u>Solución de ajuste de pH</u>	<u>pH del extracto acuoso</u>	<u>Fase orgánica, g/l de Cd<sup>++</sup></u>
10	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M	0,82	0,00015
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 M	1,76	0,00028
	H <sub>2</sub> O	4,10	0,00240
	NaOH 0,05 M	5,52	1,21
	NaOH 0,1 M	5,89*	1,53

15 \* Véase nota al pie de la Tabla B-2

20 Se utilizó el método del Procedimiento 3 con la  
 solución en el keroseno alifático (Kermac 470B) de 8-(decil-  
 metilbencenosulfonamido)quinolina. Los resultados se indi-  
 can en la Tabla B-4 siguiente:

Tabla B-4

	Metal	Concentración de metal en la fase orgánica, g/l
1	Cu <sup>++</sup>	0,315
	"	0,315
5	"	0,306
	"	0,316
	"	0,318
	"	0,319
10	Ni <sup>++</sup>	0,296
	"	-----
	"	0,300
	"	0,309
	"	0,283
	"	0,230
15	Zn <sup>++</sup>	0,343
	"	0,346
	"	0,334
	"	0,308
	"	0,259
20	"	0,211

Se siguió el método del Procedimiento 4 con la solución de keroseno alifático-sulfonamida, presentándose los resultados en las Tablas que siguen (únicamente se recogieron datos de fase orgánica extraída, NH<sub>3</sub> en el refinado y pH del lavado acuoso):

25

1

Tabla B-5

Fase orgánica cargada de la etapa 2 - 3,04 g/l de Cu<sup>++</sup>

	Solución de extracción, g/l de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Fase orgánica extraída, g/l de Cu <sup>++</sup>	Refinado acuoso, NH <sub>3</sub> - M	pH de la solución de lavado
5	25	0,895	0,0043	7,7
	50	0,311	0,0052	7,4
	75	0,124	0,0026	7,2
	100	0,075	0,0030	7,1
	150	0,008	0,0060	6,6

10

Tabla B-6 - Ni<sup>++</sup>Fase orgánica<sup>\*</sup> cargada de la etapa 2 - aproximadamente 2,5 g/l de Ni<sup>++</sup>

	Solución de extracción, g/l de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Fase orgánica extraída, g/l de Ni <sup>++</sup>	Refinado acuoso, NH <sub>3</sub> - M	pH de la solución de lavado
15	25	< 0,0005	0,036	7,4
	50	"	0,0037	7,5
	75	"	0,033	7,3
	100	"	0,0037	7,1
	150	"	0,030	8,1

20

\* La fase orgánica cargada de partida no se analizó; por ello, el contenido de Ni<sup>++</sup> es estimado.

1

Tabla B-7 - Zn<sup>++</sup>Fase orgánica cargada de la etapa 2 - 2,99 g/l de Zn<sup>++</sup>

	Solución de extracción, g/l de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Fase orgánica extraída, g/l de Zn <sup>++</sup>	Refinado acuoso, NH <sub>3</sub> - M	pH de la solución de lavado
5	25	< 0,0005	0,011	7,6
	50	"	0,014	6,8
	75	"	0,012	7,3
	100	"	0,014	7,3
	150	"	0,012	7,3

10

Para comprobar adicionalmente la propiedad de baja carga de ácido sulfúrico de las sulfonamidoquinolinas, la solución 0,1 M de 8-(decilmetilbencenosulfonamido)quinolina en keroseno Kermac 470B se puso en contacto (una hora, relación de fase orgánica a fase acuosa de 2:1) con soluciones de extracción de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Esto fue seguido por lavado con agua y determinación del pH de la solución de lavado. Los resultados fueron como sigue:

15

Tabla B-8

	Fase acuosa, g/l de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	pH del lavado acuoso
20	100	5,38
	150	5,83
	200	4,90
25	250	4,42

25

En un procedimiento ulterior para determinar la cinética de la carga y extracción de Cu<sup>++</sup>, una solución al 4% peso/volumen de la 8-(decilmetilbencenosulfonamido)quinolina del Ejemplo II en Kermac 470B se puso en contacto a una relación de fases orgánica:acuosa de 1:1 con una solución

30

1 acuosa que contenía 4,0 g/l de  $\text{Cu}^{++}$  (como  $\text{CuSO}_4$ ) y 4,0 g/l  
 de  $\text{Fe}^{+++}$  (como  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ), se ajustó a un pH de 1,9 y se to-  
 maron muestras para análisis en momentos previstos. Análo-  
 gamente, una fase orgánica cargada con  $\text{Cu}^{++}$  se puso en con-  
 5 tacto con una solución acuosa de extracción que contenía  
 inicialmente 28 g/l de  $\text{Cu}^{++}$  (como  $\text{CuSO}_4$ ) y 148 g/l de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   
 (relación de fases orgánica:acuosa de 1:1) y se tomaron tam-  
 bién muestras en períodos de tiempo previstos. La extrac-  
 ción y la separación se llevaron a cabo en una caja mezcla-  
 10 dora que tenía dimensiones interiores de 5,6 x 5,6 x 10 cm,  
 y el mezclado estaba proporcionado por una hélice de 3,1 cm  
 que giraba a 2000 rpm. En estas condiciones, tanto la ex-  
 tracción como la separación llegaban al 95% del equilibrio  
 en 45 segundos. Los resultados se indican en la Tabla B-9  
 15 que sigue:

Tabla B-9

Tiempo	Carga Orgánica		Extracción Orgánica
	g/l de $\text{Cu}^{++}$	g/l de $\text{Fe}^{+++}$	g/l de $\text{Cu}^{++}$
0	0,04	0,0005 <sup>(1)</sup>	2,47
20 15 seg	1,49	"	0,76
30 seg	1,71	"	0,34
45 "	1,80	"	0,18
60 "	1,87	"	0,11
90 "	1,89	"	0,06
25 2 min	1,90	"	0,05
3 "	1,90	"	0,05
4 "	1,90	"	0,05

(1) Detectabilidad-límite para el  $\text{Fe}^{+++}$

30 El ión  $\text{Cu}^{++}$  se recupera fácilmente de la solución acuosa de

1 separación con una pureza de 99% y mayor, por electrolisis.

EJEMPLO C

5 Se siguió esencialmente el método del Procedi-  
miento 1 para extracciones de  $\text{Cu}^{++}$  y  $\text{Zn}^{++}$ , excepto que la  
8-(deciletil)bencenosulfonamido)quinolina del Ejemplo III  
se utilizó como soluciones al 5, 10 y 15% peso/vol en ke-  
roseno alifático (Kermac 470 B), y tales soluciones se pu-  
sieron en contacto con las soluciones acuosas que conte-  
nían el metal dos veces durante 15-20 minutos cada vez pa-  
10 ra asegurar una carga máxima. Los resultados se presentan  
en la Tabla C siguiente:

TABLA C

<u>Metal</u>	<u>Concentración del Reactivo</u>	<u>Fase orgánica g/l de metal</u>
15 $\text{Cu}^{++}$	5	2,83
"	10	5,41
"	15	8,25
$\text{Zn}^{++}$	5	2,82
"	10	5,90
20 "	15	8,30

La fase orgánica cargada con 15% de zinc se lavó una vez  
a una relación de fases orgánica a acuosa de 1:1 durante  
15 minutos con  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  1 M. El pH del lavado acuoso pasó  
de 5,7 a 8,1 y el mismo tenía un contenido de  $\text{Zn}^{++}$  de 0,193  
25 g/l. La fase orgánica se puso luego en contacto con  $\text{H}_2\text{SO}_4$   
de concentración 100 g/l para separar el zinc. La fase or-  
gánica sometida a la separación tenía un contenido de zinc  
menor de 0,0005 g/l, y la solución acuosa de separación te-  
nía un contenido de  $\text{NH}_3$  de 0,026 M.

30 Una 8-(deciletilbencenosulfonamido)quinolina co-

1 rrespondiente preparada recientemente a partir de un decil  
etilbenceno en el que la alcoholación se había llevado a  
cabo a 0-5°C (véase la Tabla I) produjo un complejo de  
Cu<sup>++</sup> que ocasionó gelificación cuando se utilizó keroseno  
5 alifático (Kermac 470B) pero que era fácilmente soluble en  
keroseno Aromatic 150.

#### EJEMPLO D

Se repitió esencialmente el Ejemplo C, excepto  
que se utilizó la sulfonamidoquinolina del Ejemplo IV. Los  
10 complejos de Cu<sup>++</sup> resultantes ocasionaron la gelificación  
de la solución de keroseno. Los complejos de Zn<sup>++</sup> producían  
una fase orgánica ligeramente turbia, pero el análisis de  
la misma arrojó 3,40 y 7,05 g/l de Zn<sup>++</sup> para concentracio-  
nes de 5 y 10% peso/volumen, respectivamente. El reactivo  
15 y su complejo de Cu<sup>++</sup> eran solubles en el keroseno Aromatic  
150, y el método del Procedimiento 1 produjo una fase orgá-  
nica separada que dió por análisis 3,06 g/l de Cu<sup>++</sup> sin  
precipitación alguna.

#### EJEMPLO E

20 Se repitió parcialmente el Ejemplo C, excepto  
que se utilizó la 8-(octilmetilbencenosulfonamido)quinolina  
del Ejemplo V. A una concentración de 15% peso/volumen en  
Aromatic 150, el reactivo cargó como máximo 9,80 g/l de  
Cu<sup>++</sup> y 10,3 g/l de Zn<sup>++</sup>. En keroseno Kermac 470B, se forma-  
25 ron píldoras durante las extracciones, lo que indicaba una  
insolubilidad parcial de los complejos metálicos.

#### EJEMPLO F

Se utilizó el método del Procedimiento 1 con la  
8-(nonilmetilbencenosulfonamido)quinolina del Ejemplo VI  
30 en Aromatic 150. Los resultados fueron como sigue:

1

Tabla F-1

5

<u>Metal</u>	<u>Fase orgánica, g/l de metal<sup>±±</sup></u>
Cu <sup>±±</sup>	2,08
Ni <sup>±±</sup>	1,86
Co <sup>±±</sup>	1,76
Co <sup>±±±</sup>	0,00325
Zn <sup>±±</sup>	2,09

10

±± Se encontraron algunos problemas de emulsión, por lo que las muestras se centrifugaron antes del análisis de las fases orgánicas.

EJEMPLO G

15

20

Una solución al 10% peso/volumen de la 8-(decil isopropilbencenosulfonamido)quinolina del Ejemplo VII en keroseno alifático (Kermac 470B) se sometió a carga máxima como en el Ejemplo C con Cu<sup>±±</sup>. El análisis de la fase orgánica arrojó 6,25 g/l de Cu<sup>±±</sup>. Se siguió también el método del Procedimiento 2 utilizando una solución 0,1 M de la sulfonamidoquinolina en el keroseno alifático. La solución acuosa 0,2 M de CuSO<sub>4</sub> se mezcló con soluciones de ajuste del pH como se indica en la Tabla siguiente:

Tabla G-1

<u>Solución de ajuste de pH</u>	<u>pH del refinado acuoso</u>	<u>Fase orgánica, g/l de Cu<sup>±±</sup></u>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M	0,47	0,411
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 M	1,02	1,48
NaOH 0,05 M	1,61	2,27

25

EJEMPLO H

30

Se llevó a cabo el método del Procedimiento 1 con la 8-(diamilbencenosulfonamido)quinolina del Ejemplo

1 VIII disuelta en Aromatic 150. Los resultados se presentan en la Tabla H-1 siguiente:

Tabla H-1

<u>Metal</u>	<u>Fase orgánica, g/l de metal</u>
5 Cu <sup>++</sup>	2,90 <sup>(1)</sup>
Ni <sup>++</sup>	2,47
Co <sup>+++</sup>	0,0090
Co <sup>++</sup>	1,74
Zn <sup>++</sup>	3,31

10

(1) Cuando una solución al 5,0% peso/volumen de la sulfona midoquinolina en Aromatic 150 se puso en contacto dos veces con la solución acuosa de Cu<sup>++</sup>, el análisis de la fase orgánica arrojó 3,62 g/l de Cu<sup>++</sup>, pero algo de precipitación era evidente. La precipitación fué evidente también cuando se empleó Kermac 470B en sustitución del Aromatic 150. Cuando se empleó benceno como disolvente en el método del Procedimiento 1 con un solo contacto con la solución de Cu<sup>++</sup>, el análisis de la fase orgánica separada arrojó 2,99 g/l de Cu<sup>++</sup>, sin precipitación alguna.

15

20

25

Se siguió también el método del Procedimiento 2 utilizando la solución de Aromatic 150, mezclando la solución acuosa 0,2 M de CuSO<sub>4</sub> con soluciones de ajuste de pH como se indica en la Tabla H-2 siguiente:

Tabla H-2

<u>Solución de ajuste del pH</u>	<u>pH del refinado acuoso</u>	<u>Fase orgánica, g/l de Cu<sup>++</sup></u>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M	0,49	0,148
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 M	1,08	0,930
30 NaOH 0,05 M	1,71	1,99

EJEMPLO J

1 Se utilizó el método del Procedimiento 1 con una  
solución 0,1 M de la 8-(sec-amilbencenosulfonamido)quinoli-  
na del Ejemplo IX en benceno y la solución acuosa que conte-  
5 nía  $\text{Cu}^{++}$ . El análisis de la fase orgánica resultante arro-  
jó 3,58 g/l de  $\text{Cu}^{++}$ . Al repetir el Procedimiento 1 con una  
solución correspondiente de la sulfonamidoquinolina del  
Ejemplo IX en Aromatic 150, se formaron precipitados con  
 $\text{Cu}^{++}$  y también con  $\text{Ni}^{++}$  (los análisis de las fases orgáni-  
10 cas filtradas arrojaron 1,01 g/l de  $\text{Cu}^{++}$  y 0,396 g/l de  
 $\text{Ni}^{++}$ , respectivamente) y se formó una emulsión con  $\text{Zn}^{++}$   
(el análisis de la fase orgánica dió 0,367 g/l de  $\text{Zn}^{++}$ ). El  
ion  $\text{Co}^{++}$  no formó un precipitado, y el análisis de la fase  
orgánica dió 1,70 g/l de  $\text{Co}^{++}$ .

15 En una comparación de los datos de los Ejemplos  
H y J, se realizó un intento para extraer  $\text{Cu}^{++}$  de acuerdo  
con el Procedimiento 1 con una solución 0,1 M de 8-(2,5-di-  
metilbencenosulfonamido)quinolina en benceno. Después de  
una hora de tiempo de contacto, se había adherido un preci-  
20 pitado granular a las paredes de la botella de la muestra  
y la separación de fases fue lenta. La fase acuosa se reti-  
ró con una pipeta, y la fase orgánica se puso otra vez en  
contacto con solución acuosa nueva de  $\text{Cu}^{++}$ . Después de de-  
jar decantar durante una noche, la mayor parte del complejo  
25 de  $\text{Cu}^{++}$  resultante se había sedimentado. Cuando se empleó  
Aromatic 150 en sustitución del benceno, la 8-(2,5-dimetil-  
bencenosulfonamido)quinolina se disolvió con calentamiento  
e inicialmente permanecía en solución después de enfriar  
pero se formaron cristales durante la noche. Antes de la  
30 formación de los cristales, se realizó un intento para some

- 1 ter a la carga máxima la solución con  $\text{Cu}^{++}$  (2 contactos con la solución acuosa de  $\text{Cu}^{++}$  del Procedimiento 1). Se formó un precipitado y se separó por filtración, y el análisis de la fase orgánica arrojó sólo 0,0610 g/l de Cu.
- 5 Análogamente, se realizó un intento para disolver la 8-(4-metilbencenosulfonamido)quinolina a un nivel de 0,1 M en Aromatic 150. Incluso con calentamiento y agitación, no pasó la totalidad del compuesto a la solución. Se separó el exceso por filtración, y la solución resultante de concentración desconocida (menor que 0,1 M) se utilizó en el
- 10 método del Procedimiento 1. Se formaron en todos los casos emulsiones y precipitados con  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Ni}^{++}$ ,  $\text{Co}^{++}$  y  $\text{Zn}^{++}$ . Los análisis de las fases orgánicas respectivas después de centrifugación arrojaron resultados de 0,0985 g/l de  $\text{Cu}^{++}$ ,
- 15 0,0215 g/l de  $\text{Ni}^{++}$ , 0,130 g/l de  $\text{Co}^{++}$  y 0,025 g/l de  $\text{Zn}^{++}$ . Cuando se realizó un intento para disolver la 8-(4-metilbencenosulfonamido)quinolina en benceno a una concentración de 0,1 molar, se requirió calentamiento y algo del compuesto se separó por cristalización después de enfriar durante
- 20 una noche. La fase orgánica resultante se puso en contacto con una solución que contenía  $\text{Cu}^{++}$  de acuerdo con el Procedimiento 1. El análisis de la fase orgánica separada arrojó sólo 0,22 g/l de  $\text{Cu}^{++}$ .

#### EJEMPLO K

- 25 Se llevó a cabo el método del Procedimiento 1 con la 8-(dinonilnaftalenosulfonamido)quinolina del Ejemplo X disuelta en keroseno Kermac 470B al nivel 0,1 M. Los resultados fueron los siguientes:

1

Tabla K-1

<u>Metal</u>	<u>Fase orgánica, g/l de metal</u>
Cu <sup>++</sup>	2,19
Ni <sup>++</sup>	1,91
5 Co <sup>++</sup>	1,35
Co <sup>+++</sup>	0,0710
Zn <sup>++</sup>	2,20

10

Se siguió también el método del Procedimiento 2 utilizando una solución en keroseno alifático 0,15 molar (Kermac 470B) del reactivo del Ejemplo X, mezclando la solución acuosa 0,2 M de CuSO<sub>4</sub> con soluciones de ajuste del pH como se indica en la Tabla K-2 siguiente:

Tabla K-2

<u>Solución de ajuste del pH</u>	<u>pH del refinado acuoso</u>	<u>Fase orgánica, g/l, de Cu<sup>++</sup></u>
15 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M	0,6	1,19
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,25 M	0,7	1,32
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 M	1,1	1,70
H <sub>2</sub> O	1,3	2,40
20 NaOH 0,005 M	1,4	2,62

EJEMPLO L

25

Se utilizó el método del Procedimiento 1 con una solución 0,1 M de la 8-(heptilbencenosulfonamido)quinolina del Ejemplo XI en benceno y la solución acuosa que contenía Cu<sup>++</sup>. El análisis de la fase orgánica resultante arrojó 3,28 g/l de Cu<sup>++</sup> con una ligera precipitación evidente, la cual podría atribuirse a trazas de impurezas. Cuando se repitió esto con una solución 0,1 M de la sulfonamidoquinolina del Ejemplo XI en Aromatic 150 (dos contactos con la solución acuosa que contenía Cu<sup>++</sup>) algo de precipitado gra

30

1 nular se sedimentó de la fase orgánica al dejar ésta en re-  
 2 poso durante una noche, y el análisis de la fase orgánica  
 3 arrojó 1,66 g/l de  $\text{Cu}^{++}$ .

EJEMPLO M

5 Se siguió el Procedimiento 1 con la 8--(pentadecilbencenosulfonamido)quinolina del Ejemplo XII disuelta  
 6 en Aromatic 150. Los resultados fueron los siguientes:

Tabla M-1

<u>Metal</u>	<u>Fase orgánica, g/l de metal</u>
10 $\text{Cu}^{++}$	3,26
$\text{Ni}^{++}$	2,83
$\text{Co}^{++}$	1,84
$\text{Co}^{+++}$	0,0053
$\text{Zn}^{++}$	3,25

15 En otros ensayos de acuerdo con el Procedimiento 1 con la  
 16 solución acuosa que contenía  $\text{Cu}^{++}$ , se formó un precipitado  
 17 cuando el reactivo del Ejemplo XII se disolvió en keroseno  
 18 Kermac 470B al 5% peso/volumen. En cambio, cuando se utili-  
 19 zaron soluciones al 10% peso/volumen en mezclas 50:50 ó  
 20 75:25 en volumen de Kermac 470B y Aromatic 150, no se for-  
 21 mó precipitado alguno y las fases orgánica y acuosa exhi-  
 22 bieron una separación neta después del período de extrac-  
 23 ción-contacto.

25 Como en los Ejemplos anteriores, se siguió el mé-  
 26 todo del Procedimiento 2 con una solución 0,1 M de la 8--  
 27 -(pentadecilbencenosulfonamido)quinolina en Aromatic 150 y  
 28 los resultados se presentan en la Tabla siguiente:

1

Tabla M-2

<u>Solución de ajuste del pH</u>	<u>pH del refinado acuoso</u>	<u>Fase orgánica, g/l de Cu<sup>++</sup></u>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M	0,50	0,745
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 M	0,99	2,03
NaOH 0,05 M	1,49	2,75

5

EJEMPLO N

La 8-(n-hexadecilbencenosulfonamido)quinolina del Ejemplo XIII se disolvió en benceno a un nivel de 0,1 M y se puso en contacto con la solución que contenía Cu<sup>++</sup> de acuerdo con el método del Procedimiento 1. El análisis de la fase orgánica separada arrojó 2,10 g/l de Cu<sup>++</sup> y se produjo algo de precipitación (de ligera a moderada) durante la extracción.

10

15

EJEMPLO O

La 8-(hexadecilbencenosulfonamido)quinolina del Ejemplo XIV se disolvió en Aromatic 150 a un nivel de 15% peso/volumen y se puso en contacto con las soluciones acuosas de Cu<sup>++</sup> y Zn<sup>++</sup> de acuerdo con el Procedimiento 1. Los análisis de las fases orgánicas resultantes arrojaron 10,3 g/l de Cu<sup>++</sup> y 8,8 g/l de Zn<sup>++</sup>.

20

EJEMPLO P

Se repitió el método del Procedimiento 1 utilizando la 8-(trisisopropilbencenosulfonamido)quinolina del Ejemplo XV en Aromatic 150. Los resultados fueron como sigue:

25

1

Tabla P-1

<u>Metal</u>	<u>Fase orgánica, g/l de metal</u>
Cu <sup>++</sup>	2,91
Ni <sup>++</sup>	2,50
5 Co <sup>++</sup>	1,66
Co <sup>+++</sup>	0,0005
Zn <sup>++</sup>	1,28*

\* Fue evidente algo de precipitación

10

EJEMPLO Q

Se preparó una solución al 5% peso/volumen de la 8-(dodecylbencenosulfonamido)-2-metilquinolina del Ejemplo XVI en Aromatic 150, y se utilizó en el método del Procedimiento 1 con las soluciones acuosas de Cu<sup>++</sup> y Zn<sup>++</sup>. La solución resultante del complejo de Cu<sup>++</sup> dió por análisis 15 3,03 g/l de Cu<sup>++</sup> y tenía un color azul-verde con irisaciones (un leve precipitado se separó por filtración). Se formó una bola de precipitado durante la extracción del zinc, y se disolvió por adición de una parte igual de benceno. 20 El reactivo per se no era soluble en Kermac 470B.

EJEMPLO R

Se utilizó el método del Procedimiento 1 con la 8-(decilmethylbencenosulfonamido)-2-metilquinolina del Ejemplo XVII en Kermac 470B y en Aromatic 150. Los resultados 25 fueron como sigue:

1

Tabla R-1

<u>Disolvente y Metal</u>	<u>Fase orgánica, g/l de Metal</u>
<u>Kermac 470B</u>	
Cu <sup>++</sup>	2,88
5 Ni <sup>++</sup>	0,273
Co <sup>++</sup>	0,477
Co <sup>+++</sup>	< 0,0005
Zn <sup>++</sup>	0,518
<u>Aromatic 150</u>	
10 Cu <sup>++</sup>	2,21
Ni <sup>++</sup>	1,69
Co <sup>+++</sup>	0,0006
Zn <sup>++</sup>	2,32

5

10

15

Se siguió el método del Procedimiento 2 con la solución en Aromatic 150 de la 8-(decilmetilbencenosulfonamido)-2-metilquinolina como en Ejemplos anteriores:

Tabla R-2

<u>Solución de ajuste del pH</u>	<u>pH del refinado acuoso</u>	<u>Fase orgánica, g/l de Cu<sup>++</sup></u>
20 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M	0,63	< 0,0005
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,2 M	1,33	0,0019
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 M	1,65	0,0068
H <sub>2</sub> O	2,54	0,226
NaOH 0,005 M	2,89	0,930
25 NaOH 0,1 M	3,37	1,52

20

25

Se siguió también el método del Procedimiento 4 con la solución de Aromatic 150 como sigue (el contenido de NH<sub>3</sub> en el refinado no se determinó):

1

Tabla R-3

Fase orgánica cargada de la etapa 2 - 3,14 g/l de Cu<sup>++</sup>

5

<u>Solución de extrac-</u> <u>ción, g/l de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></u>	<u>Fase orgánica ex-</u> <u>traída, g/l de Cu<sup>++</sup></u>	<u>pH de la solu-</u> <u>ción de lavado</u>
100	1,08	3,84
150	1,45	5,45
200	1,20	3,99
250	0,378	3,84

10

Se siguió el método del Procedimiento 3 utilizando la solución en Aromatic 150 de 8-(decilmetilbencenosulfonamido)-2-metilquinolina con respecto a Cu<sup>++</sup> y Zn<sup>++</sup>, y los resultados se presentan en la Tabla siguiente:

Tabla R-4

15

<u>Metal</u>	<u>Concentración de metal en la fase orgánica, g/l</u>	
Cu <sup>++</sup>	0,315	
"	0,300	
"	0,149	
"	0,0416	
"	0,0114	
20	"	0,0045
Zn <sup>++</sup>	0,351	
"	0,342	
"	0,322	
"	0,218	
25	"	0,115
"	0,0535	

30

EJEMPLO S

La 8-(decilmetilbencenosulfonamido)-6-metilquinolina del Ejemplo XVIII se disolvió a una concentración 0,1 M en Aromatic 150 y se utilizó de acuerdo con los métodos

1 de los Procedimientos 1-4, presentándose los resultados en las Tablas siguientes.

Tabla S-1 - Procedimiento 1

<u>Metal</u>	<u>Fase orgánica, g/l de metal</u>
5 Cu <sup>++</sup>	3,08
Ni <sup>++</sup>	2,63
Co <sup>++</sup>	1,80
Co <sup>+++</sup>	0,0007
10 Zn <sup>++</sup>	2,98

Tabla S-2 - Procedimiento 2

<u>Solución de ajuste del pH</u>	<u>pH del refinado acuoso</u>	<u>Fase orgánica, g/l de Cu<sup>++</sup></u>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M	0,61	0,232
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,2 M	1,20	1,05
15 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 M	1,40	1,28
H <sub>2</sub> O	1,59	1,89
NaOH 0,05 M	1,74	2,29
NaOH 0,1 M	1,93	2,54

1

Tabla S-3 - Procedimiento 3

<u>Metal</u>	<u>Fase orgánica, g/l de metal</u>
Cu <sup>++</sup>	0,320
"	0,316
5 "	0,329
"	0,319
"	0,336
"	0,325
Zn <sup>++</sup>	0,355
10 "	0,349
"	0,339
"	0,348
"	0,248
"	0,240

15

Tabla S-4 - Procedimiento 4

Fase orgánica cargada de la etapa 2 - 3,16 g/l de Zn<sup>++</sup>

<u>Solución de extrac-</u> <u>ción, g/l de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></u>	<u>Fase orgánica, extraí-</u> <u>da, g/l de Zn<sup>++</sup></u>	<u>Refinado acuo-</u> <u>so, NH<sub>3</sub> - M</u>
25	0,0051	0,018
50	0,0035	0,020
20 75	0,0030	0,020
100	< 0,0005	0,022
150	0,0020	0,021

EJEMPLO T

25

Como en el Ejemplo S, se preparó una solución 0,1 M de la 8-(decilmetilbencenosulfonamido)-6-metoxiquinolina del Ejemplo XIX en Aromatic 150 y se utilizó de acuerdo con los métodos de los Procedimientos 1-4, presentándose los resultados en las Tablas siguientes:

30

Tabla T-1 - Procedimiento 1

Metal	Fase orgánica, g/l de metal
Cu <sup>++</sup>	3,30
Ni <sup>++</sup>	2,32
Co <sup>++</sup>	1,42
Co <sup>+++</sup>	0,0019
Zn <sup>++</sup>	3,14

Tabla T-2 - Procedimiento 2

Solución de ajuste del pH	pH del refinado acuoso	Fase orgánica, g/l de Cu <sup>++</sup>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M	0,54	0,220
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,2 M	1,01	0,765
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 M	1,25	1,05
H <sub>2</sub> O	1,59	1,36
NaOH 0,005 M	1,60	1,57

Tabla T-3 - Procedimiento 4

Fase orgánica cargada de la etapa 2 - 3,24 g/l de Cu<sup>++</sup>

Solución de extracción, g/l de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Fase orgánica extraída, g/l de Cu <sup>++</sup>
100	1,05
150	0,358
250	0,0395*

\* La fase orgánica extraída se lavó con agua. El pH del agua antes de la etapa de lavado era 5,7 y después era 4,6.

#### EJEMPLO U

Se siguió el método del Procedimiento 1 utilizando la 8-(decilmetilbencenosulfonamido)-5-nitroquinolina del Ejemplo XX disuelta a una concentración de 0,1 M en Aromatic 150 y también en benceno. Los resultados se dan en la Tabla U-1 siguiente:

1

Tabla U-1

<u>Disolvente y metal</u>	<u>Fase orgánica, g/l de metal</u>
<u>Aromatic 150</u>	
Cu <sup>++</sup>	2,58
5 Zn <sup>++</sup>	2,56
<u>Benceno</u>	
Cu <sup>++</sup>	2,73
Zn <sup>++</sup>	2,72

10 Análogamente, en el método del Procedimiento 2 con la solución de Aromatic 150, los resultados fueron como sigue:

Tabla U-2

<u>Solución de ajuste del pH</u>	<u>pH del refinado acuoso</u>	<u>Fase orgánica, g/l de Cu<sup>++</sup></u>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M	0,60	0,147
15 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,2 M	1,13	0,391
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 M	1,39	0,530
H <sub>2</sub> O	1,83	0,945
NaOH 0,05 M	1,82	1,05

20 Cuando la solución de Aromatic 150 se cargó al máximo con Cu<sup>++</sup> (2,80 g/l) y se extrajo, el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> acuoso de concentración 250 g/l produjo una fase orgánica extraída con un contenido de Cu<sup>++</sup> de 0,0550 g/l, y el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> acuoso de concentración 150 g/l produjo una fase orgánica extraída con un contenido de Cu<sup>++</sup> de 0,523 g/l.

25

EJEMPLO W

Se emplearon los métodos de los Procedimientos 1 y 2 con una solución 0,1 M en Aromatic 150 de la 8-(decil metilbencenosulfonamido)-5,7-dicloroquinolina del Ejemplo XXI. Los resultados fueron como sigue:

30

1

Tabla W-1 - Procedimiento 1

<u>Metal</u>	<u>Fase orgánica, g/l de metal</u>
Cu <sup>++</sup>	2,62
Ni <sup>++</sup>	2,19
Zn <sup>++</sup>	2,15

5

Tabla W-2 - Procedimiento 2

<u>Solución de ajuste del pH</u>	<u>pH del refinado acuoso</u>	<u>Fase orgánica, g/l de Cu<sup>++</sup></u>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M	0,54	< 0,0005
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,2 M	1,10	0,0067
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 M	1,49	0,0204
H <sub>2</sub> O	2,37	0,253
NaOH 0,05 M	2,50	0,316

10

15 El reactivo del Ejemplo XXI se cargó como máximo con 2,74 g/l de Cu<sup>++</sup> utilizando la solución acuosa de Cu<sup>++</sup> del Procedimiento 1. Los datos de la Tabla W-2 muestran que este reactivo extrae el Cu<sup>++</sup> a un pH más alto que el compuesto nuevo del Ejemplo II que no tiene sustituyentes de cloro.

EJEMPLO Y

20

Se repitió esencialmente el ejemplo W excepto que se utilizó la 8-(dodecilfenilmetanosulfonamido)quinolina del Ejemplo XXII. Los resultados fueron como sigue:

Tabla Y-1 - Procedimiento 1

<u>Metal</u>	<u>Fase orgánica, g/l de metal</u>
Cu <sup>++</sup>	2,61
Ni <sup>++</sup>	2,10
Zn <sup>++</sup>	2,60

25

1

Tabla Y-2 - Procedimiento 2

<u>Solución de ajuste del pH</u>	<u>pH del refinado acuoso</u>	<u>Fase orgánica, g/l de Cu<sup>++</sup></u>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M	0,57	0,130
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 M	1,31	1,15
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,05 M	1,36	1,24
H <sub>2</sub> O	1,55	1,59
NaOH 0,05 M	1,83	1,95
NaOH 0,1 M	2,13	2,21

5

10

Cuando se disolvió a una concentración 0,1 M en Kermac 470B y se puso en contacto con la solución acuosa de Cu<sup>++</sup> del Procedimiento 1, el compuesto del Ejemplo XXII produjo una emulsión de color ámbar que se gelificó al dejarla en reposo:

15

EJEMPLO Z

Se utilizó el método del Procedimiento 1 con una solución 0,1 M en Aromatic 150 de la 8-(n-hexadecano-sulfonamido)quinolina del Ejemplo XXIII. La Tabla Z-1 da los resultados:

20

Tabla Z-1

<u>Metal</u>	<u>Fase orgánica, g/l de metal</u>
Cu <sup>++</sup>	3,07
Ni <sup>++</sup>	2,65
Co <sup>++</sup>	1,76 <sup>##</sup>
Zn <sup>++</sup>	--- <sup>###</sup>

25

<sup>##</sup> Algo de precipitado

<sup>###</sup> Precipitado; por ello, no se analizó la fase orgánica.

30

Cuando se repitió el método del Procedimiento 1 con la solución acuosa que contenía Cu<sup>++</sup> y una solución 0,1 M de la

1 8-(n-hexadecanosulfonamido)quinolina en benceno, el análisis de la fase orgánica separada arrojó 1,59 g/l y se observó alguna precipitación.

EJEMPLO AA

5 Se utilizaron los Procedimientos 1,2 y 4 con una solución 0,1 M de la 8-(2-etilhexanosulfonamido)quinolina del Ejemplo XXIV en Aromatic 150. Los resultados se presentan en las Tablas siguientes:

Tabla AA-1 - Procedimiento 1

10 Metal	Fase orgánica, g/l de metal
Cu <sup>++</sup>	2,85
Ni <sup>++</sup>	2,42
Zn <sup>++</sup>	2,80

Tabla AA-2 - Procedimiento 2

15 Solución de ajuste del pH	pH del refinado acuoso	Fase orgánica, g/l de Cu <sup>++</sup>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M	0,74	0,164
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,2 M	1,16	0,930
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 M	1,32	1,27
H <sub>2</sub> O	1,55	1,72
20 NaOH 0,05 M	1,75	2,00

Tabla AA-3 - Procedimiento 4

Fase orgánica<sup>xx</sup> de la etapa 2 - aproximadamente 2,80 g/l de Cu<sup>++</sup>

25 Solución de extracción, g/l de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Fase orgánica extraída, g/l de Cu <sup>++</sup>	pH de la solución de lavado
100	0,100	5,36
150	0,0025	5,36
200	0,0025	3,93
250	---	4,8

30 <sup>xx</sup> La fase orgánica cargada de partida no se analizó; por ello, el contenido de Cu<sup>++</sup> es estimado.

1

EJEMPLO BB

5

Una solución 0,1 M de la 8-(n-octanosulfonamido)quinolina del Ejemplo XXVII en Aromatic 150 se puso en contacto dos veces para una relación de fases orgánica:acuosa de 1:1 durante 1 hora cada vez con la solución acuosa de  $\text{Cu}^{++}$  del Procedimiento 1. El análisis de la fase orgánica cargada al máximo arrojó 2,20 g/l de  $\text{Cu}^{++}$ . No se apreció evidencia alguna de precipitación.

10

EJEMPLO CC

15

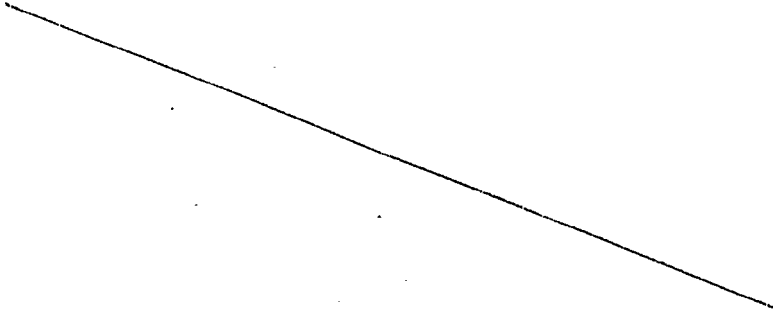
Se utilizó el método del Procedimiento 1 con una solución 0,1 M de la 8-(n-pentanosulfonamido)quinolina del Ejemplo XXVIII en benceno y la solución acuosa que contenía  $\text{Cu}^{++}$ . La fase orgánica separada dió por análisis 3,44 g/l de  $\text{Cu}^{++}$ . En cambio, cuando se realizó un intento de cargar al máximo una solución 0,1 M de la 8-(n-pentanosulfonamido)quinolina en Aromatic 150 como en el Ejemplo BB, se separó de la solución una cantidad moderada de precipitado, que se filtró. El análisis de la fase orgánica filtrada arrojó 0,860 g/l de  $\text{Cu}^{++}$ .

20

EJEMPLO DD

25

Se emplearon también los Procedimientos 1-4 con la 8-(isodecanosulfonamido)quinolina del Ejemplo XXV. Los resultados obtenidos fueron como sigue (solución 0,1 M en Aromatic 150):



1

Tabla DD-1 - Procedimiento 1

<u>Metal</u>	<u>Fase orgánica, g/l de metal</u>
Cu <sup>++</sup>	2,80
Ni <sup>++</sup>	2,50
5 Co <sup>++</sup>	1,80
Co <sup>+++</sup>	0,0006
Zn <sup>++</sup>	2,70

Tabla DD-2 - Procedimiento 2

10

<u>Solución de ajuste del pH</u>	<u>pH del refinado acuoso</u>	<u>Fase orgánica, g/l de Cu<sup>++</sup></u>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M	0,49	0,206
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,2 M	1,06	1,14
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 M	1,23	1,50
H <sub>2</sub> O	1,61	2,25
NaOH 0,05 M	1,62	2,13
15 NaOH 0,1 M	1,87	2,39

Tabla DD-3 - Procedimiento 3

20

<u>Metal</u>	<u>Fase orgánica, g/l de metal</u>
Cu <sup>++</sup>	0,306
"	0,312
"	0,318
"	0,316
"	0,317
"	0,314
Zn <sup>++</sup>	0,356
25 "	0,356
"	0,340
"	0,275
"	0,230
"	0,171

30

Tabla DD-4 - Procedimiento 4

Fase orgánica cargada de la etapa 2 - 2,87 g/l de  $\text{Cu}^{++}$

Solución de extracción, g/l de $\text{H}_2\text{SO}_4$	Fase orgánica extraída, g/l de $\text{Cu}^{++}$	pH de la solución de lavado
-----------------------------------------------------------	----------------------------------------------------	-----------------------------

75	0,0148	3,33
100	0,0083	3,39
150	0,0029	5,85
200	0,0271	4,52

Fase orgánica cargada de la etapa 2 - 2,95 g/l de  $\text{Zn}^{++}$

Solución de extracción, g/l de $\text{H}_2\text{SO}_4$	Fase orgánica extraída, g/l de $\text{Zn}^{++}$	Refinado acuoso, $\text{NH}_3$ - M
-----------------------------------------------------------	----------------------------------------------------	---------------------------------------

25	0,0012	0,018
50	< 0,0005	0,020
75	< 0,0005	0,019
100	< 0,0005	0,020
150	< 0,0005	0,020

EJEMPLO EE

Una solución al 8% peso/volumen de la 8-( $\text{C}_{14}$ - $\text{C}_{16}$ -alquenilsulfonamido)quinolina del Ejemplo XXVI en keroseno Kermac 470B se puso en contacto de acuerdo con el método del Procedimiento 1. El análisis de la fase orgánica separada arrojó 3,66 g/l de  $\text{Cu}^{++}$ .

EJEMPLO FF

Se preparó una solución 0,05 M de  $\text{Ag}^+$  por disolución de 0,84 g de  $\text{AgNO}_3$  y 13,2 g de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  en 20 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  2,0 M y dilución a 100 ml con agua. Una solución 0,1 M de la 8-(decilmetilbencenosulfonamido)quinolina del Ejemplo II en Aromatic 150 se puso luego en contacto para una relación de fases orgánica:acuosa de 1:1 con la solución de  $\text{Ag}^+$  durante 1 hora con agitación. Después de sepa

1 rar las fases, el análisis de la fase orgánica arrojó 2,96  
g/l de  $\text{Ag}^+$ . Porciones de la fase orgánica cargada se pusie  
ron luego en contacto con agitación durante 1 hora con vo-  
lúmenes iguales de diversas soluciones acuosas para ex-  
5 traer la plata de aquélla. Los resultados fueron como sigue:

Tabla FF-1

<u>Solución acuosa de extracción</u>	<u>Fase orgánica extraída, g/l de <math>\text{Ag}^+</math></u>
150 g/l de $\text{H}_2\text{SO}_4$	< 0,01
10 $\text{HNO}_3$ 1,0 M	< 0,01
$\text{HCl}$ 1,0 M	0,04

EJEMPLO GG

Se repitió el Ejemplo FF excepto que la solución  
acuosa de partida se preparó intentando disolver 1,71 g de  
15  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  en 100 ml de agua. Se disolvió casi la totalidad  
del  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , separándose por filtración el precipitado re-  
sidual para dar una solución que estaba próxima a una con-  
centración 0,05 M en  $\text{Hg}^{++}$  (pH 2,02). El análisis de la fa-  
se orgánica cargada separada arrojó 10,5 g/l de  $\text{Hg}^{++}$ . Cuan-  
do se extrajo con un volumen igual de  $\text{HCl}$  1,0 M, la fase  
20 orgánica dió por análisis 0,93 g/l.

EJEMPLO HH

Una solución al 5,5% peso/volumen de la 8--(decil  
metilbencenosulfonamido)quinolina del Ejemplo II en kerosé  
25 no Kermac 470B se puso en contacto con agitación a una re-  
lación de fases orgánica:acuosa de 1:4 con una solución  
acuosa que contenía 2,5 g/l de  $\text{Pb}^{++}$  obtenida por disolución  
de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  en agua (pH ajustado a 7,1 durante la extrac-  
ción). El tiempo de contacto fue de 2,0 minutos. La fase  
30 orgánica separada arrojó por análisis 9,56 g/l de  $\text{Pb}^{++}$ . La

1 fase orgánica cargada se extrajo con  $\text{HNO}_3$  acuoso (150 g/l)  
a una relación de fases orgánica:acuosa de 6:1 para dar  
una fase orgánica extraída estéril. Se observó algo de pre-  
cipitación de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  en la solución acuosa de extracción.

5 Los Ejemplos anteriores muestran la recuperación  
de metales a partir de diversas soluciones acuosas de par-  
tida. Es evidente que el contenido de metales de tales so-  
luciones de partida no es crítico y puede variar amplia-  
mente, siendo únicamente necesario que el proceso extraiga al  
10 menos una porción de las cantidades valiosas de metales con-  
tenidas en aquéllas. En aspectos preferidos, el contenido  
de metales estará comprendido entre 0,1 y 80 g/l de los  
respectivos metales que se están extrayendo.

15

#### REIVINDICACIONES

---

Los puntos de invención propia y nueva que se  
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente  
20 de Invención en España, por VEINTE años, son los que se  
recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un procedimiento para extraer cantidades  
valiosas de  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Ni}^{++}$ ,  $\text{Co}^{++}$ ,  $\text{Zn}^{++}$ ,  $\text{Cd}^{++}$ ,  $\text{Hg}^{++}$ ,  $\text{Ag}^+$  y/o  
 $\text{Pb}^{++}$  de soluciones acuosas de los mismos, que comprende  
25 (a) poner en contacto dichas soluciones acuosas con una fa-  
se orgánica que comprende una solución de una 8-sulfonami-  
doquinolina en un disolvente orgánico esencialmente inmis-  
cible con el agua, con lo que al menos una porción de las  
cantidades valiosas de metales se extraen en la fase orgá-  
30 nica; (b) separar la fase orgánica cargada que contiene

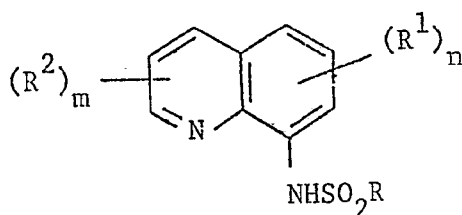
1 las cantidades valiosas de metales extraídas en la forma  
de un complejo con la 8-sulfonamidoquinolina de la solución  
acuosa, y (c) extraer subsiguientemente al menos una por-  
ción de las cantidades valiosas de metales de la fase orgá-  
5 nica por contacto con un medio de extracción acuoso; tenien-  
do tanto la 8-sulfonamidoquinolina como el complejo metáli-  
co de la misma formado durante el procedimiento de extrac-  
ción una solubilidad de al menos 2% en peso en el disolven-  
te inmiscible con el agua.

10 2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivin-  
dicación 1ª en el que el disolvente orgánico esencialmente  
inmiscible con el agua es un hidrocarburo alifático o aro-  
mático o una mezcla de los mismos que tiene un punto de in-  
flamación de al menos 65,5°C determinado por el método ASTM  
15 D-56 (método de vaso cerrado).

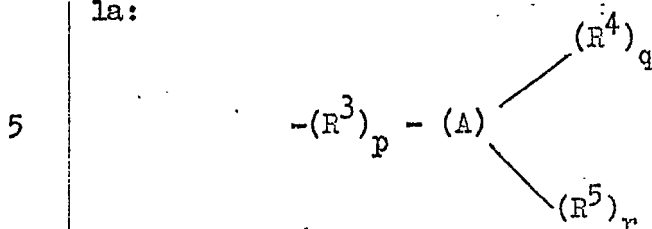
3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivin-  
dicación 1ª o la reivindicación 2ª en el que la sulfonami-  
doquinolina está presente en el disolvente orgánico esen-  
cialmente inmiscible con el agua en una cantidad compren-  
20 dida entre 2 y 50% en peso.

4ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera  
de las reivindicaciones anteriores en el que la cantidad  
valiosa de metal que se extrae es de  $\text{Cu}^{++}$ .

5ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera  
25 de las reivindicaciones anteriores en el que se utiliza  
una 8-sulfonamido-quinolina que tiene la fórmula:



1 donde R representa un radical alcoholilo o alquenilo que con-  
tiene al menos 5 átomos de carbono o un grupo de la fórmu-  
la:



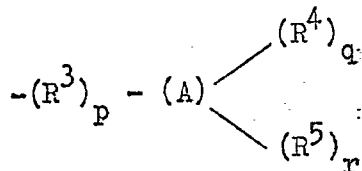
(en la que  $R^3$  representa un radical alcoholeno que tiene  
de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; p es 0 ó 1;  
10 A representa un radical mono- o policíclico en el que el  
anillo o anillos son de 5 ó 6 miembros; q es un número en-  
tero; r es 0, 1 ó 2;  $R_4$  representa un radical alcoholilo o  
alquenilo, siendo el número total de átomos de carbono en  
( $R^4$ )<sub>q</sub> al menos 5, con las condiciones de que cuando q es 2  
15 al menos un radical  $R^4$  contiene 5 átomos de carbono o más,  
y cuando q es 3 al menos un radical  $R^4$  contiene 3 átomos  
de carbono o más; y  $R^5$  representa -Cl, -Br, -NO<sub>2</sub> ó -OR<sup>6</sup>  
donde  $R^6$  representa un radical hidrocarbilo que contiene  
de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; n y m, que  
20 pueden ser iguales o diferentes, son 0, 1, 2 ó 3; y  $R^1$  y  $R^2$ ,  
que pueden ser iguales o diferentes, representan cada uno  
de ellos un radical hidrocarbilo o hidrocarbiloxi que con-  
tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, -Cl,  
-Br ó -NO<sub>2</sub>.

25 6ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivin-  
dicación 5ª en el que R representa un radical alcoholilo o  
alquenilo que contiene de 8 a 20 átomos de carbono.

7ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindi-  
cación 5ª en el que R representa un grupo de la fórmula:

30

1



5

donde  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $A$ ,  $p$ ,  $q$  y  $r$  son como se define en la reivindicación 5ª.

8ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7ª en el que  $p$  es 0.

10

9ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7ª o la reivindicación 8ª en el que el anillo o anillos representados por  $A$  son de 6 miembros.

15

10ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9ª en el que  $A$  representa un radical fenilo,  $q$  es un número entero comprendido entre 1 y 5, y  $q+r$  no es mayor que 5.

11ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10ª en el que  $q$  es 2.

20

12ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11ª en el que un radical  $R^4$  contiene al menos 8 átomos de carbono.

13ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12ª en el que el radical  $R^4$  que contiene al menos 8 átomos de carbono es de cadena ramificada.

25

14ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13ª en el que el radical de cadena ramificada  $R^4$  es un grupo alquilato lineal.

15ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11ª en el que un grupo  $R^4$  representa un radical decilo y el otro grupo  $R^4$  representa un radical metilo.

30

16ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivin

1      dicación 5ª en el que la 8-sulfonamidoquinolina es 8-(de-  
cilmetilbencenosulfonamido)quinolina.

5      17ª.- Un procedimiento para extraer cantidades  
valiosas de  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Ni}^{++}$ ,  $\text{Co}^{++}$ ,  $\text{Zn}^{++}$ ,  $\text{Cd}^{++}$ ,  $\text{Hg}^{++}$ ,  $\text{Ag}^+$  y/o  
 $\text{Pb}^{++}$  de soluciones acuosas de los mismos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-  
tecede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de ciento cinco hojas escri-  
tas a máquina por una sola cara.

Madrid, 08.FEB.1977

P.A.

Oscar de Elzaburu  
Por Poder.

