

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo
con los datos que figuran en la pre-
sente descripción y según el con-
tenido de la Memoria adjunta.

20 NOV. 1978

PATENTE DE INVENCION

NUMERO	456.723
FECHA DE PRESENTACION	10-3-77

A 1

60 PRIORIDADES:	62 PAIS	
61 NUMERO	63 FECHA	
666.525	12-3-76	Estados Unidos
763.452	27-1-77	Estados Unidos

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07D; C25D	65 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION

UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA BETAINA DE UN ACIDO
PIRIDILALQUILSULFONICO.

71 SOLICITANTE (S)

CILAG CHEMIE A.G.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Hochstrasse 209, Schaffhausen. Suiza

72 INVENTOR (ES)

Kurt Pluss y Bruno Romano de Martin ambos de nacionalidad suiza.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. BERNARDO UNGRIA GCIBURU

1

RESUMEN DE LA INVENCION

Nuevas betaínas de ácido piridilalquilsulfónico, útiles como aditivos para los baños de níquelado electro-lítico.

5

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10

15

20

25

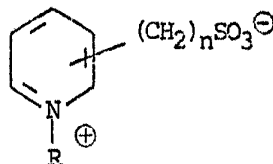
Se han descrito los ácidos piridilsulfónicos o los ácidos piridilalquilsulfónicos como aditivos para los baños de níquelado. En la patente estadounidense 2.839.456, se describe como abrillantador el ácido 4-piridiletanosulfónico en combinación con otros aditivos. Aunque los ácidos 2- y 4-piridinetanosulfónicos mejoran el lustre de las capas de níquel depositadas, no ejercen ninguna influencia sobre su uniformidad. En la patente estadounidense 3.444.056 se mencionan ciertos compuestos cuaternarios de ácido piridin-3-sulfónico como uniformadores y abrillantadores. La betaína del ácido N-metil-piridin-3-sulfónico y la betaína del ácido N-alil-piridin-3-sulfónico mencionadas en esta patente, sin embargo, no son totalmente satisfactorias. Parece que los depósitos de níquel pierden brillo y se vuelven frágiles con una carga de amperios-hora demasiado baja por litro de baño de níquel. Este comportamiento del baño no puede ser evitado por ninguno de los métodos de regeneración empleados en electrodeposición. Los compuestos de esta invención son agentes que producen depósitos de níquel muy uniformes, de excelente ductilidad, en un baño mucho más constante.

30

DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

Esta invención se refiere a una nueva clase de betaínas de ácidos piridilalquilsulfónicos representadas por la siguiente fórmula:

1

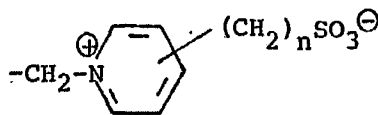


5

10

donde el sustituyente $-(\text{CH}_2)_n\text{SO}_3^\ominus$ se encuentra en la posición 2 o 4 del anillo de piridilo; n es el número entero 1 o 2 y R es un miembro seleccionado entre el grupo formado por metilo; metalilo; CH_2COOH ; $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_x\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$, donde x es el número entero 1 o 2; 2-hidroxi-propilsulfonato sódico; 2-hidroxi-butilsulfonato sódico; 3-hidroxi-butilsulfonato sódico; bencilo; halobencilo; alquil(inferior)bencilo y bencilo sustituido con el grupo

15



20

donde el sustituyente $-(\text{CH}_2)_n\text{SO}_3^\ominus$ se encuentra en la posición 2 o 4 del anillo de piridilo y n es el número entero 1 o 2.

25

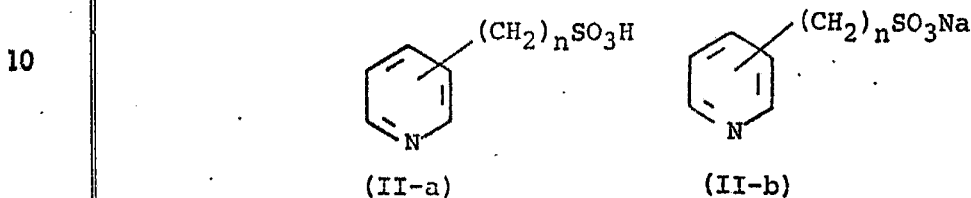
Desde el punto de vista de la nomenclatura, los grupos antes mencionados 2-hidroxi-propilsulfonato sódico, 2-hidroxi-butilsulfonato sódico y 3-hidroxi-butilsulfonato sódico también pueden ser denominados 3-Na-sulfo-2-hidroxi-propilo, 4-Na-sulfo-2-hidroxi-butilo y 4-Na-sulfo-3-hidroxi-butilo, respectivamente. Análogamente, el grupo $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_x\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ antes mencionado puede ser denominado 3-Na-sulfopropilo cuando x es 1 y 4-Na-sulfobutilo cuando x es 2.

30

En el sentido utilizado aquí, el término "alquilo inferior" se refiere a un hidrocarburo alifático de 1 a 4 átomos

1 de carbono y el término "halo" comprende el bromo y el flúor,
siendo el cloro el preferido, es decir, los halógenos de
peso atómico inferior a 80.

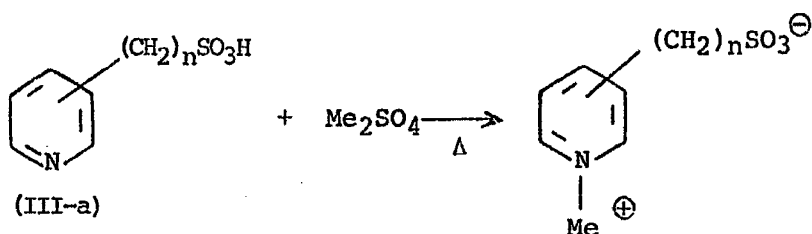
5 Las betainas de ácidos piridilalquilsulfónicos (I) de
esta invención se preparan convenientemente por cuaterniza-
ción de un ácido 2- o 4-piridilalquilsulfónico apropiado
(II-a) o una de sus sales de metal alcalino, preferiblemen-
te la sal sódica (II-b):



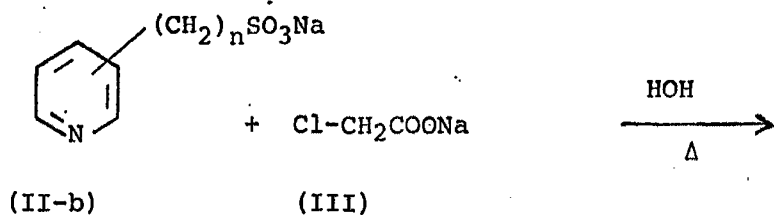
15 donde el sustituyente $-(CH_2)_nSO_3(H,Na)$ se encuentra en la
posición 2 o 4 del anillo de piridilo y n es 1 o 2. La cua-
ternización se realiza utilizando un agente cuaternizante
apropiado, adecuado para introducir el sustituyente R antes
mencionado en el nitrógeno del anillo de la función piridilo,
20 como, por ejemplo, sulfato de dimetilo, cloruro de metalilo,
cloroacetato sódico, propansultona, butansultona, un haluro
de bencilo apropiado, un haloalquilo inferior apropiadamen-
te sustituido y agentes similares, como se describe e ilus-
tra con más detalle más adelante. Los compuestos de fórmulas
(II-a) y (II-b) se obtienen por procedimientos conocidos en
este campo, por ejemplo por reacción entre 2- o 4-vinilpiri-
25 dina y bisulfito sódico, de acuerdo con J. Am. Chem. Soc., 69,
2465 (1947) para la preparación de los ácidos etilsulfónicos
o por reacción entre haloalquilpiridinas apropiadas y sulfi-
to sódico.

30 Para preparar los compuestos de fórmula (I) donde R
es metilo, el precursor (II-a) o (II-b) se hace reaccionar

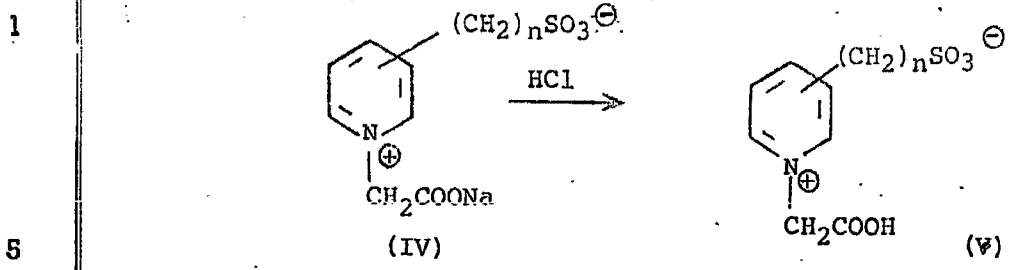
1 con sulfato de dimetilo como agente cuaternizante, general-
mente utilizando un ligero exceso estequiométrico de este
último. Pueden emplearse temperaturas elevadas para aumentar
la velocidad de reacción. Como el sulfato de dimetilo es un
5 líquido a la temperatura ambiente, normalmente es innecesario
utilizar un disolvente orgánico adicional para la reac-
ción de cuaternización. La reacción puede ser ilustrada como
sigue:



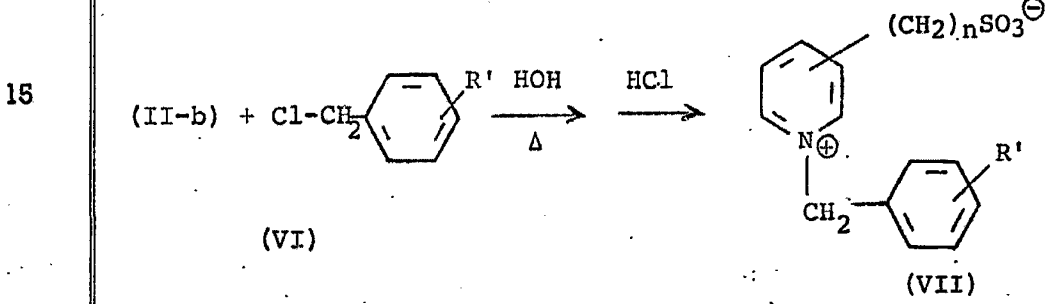
15 Para preparar los compuestos de fórmula (I) donde R
es CH₂COOH, se hacen reaccionar cantidades aproximadamente
equimoleculares del precursor (II-b) y ácido haloacético en
forma de una sal metálica alcalina, por ejemplo sal sódica
(III), en un disolvente acuoso, preferiblemente en condicio-
nes de reflujo. La mezcla de reacción que contiene la sal
20 metálica alcalina así formada se enfría después y se trata
con un ácido mineral adecuado, v.g. ácido clorhídrico, para
convertir la sal (IV) en su correspondiente forma ácida (V).
La reacción anterior puede ser ilustrada como sigue:



30



Los compuestos de fórmula (I) donde R es bencilo, halobencilo o alquil(inferior)bencilo se preparan de forma similar. El precursor (II-b) se hace reaccionar con un haluro de bencilo apropiado (VI), v.g. cloruro de bencilo, cloruro de halobencilo o cloruro de alquil(inferior)bencilo, en agua, preferiblemente en condiciones de reflujo. Después de enfriar y tratar con un ácido mineral, se obtiene el producto N-bencílico sustituido deseado (VII).



R' = H, halo, alquilo inferior.

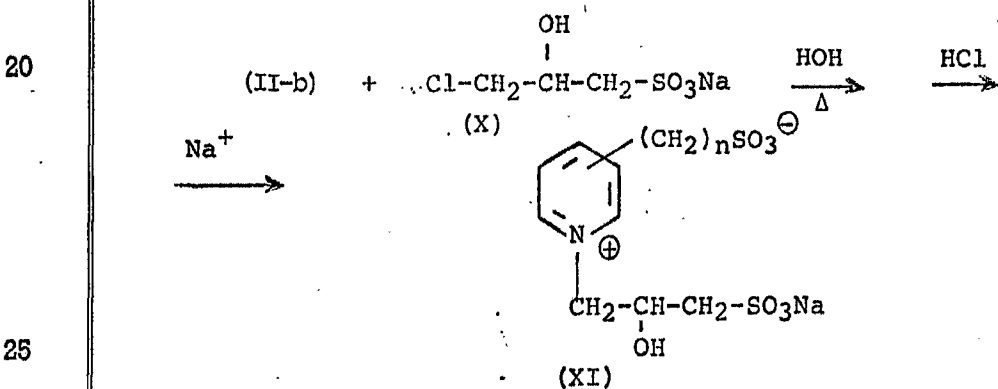
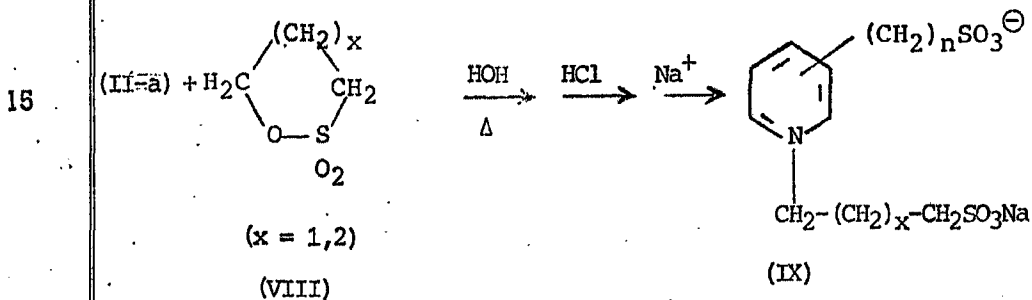
Los compuestos de fórmula (I) donde R es metilalilo pueden ser cuaternizados análogamente, como se ha descrito antes para R igual a una función bencilo, a excepción de que se utiliza cloruro de metalilo como agente cuaternizante.

Los compuestos de fórmula (I) donde R es CH₂(CH₂)_xSO₃Na pueden ser preparados por cuaternización del precursor (II-b) con propansultona o butansultona, respectivamente (VIII), en un disolvente acuoso. Pueden emplearse temperaturas elevadas

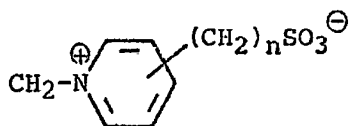
25

30

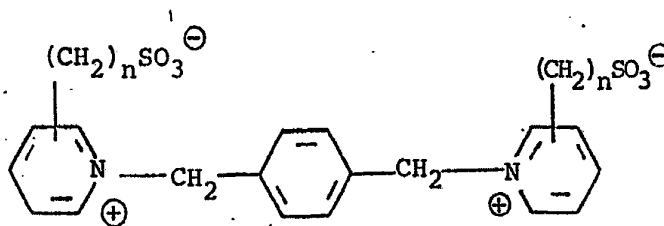
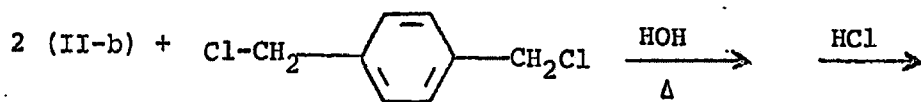
1 para aumentar la velocidad de reacción. Para compensar el
 contenido en ion sodio, se trata la mezcla de reacción con
 un ácido mineral, preferiblemente después de concentrar,
 5 seguido de tratamiento convencional con bases adecuadas que
 forman aniones sódicos, v.g. metilato sódico en metanol, pa-
 ra formar el derivado deseado de alquilsulfonato sódico
 (IX). De forma similar, los compuestos de fórmula (I) donde
 R es 2-hidroxipropilsulfonato sódico, 2-hidroxibutilsulfo-
 nato sódico o 3-hidroxibutilsulfonato sódico se obtienen por
 10 cuaternización (II-b) con un ácido halohidroalquilsulfóni-
 co apropiado en forma de sal sódica, como se ilustra a con-
 tinuación mediante el 2-hidroxipropilsulfonato sódico (X).



30 Para preparar los compuestos de fórmula (I) donde R
 es bencilo sustituido con el grupo:



se hace reaccionar α, α' -dicloroxilol (forma orto, meta y para) con por lo menos dos equivalentes estequiométricos del precursor (II-b), en un disolvente acuoso. Es ventajoso emplear temperaturas elevadas para aumentar la velocidad de reacción. Una vez completada la reacción y después de enfriar la mezcla de reacción, seguido de tratamiento con ácido mineral, se obtienen los productos deseados mediante técnicas de recuperación convencionales. La cuaternización anterior puede ser ilustrada como sigue empleando α, α' -dicloro-p-xilol:



Los compuestos de fórmula (I) de esta invención producen un depósito de níquel muy uniforme, de excelente ductilidad, cuando se utilizan como aditivos para la electrodeposición de revestimientos de níquel en los baños galvánicos de níquel convencionales.

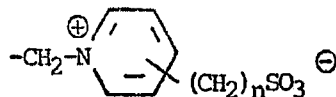
Estos compuestos son adecuados para uso en los baños

1 galvánicos de níquel, sólo o en combinación con otros aditi-
tivos promotores del brillo o de la uniformidad. Por ejem-
plo, se obtiene un brillo óptimo en combinación con los
5 abrillantadores conocidos en general tales como sacarina,
diarilsulfonimidias, ácidos naftalentrissulfónicos o sulfona-
tos, compuestos acetilénicos como, por ejemplo, alcohol pro-
pargílico y similares. Este último es especialmente útil pa-
ra aumentar el efecto de uniformidad de los compuestos de
la invención. Además, estos compuestos pueden ser utilizados
10 en combinación con agentes humectantes convencionales como,
por ejemplo, laurilsulfato sódico o con otros agentes ioni-
zados o no ionizados que disminuyen la tensión superficial.
Los baños galvánicos también pueden contener agentes tampones
convencionales como, por ejemplo, ácido bórico, tartratos,
15 etc.

El baño galvánico está constituido por una solución
ácida de una sal de níquel, generalmente seleccionada entre
el grupo formado por sulfato de níquel, sulfamato de níquel,
20 fluoborato de níquel, cloruro de níquel, acetato de níquel
y similares. También son adecuadas las mezclas de dichas
sales. Son típicos de los baños galvánicos de níquel donde
los compuestos (I) de esta invención pueden ser utilizados
los baños indicados en la patente estadounidense 3.444.056.
25 Los compuestos de esta invención pueden ser ventajosamente
empleados a concentraciones que oscilan aproximadamente en-
tre 0,05 gramos por litro (g/l) y unos 2,0 g/l de baño, aun-
que se prefieren unas concentraciones de 0,1 a 0,5 g/l apro-
ximadamente. Otros parámetros preferidos son: una temperatu-
ra del baño de 50-60°C aproximadamente, un pH alrededor de
30 3,5 a 5,0, siendo el más preferido un pH de 4,5 y una densi-

1 dad de corriente comprendida aproximadamente entre 1 y 10
amperios/dm². El baño puede ser agitado mecánica o neumática-
camente. En este último caso, se recomienda el uso de un
agente humectante que no forme espuma.

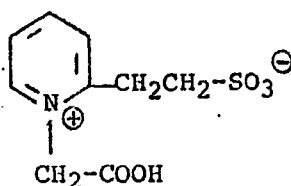
5 A la vista de lo que antecede, esta invención propor-
ciona una mejora de los baños galvánicos para la electrode-
posición de depósitos de níquel uniformes y brillantes, que
comprenden una solución acuosa ácida de por lo menos una
sal de níquel. La mejora de dichos baños consiste en incor-
10 porar una betaína de un ácido piridilalquilsulfónico de fór-
mula (I) a una concentración de aproximadamente 0,05-2,0 g/l
y preferiblemente alrededor de 0,1-0,5 g/l. Los aditivos pre-
feridos de fórmula (I) son aquéllos donde R es bencilo o
bencilo sustituido con el grupo anteriormente descrito:



20 entre los que se encuentran, aunque no exhaustivamente, la
betaína del ácido 2-{N-bencilpiridil-(2)}-etanosulfónico y
el 1,2-bis-{2-(2-sulfoetil)piridinio-(1)-metil} benceno.

Los siguientes ejemplos se dan para ilustrar pero no
limitar el alcance de esta invención.

25 EJEMPLO 1



1 A. Betaína del ácido 2-{N-carboximetil-piridil-(2)}-etano-
sulfónico

5 Se calientan a reflujo durante 5 horas 23,3 g. (0,2 moles) de sal sódica del ácido cloroacético, 41,8 g (0,2 moles) de la sal sódica del ácido 2-piridiletanosulfónico y 50 g de agua. Después de enfriar a 20°C, la mezcla de reacción se trata con 250 g de ácido clorhídrico concentra-
do. El cloruro sódico cristalizado se filtra con succión y la solución se concentra a sequedad a vacío. El residuo
10 se mezcla con 350 ml de metanol. El producto, 27,5 g de betaína del ácido 2-{N-carboximetil-piridil-(2)}-etanosulfónico, que cristaliza a la temperatura ambiente, se separa por filtración en la trompa de agua y se seca a vacío a 110°C; punto de descomposición: 214°C.

15 B. Betaína del ácido 2-{N-carboximetil-piridil(4)}-etano-
sulfónico

Se obtiene de la misma manera, empleando una cantidad equivalente de sal sódica del ácido 4-piridiletanosulfónico y de la sal sódica del ácido cloroacético como sustancias reaccionantes; punto de descomposición: 234°C.

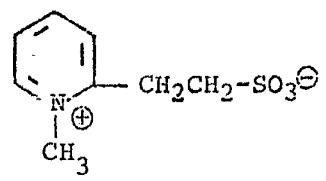
20 C. Betaína del ácido {N-carboximetil-piridil(4)}-metanosul-
fónico

Se obtiene de la misma manera, empleando una cantidad equivalente de la sal sódica del ácido 4-piridilmetanosulfónico y de la sal sódica del ácido cloroacético como sustancias reaccionantes; punto de descomposición: 290°C.

1

EJEMPLO 2

5



10

A. Betaína del ácido 2-{N-metil-piridil-(2)}-etanosulfónico

Se calientan a 150-155°C, 55 g (0,29 moles) de ácido 2-piridiletanosulfónico y 40,7 g (0,32 moles) de sulfato de dimetilo. Dos horas más tarde se deja enfriar la mezcla de reacción a 20°C y se añade una mezcla de 40 ml de etanol y 40 ml de isopropanol. Después de permanecer en reposo durante 24 horas, el producto crudo precipitado se separa por filtración en la trompa de agua. Después de una doble recristalización en metanol, los cristales blancos se secan a vacío a 80°C. El rendimiento final es de 16,8 g de betaína del ácido 2-{N-metil-piridil(2)}-etanosulfónico; punto de descomposición: 209°C.

15

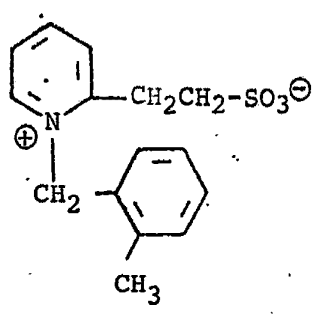
B. Betaína del ácido 2-{N-metil-piridil-(4)}-etanosulfónico

20

Se prepara de la misma manera a partir de cantidades equivalentes del ácido 4-piridiletanosulfónico y del sulfato de dimetilo.

EJEMPLO 3

25



30

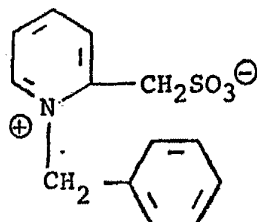
1 A. Betaína del ácido 2-{N-(2-metilbencil)piridil-(2)}-etano-
sulfónico

5 Se someten a reflujo durante 5 horas 41,8 g (0,2 moles) de la sal sódica del ácido 2-piridiletanosulfónico, 28,1 g (0,2 moles) de cloruro de o-metilbencilo y 20 g de agua. Después la mezcla de reacción se deja enfriar a 20°C y se añaden 250 g de ácido clorhídrico concentrado. El cloruro sódico precipitado se filtra en la trompa de agua y el filtrado se concentra a sequedad a vacío. El residuo se mezcla con 200 ml de etanol y la masa cristalina blanca precipitada se separa por filtración en la trompa de agua y se seca a vacío a 110°C para dar 32 g de la betaína del ácido 2-{N-(2-metilbencil)piridil-(2)}-etanosulfónico; punto de descomposición: 223°C.

15 B. Betaína del ácido 2-{N-(2-metilbencil)piridil-(4)}-etanosulfónico

20 Se obtiene de la misma forma, utilizando cantidades equivalentes de la sal sódica del ácido 4-piridiletanosulfónico y del cloruro de o-metilbencilo como sustancias reaccionantes; punto de descomposición: 241°C.

EJEMPLO 4



30 Betaína del ácido {N-bencil-piridil-(2)} metanosulfónico

Se someten a reflujo durante 2 horas, a 100-105°C, 17,3 g (0,1 moles) de la sal sódica del ácido 2-piridilmeta-

1 nosulfónico, 12,7 g (0,1 moles) de cloruro de bencilo y
13 g de agua. La mezcla de reacción se deja enfriar a 20°C
y se añaden 100 ml de ácido clorhídrico concentrado. El clo-
5 ruro sódico precipitado se separa por filtración y la solu-
ción se concentra a sequedad. El residuo se mezcla con 100 ml
de etanol. Los cristales blancos precipitados se separan por
filtración y se secan a vacío a 110°C para dar 13,7 g de
betaína del ácido {N-bencil-piridil-(2)}metanosulfónico; pun-
to de descomposición: 230°C.

10

EJEMPLO 5

Siguiendo los procedimientos de los Ejemplos 3 y 4,
empleando cantidades equivalentes de las sustancias reaccio-
nantes apropiadas, se obtienen los siguientes productos res-
pectivamente:

15

betaína de ácido 2-{N-bencilpiridil-(2)}etanosulfónico; pun-
to de descomposición: 198°C

betaína del ácido 2-{N-bencilpiridil-(4)}etanosulfónico;
punto de descomposición: 234°C

20

betaína del ácido 2-{N-(2-clorobencil)piridil-(2)} etanosul-
fónico; punto de descomposición: 238°C

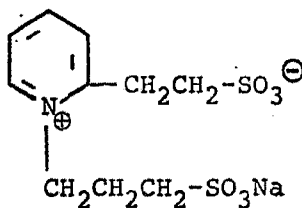
betaína del ácido 2-{N-(4-clorobencil)piridil-(2)}etanosul-
fónico; punto de descomposición: 201°C

25

betaína del ácido 2-{N-(2-clorobencil)piridil-(4)}etanosul-
fónico; punto de descomposición: 237°C.

EJEMPLO 6

30



1 A. Betaína del ácido 2-[N-(3-Na-sulfopropil)piridil-(2)] etanosulfónico

5 Se calientan a 65°C, durante 7 horas, 41,8 g (0,2 moles) de la sal sódica del ácido 2-piridiletanosulfónico, 30,5 g (0,25 moles) de propansultona, 200 g de metanol y 15 g de agua. Después la mezcla de reacción se concentra a vacío y el residuo se mezcla con 200 ml de ácido clorhídrico concentrado. El cloruro sódico precipitado se separa por filtración y las aguas madres se concentran a sequedad. 10 El residuo oleoso se disuelve en 200 ml de metanol y se deja en reposo durante 2 días. Algo de ácido 2-piridiletanosulfónico, que precipita dentro de este periodo de tiempo, se separa por filtración y el filtrado se neutraliza con una solución de metilato sódico al 30% (en metanol). Precipita 15 una sal blanca que se filtra y se seca a vacío a 110°C para dar 17 g de la betaína del ácido 2-[N-(3-Na-sulfopropil)piridil-(2)] etanosulfónico; punto de descomposición: 228°C.

B.

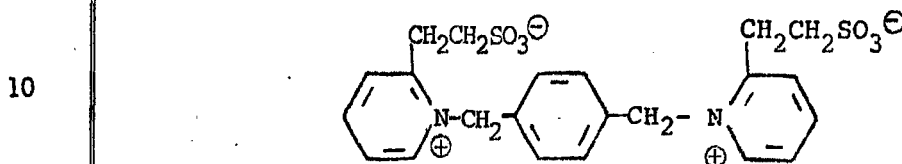
20 Se repite el procedimiento del Ejemplo 6-A a excepción de que se emplea una cantidad equivalente de butansultona en lugar de la propansultona allí utilizada para formar el correspondiente producto, betaína del ácido 2-[N-(4-Na-sulfobutil)piridil(2)] etanosulfónico.

C.

25 Se sigue el procedimiento del Ejemplo 6-A, a excepción de que se utilizan cantidades equivalentes de los materiales de partida apropiados como sustancias reaccionantes, para obtener como productos respectivos los siguientes betaína del ácido [N-(3-Na-sulfopropil)piridil-(4)] metanosulfónico y 30

1 los siguientes productos respectivamente:
betaína del ácido 2-{N-(4-Na-sulfo-2-hidroxibutil)piridil-
(2)}etanosulfónico;
betaína del ácido 2-{N-(4-Na-sulfo-3-hidroxibutil)piridil-
5 (4)}etanosulfónico y
betaína del ácido {N-(3-Na-sulfo-2-hidroxipropil)piridil-
(4)}metanosulfónico.

EJEMPLO 8



15 A. 1,4-Bis-(2-(2-sulfoetil)piridinio-(1)-metil)benzeno

Se calientan a 100-105°C, durante 4 horas, 62,8 g
(0,3 moles) de la sal sódica del ácido 2-piridiletanosulfó-
nico, 17,5 g (0,1 moles) de α, α' -dicloro-p-xilol y 50 g de
agua. Después se enfría la mezcla de reacción y se añaden
200 g de ácido clorhídrico concentrado. El cloruro sódico
20 precipitado se separa por filtración y el filtrado se con-
centra a vacío hasta sequedad. Al residuo se añaden 200 ml
de metanol. Los cristales impuros precipitados se separan
por filtración, se disuelven en 120 ml de agua a 20°C y se
precipitan de nuevo por adición de 480 ml de etanol. La ma-
25 sa cristalina blanca se filtra y se seca a vacío a 110°C pa-
ra dar 26 g de 1,4-bis-(2-(2-sulfoetil)piridinio-(1)-metil)
benzeno; punto de descomposición: >350°C.

B

30 De la misma forma, a excepción de que se emplean can-
tidades equivalentes de las sustancias reaccionantes apropia

1 das, se obtienen los productos respectivos siguientes:

1,2-bis-(2-(2-sulfoetil)piridinio-(1)-metil}benceno; punto

de descomposición: 248°C

5 1,3-bis(2-(2-sulfoetil)piridinio-(1)metil}benceno; punto de

descomposición: 251°C

1,4-bis-(4-(2-sulfoetil)piridinio-(1)-metil}benceno; punto

de descomposición: 258°C.

EJEMPLO 9

10 A continuación ilustramos los baños galvánicos de níquel típicos donde los compuestos de fórmula (I) pueden ser empleados. Se sobreentiende que los compuestos aquí mencionados no se dan para limitar el alcance de la invención a los mismos sino para ilustrar la utilidad de todos los compuestos de fórmula (I).

A

15	Sulfato de níquel.7H ₂ O	310 g/l
	Cloruro de níquel.6H ₂ O	50 g/l
	Acido bórico	40 g/l
20	Sulfato de laurilo	0,2 g/l
	Sacarina	2,0 g/l
	Betaína del ácido 2-(N-bencilpiridil-(2)) etanosulfónico	0,3 g/l
	pH	4,6
	Temperatura	50-60°C
25	Densidad de corriente	1-7 amp/dm ²

B

30	Sulfato de níquel.7H ₂ O	310 g/l
	Cloruro de níquel.6H ₂ O	50 g/l
	Acido bórico	40 g/l
	Sulfato de laurilo	0,2 g/l

1	Sacarina sódica	1,0 g/l
	Sal sódica del ácido 1,3,6-naftalentri-sulfónico	1,0 g/l
5	Betaína del ácido 2-{N-bencilpiridil-(4)} etanosulfónico	0,3 g/l
	pH	4,6
	Temperatura	50-60°C
	Densidad de corriente	1-7 amp/dm ²
	<u>C</u>	
10	Sulfato de níquel.7H ₂ O	280 g/l
	Cloruro de níquel.6H ₂ O	40 g/l
	Acido bórico	40 g/l
	Sulfato de laurilo	0,2 g/l
	Dibencilsulfonimida	8,0 g/l
15	Alcohol propargílico	0,04 g/l
	1,2-bis-{2-(2-sulfoetil)piridinio(1)-metil}benceno	0,15 g/l
	pH	4,6
	Temperatura	50-60°C
	Densidad de corriente	1-7 amp/dm ²

EJEMPLO 10

A. Se sigue el procedimiento del Ejemplo 3-A a excepción de que se emplean 18 g (0,2 moles) de cloruro de metalilo en lugar del cloruro de o-metilbencilo allí utilizado para dar, como producto final, betaína del ácido 2-{N-(2-metilpropen-2-il)-piridil-(2)} etanosulfónico, también conocida como betaína del ácido 2-{N-metalil-piridil-(2)} etanosulfónico, punto de descomposición: 196°C.

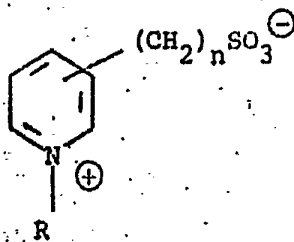
B. La betaína del ácido 2-{N-(2-metilpropen-2-il)piridil-(4)} etanosulfónico, también conocida como betaína del ácido 2-{N-metalil-piridil-(4)} etanosulfónico, punto de

1 descomposición: 208°C, se obtiene de forma similar utilizando
do una cantidad equivalente de la sal sódica del ácido 4-
piridiletanosulfónico y del cloruro de metalilo como sus-
tancias reaccionantes.

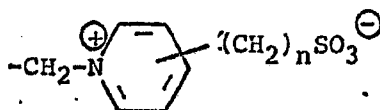
5 En resumen, la Patente de Invención que se solicita
ta deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

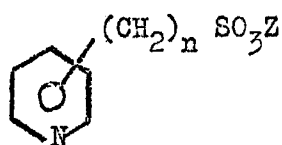
1. Un procedimiento para la preparación de una
betaína de un ácido piridilalquilsulfónico, útil como aditi-
10 vativo de un baño de electrodeposición de níquel, para pro-
ducir un depósito de níquel mejorado, uniforme y brillante,
de fórmula:



20 donde el sustituyente $-(CH_2)_n SO_3^-$ se encuentra en la po-
sición 2 ó 4 del anillo de piridilo; n es el número entero
1 ó 2 y R es un miembro seleccionado entre el grupo formado
por metilo; metalilo; CH_2COOH ; $CH_2(CH_2)_x CH_2SO_3Na$, donde x
es el número entero 1 ó 2; 2-hidroxiopropilsulfonato sódico;
2-hidroxiobutilsulfonato sódico; 3-hidroxiobutilsulfonato
sódico; bencilo; halobencilo donde dicho halógeno tiene un
peso atómico inferior a 80; alquil (inferior) bencilo don-
25 de dicho alquilo inferior contiene de 1 a 4 átomos de car-
bono y bencilo sustituido con el grupo



1 donde el sustituyente $-(\text{CH}_2)_n \text{SO}_3^-$ se encuentra en la po-
sición 2 ó 4 del anillo de piridilo y n es el número entero
1 ó 2, a una concentración de 0,05-2,0 gramos por litro apro-
ximadamente cuyo procedimiento consiste en hacer reaccionar
5 un ácido 2- ó 4-piridilalquilsulfónico o sus sales metálicas
alcalinas de fórmula:



(II)

10

donde Z representa hidrógeno o un metal alcalino preferi-
blemente sodio, y el sustituyente $(\text{CH}_2)_n \text{SO}_3\text{Z}$ se encuentra
en la posición 2 ó 4 del anillo de piridilo y n es 1 ó 2,
con un agente cuaternizante apropiado de fórmula:

15

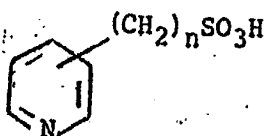


20

donde X es un grupo saliente que hace el compuesto adecuado
para la introducción del sustituyente R antes definido sobre
el nitrógeno del anillo de la función piridilo, preferible-
mente con calefacción, para provocar la cuaternización de
dicho nitrógeno.

25

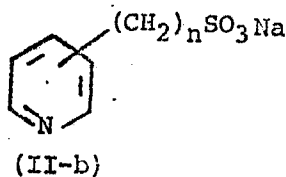
2. Un procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque se cuaterniza, preferiblemente a elevada
temperatura un ácido 2 ó 4-piridilalquilsulfónico apropiado
de fórmula:



(II-a)

30

o sus sales metálicas alcalinas



5 donde Z es un metal alcalino, preferiblemente sodio, y el sustituyente $-(CH_2)_nSO_3(H,Me)$ está en la posición 2- ó 4- del anillo de piridilo, y n es 1 ó 2 con un agente cuaternizante apropiado para introducir el sustituyente R en el anillo de nitrógeno en la función piridilo, comprendiendo

10 dicho agente cuaternizante un dimetil sulfato, halvacetato sódico, propanosultona, butansultona, un haluro de bencilo apropiado o un haloalquilo inferior.

3. Un procedimiento según la reivindicación 1, para la preparación de betaína del ácido 2- { N-bencilpiridil-

15 (2) } etanosulfónico, caracterizado por calentar a reflujo la sal sódica del ácido 2-piridiletanosulfónico con cloruro de bencilo.

4. Un procedimiento según la reivindicación 1, para la preparación de betaína del ácido 2- { N-bencilpiridil-

20 (4) } etanosulfónico caracterizado por calentar a reflujo la sal sódica del ácido 4-piridiletanosulfónico con cloruro de bencilo.

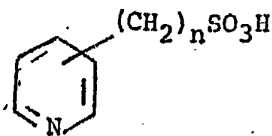
5.- Un procedimiento según la reivindicación 1, para la preparación de 1,2-bis- { 2-(2-sulfoetil)-piridinio-(1)-

25 metil } benceno, caracterizado por hacer reaccionar la sal sódica del ácido 2-piridiletanosulfónico con α, α' -dicloro-0-xilol.

6. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por cuaternizar, preferiblemente a elevada

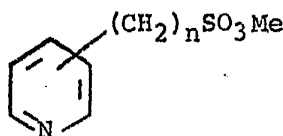
30

1 temperatura un ácido 2- ó 4-piridilalquilsulfónico de fórmula:



(II-a)

o su sal de metal alcalino



10

15

20

donde Me es un metal alcalino, preferiblemente sodio y el sustituyente $-(CH_2)_nSO_3(H,Me)$ está en la posición 2- ó 4- del anillo de piridilo, y n es 1 ó 2 con un agente cuaternizante apropiado para introducir el sustituyente R definido anteriormente en el anillo de nitrógeno de la función piridilo, comprendiendo dicho agente cuaternizante un dimetil sulfato, haloacetato de sodio, propansultona, butansultona y un haluro de benzilo apropiado o un haloalquilo inferior sustituido apropiado.

25

7. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA BETAINA DE UN ACIDO PIRIDILALQUILSULFONICO.

30

1 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente Memoria descriptiva que consta de veinticuatro
páginas mecanografiadas.

5 Madrid, 10 de Marzo de 1977
 BERNARDO UNGRIA
 P.P.



10

15

20

25

30