

200647

PATENTE DE INVENCION

SC.939/981.

200647



MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

" Procedimiento de hidrogenación catalítica ".

=====

SOLICITANTE: SOCIÉTÉ DES USINES CHIMIQUES RHONE-POULENC,
domiciliada en 21 Rue Jean Goujon, Paris,
Francia.

====

Ya es sabido que los borohidruros alcalinos ejercen una acción reductora sobre las soluciones de sales de los metales pesados, la reducción pudiendo llegar en ciertos casos hasta los metales mismos mientras que en 5. otros casos, por ejemplo, para el níquel o el cobalto, la reacción dá lugar a un boruro metálico.

La sociedad solicitante ha descubierto que los precipitados obtenidos por acción de un borohidruro alcalino sobre una solución de por lo menos una sal de níquel, de 10. cobalto o de cobre constituyen unos catalizadores de hidrogenación de buena actividad.



27

- Por consiguiente, la invención se refiere a un procedimiento de hidrogenación catalítica, caracterizado por el empleo de catalizadores constituidos por los productos de reacción de un borohidruro alcalino y de una sal de níquel, de cobalto o de una mezcla de tales sales.
- 15.

- Es posible, según se ha descrito anteriormente, hacer reaccionar una sal metálica sobre una solución de borohidruro, pero como los precipitados formados catalizan la descomposición del borohidruro, es más conveniente desde el punto de vista económico, efectuar la operación en sentido inverso, es decir, verter, de preferencia lentamente, la solución de borohidruro en una solución de por lo menos una de las sales metálicas, mencionadas anteriormente.
- 20.

- La precipitación puede hacerse en medio acuoso, eventualmente ligeramente acidulado; también se puede operar en medio que no sea acuoso, por ejemplo, metanólico y obtener de este modo productos que tengan igualmente una buena actividad catalítica.
- 25.

- También se puede efectuar la precipitación en presencia de una sustancia pulverulenta, por ejemplo tierra de infusorios, y obtener de este modo catalizadores sobre soporte.
- 30.

- Los ejemplos siguientes están destinados a ilustrar la invención pero sin limitarla en modo alguno.
- 35.

EJEMPLO 1.

Se añaden en 15 minutos, 27 cm^3 de una solución acuosa a 10% de borohidruro de sodio a 121 cm^3 de una solución



- acuosa a 5% de cloruro de níquel hexahidratado agitado
40. mecánicamente. Cuando ha cesado el desprendimiento gaseoso el precipitado formado se lava por decantación sucesivamente con agua destilada y después con alcohol absoluto. Utilizado como catalizador para la hidrogenación de 20 cm³ de una solución de safrol a 30% en acetato de etilo y en presencia de
45. 20 cm³ de alcohol etílico absoluto, permite la obtención del dihidrosafrol en cantidad teórica en 20 minutos a la presión atmosférica y a la temperatura de 182, es decir, sensiblemente en el mismo tiempo, siendo por lo demás todas las cosas iguales, que con un níquel tipo Raney (obtenido por ataque
50. aloalino de una aleación NI/Al).

EJEMPLO 2.

- Reemplazando en el Ejemplo anterior el cloruro de níquel por la cantidad correspondiente de sulfato de níquel, se obtiene un catalizador de actividad comparable
55. para la hidrogenación del safrol.

EJEMPLO 3.

- Utilizando el acetato de níquel en proporciones correspondientes, el catalizador obtenido manifiesta en la hidrogenación del safrol una actividad superior a la de
60. un níquel tipo Raney, fijándose la cantidad teórica de hidrógeno en 15 minutos.

EJEMPLO 4.

- Se trabaja como en el ejemplo 1, pero añadiendo al cloruro de níquel, al principio del paso de la solución de
65. borohidruro de sodio, 0,5 cm³ de ácido acético a 30% y



repetiendo dicha adición después de haber vertido un tercio, y después dos tercios de la solución, se obtiene un catalizador cuya actividad es idéntica a la de un níquel tipo Raney para la hidrogenación del safrol.

70. EJEMPLO 5.

Operando como en el ejemplo 1, pero reemplazando el borohidruro de sodio por la cantidad correspondiente de borohidruro de potasio se obtiene un catalizador que presenta la misma actividad en la hidrogenación del safrol que

75. el catalizador utilizado en el Ejemplo 1.

EJEMPLO 6.

Reemplazando en el Ejemplo 1, el cloruro de níquel por el cloruro de cobalto en cantidad equivalente, se obtiene igualmente un catalizador que se utiliza para hidrogenar

80. el safrol (16 g. en solución en 80 cm³ de alcohol absoluto). A 50 Kg. de presión y a la temperatura de 60° la hidrogenación se termina en 17 minutos.

EJEMPLO 7.

Se vierten en 15 minutos en 116 cm³ de una solución

85. acuosa al 5% de sulfato de cobre cristalizado 30 cm³ de una solución de borohidruro sódico al 10%, se obtiene un precipitado que permite hidrogenar 16 g. de safrol en solución en 80 cm³ de alcohol absoluto en 30 minutos a 50 kg. de presión a 90°.

90. EJEMPLO 8.

Se mezcla íntimamente en el mortero 6,5 g. de tierra de infusorios con 6 g. de cloruro de níquel hexahidratado



27 NOV

95. disuelto en 10 cm^3 de agua. A la pasta fluida obtenida se añade con agitación durante 15 minutos, 27 cm^3 de una solución de borohidruro sódico al 10%. Después de lavado el polvo negro obtenido se utiliza como en el ejemplo 1. La actividad catalítica es la misma que la del producto del Ejemplo 1.

EJEMPLO 9.

100. El catalizador preparado según el Ejemplo 1, agitado a presión y temperatura ordinarias con 20 cm^3 de una solución a 14,4% de furfurool en el acetato de etilo y 20 cm^3 de alcohol absoluto, permite fijar en 30 minutos el 30% de la cantidad de hidrógeno correspondiente a la formación del alcohol furfurílico. Si se añade en dicho momento en el medio reaccional $0,5 \text{ cm}^3$ de sosa al 40%, la velocidad de hidrogenación aumenta y la cantidad teórica de hidrógeno es absorbida en 2 horas (duración total).

105.

EJEMPLO 10.

110. En una solución de 61 g. de cloruro de níquel hexahidratado en 1200 cm^3 de agua, se añaden durante 40 minutos una solución de 27 g. de borohidruro sódico en 270 cm^3 de agua. La temperatura se eleva de 25 a 40°. Se la deja reposar, se decanta y filtra. Se lava con 3 litros de agua.

115. En un autoclave de hidrogenación se carga el catalizador preparado de este modo y una solución de 100 g. de complejo clorocálcico de la estreptomina en 280 cm^3 de agua. Se hidrogena a una presión de 50-60 kg. a una temperatura de 70-75° durante tres horas. Se deja refrigerar el autoclave a la temperatura ordinaria y se filtra el catalizador.

120. Al final de la hidrogenación el "test" al maltol férrico



indica un contenido en estreptomicina de un 0,3%. Después se trata el filtrado con el carbonato de amonio para precipitar el ión cálcico, después se transforma del modo conocido el clorhidrato de dihidroestreptomicina en sulfato de

125. dihidroestreptomicina puro en estado sólido.

EJEMPLO 11.

Se prepara un catalizador de boruro de níquel que encierra 2% de cobalto, precipitado por el borohidruro potásico en las condiciones del Ejemplo 10, una solución

130. de cloruro de níquel, adicionada de la cantidad deseada de cloruro de cobalto. Se efectúa la hidrogenación como en el Ejemplo 1, pero a partir de 15 g. de complejo clorocálcico de la estreptomicina en solución a 30% y con 5% de catalizador, a una temperatura de 76-78° a una presión de unos

135. 140 kg/cm². Al cabo de una hora de hidrogenación la prueba o "test" al maltol férrico indica un contenido en estreptomicina inferior a 1%.

EJEMPLO 12.

Se carga en un autoclave al catalizador obtenido

140. como en el ejemplo 10 a partir de 61 g. de cloruro de níquel, 100 g. de sulfato de estreptomicina y de agua destilada, para alcanzar un peso total de 300 g.

Se hidrogena a una presión de 20 kg./cm² a 75° durante tres horas. Se deja refrigerar y filtra el catali-

145. zador. El ensayo o "test" al maltol férrico indica un contenido en estreptomicina de un 0,4%. El sulfato de dihidroestreptomicina se aísla después del modo conocido.

N O T A

2101

Descrita suficientemente la naturaleza del

150. invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de
155. patente presentada en Francia con fecha 29 de diciembre de 1950, nº602.368, acogándose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en
160. España: "Procedimiento de hidrogenación catalítica"; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.-Procedimiento de hidrogenación catalítica, caracterizándose porque se emplean catalizadores de hidrogenación constituidos por los precipitados obtenidos por la

165. acción de una solución de borohidruro alcalino sobre una solución de por lo menos una sal de níquel, de cobalto o de cobre.

2ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque los catalizadores se preparan vertiendo

170. una solución de un borohidruro alcalino en una solución de por lo menos una sal de níquel, de cobalto o de cobre.

3ª.- Procedimiento de hidrogenación catalítica; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de siete hojas escritas a máquina por

175. una sola cara.

Madrid, 27 Noviembre 1951.

SOCIÉTÉ DES USINES CHIMIQUES RHÔNE-POULENC.
P.P. de J. GÓMEZ ACEBO y MODEJ