

2 0 2 2 6 4

202264



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

a favor de

PERFOGIT SOC. PER AZ. - de nacionalidad italiana - domici-  
liada en MILANO (Italia) Via Omenoni, 2

por:

" Procedimiento para la obtención del dihidropirano "

====:oOo:=====

M e m o r i a   D e s c r i p t i v a

El objeto de esta patente lo constituye un pro-  
cedimiento perfeccionado para la obtención del dihidropirano  
por deshidratación catalítica del alcohol tetrahydrofurfuri-  
lico.

202264<sup>26FE</sup>



Esta reacción es en principio ya conocida. La encontramos citada por Paul, en el Bull.Soc.Chim.France 4,53, 1489-1495 así como en otras publicaciones del mismo autor que la efectúa empleando como catalizador el óxido de aluminio. Se produce una deshidratación y la llamada "transposición metilénica" que consiste en una emigración de la doble unión. La misma reacción ha sido estudiada por otros autores que han introducido en ella algunos perfeccionamientos variando ligeramente las condiciones de reacción a fin de conseguir mejorar el rendimiento. Véase a este propósito el trabajo de Sawyer y Andrus en Org.Synth.23,25 que efectúan la deshidratación en tubo cerrado y en caliente en presencia de óxido de aluminio así como Kline y Turkevich, J.Am. Chem.Soc.67,498 y la patente inglesa nº 547.334.

Es objeto de esta patente un procedimiento perfeccionado para efectuar la deshidratación catalítica del alcohol tetrahidrofurfurilico para transformarlo en dihidropirano y que permite obtener rendimientos superiores a los considerados hasta ahora como posibles, rendimientos que alcanzan hasta 90-95%. El procedimiento en cuestión se caracteriza prácticamente por el hecho de que la deshidratación catalítica se efectúa bajo una depresión conveniente. Se hacen pasar vapores de alcohol tetrahidrofurfurilico sobre óxido de aluminio a una temperatura superior a 300°C. y comprendida preferiblemente entre 300 y 370°C. con una depresión no sensiblemente inferior a 200 milímetros de mercurio (con lo que se entiende que la presión en el interior del aparato es por lo menos inferior en 200 milímetros de mercurio con relación a la presión atmosférica). A continuación se separan los productos de punto de ebullición elevado que se forman en cantidad mínima durante la reacción del agua

26 FEB 5



y del dihidropirano. Estos últimos se separan en dos capas, de las cuales la superior es el dihidropirano que puede ser separado mecánicamente a no ser que se desee proceder a su rectificación para conseguir un elevado grado de pureza.

5                   Conviene observar que aumentando la depresión por encima del valor mínimo antes indicado se aumenta el rendimiento. Así pues se prefiere trabajar con una depresión comprendida entre 500 y 650 milímetros de mercurio, depresión que se ha considerado ser la óptima para práctica industrial  
10 del objeto de esta patente. Esto no quiere decir que con un vacío todavía mayor no aumente todavía más el rendimiento, más bien ello sucede aún cuando dentro de estrechos límites y por consiguiente entra perfectamente en los límites de esta patente el uso de un mayor vacío. Pero los vacíos tan ele-  
15 vados requieren el uso de un fuerte enfriamiento dada la volatilidad del dihidropirano y es por tanto preferible evitarlos. Por el contrario, por lo que se refiere a la temperatura, esta puede variar con relación al grado óptimo antes indicado pero los rendimientos son inferiores como por  
20 otra parte ha sido ya indicada por otros autores al describir los métodos ya conocidos.

                  Damos a continuación un ejemplo de ejecución del procedimiento objeto de esta patente, comprendiéndose que este no es limitativo en modo alguno y que este procedimiento  
25 es susceptible de diversas modificaciones por parte de los técnicos sin apartarse de los límites de esta patente.

                  Así también el catalizador citado en el ejemplo (que es el comunmente empleado para esta reacción) puede ser modificado o variado para mejorar el rendimiento sin que deje  
30 de poderse emplear ventajosamente el procedimiento objeto de esta patente.



Un ejemplo de ejecución es pues el siguiente: Se hacen pasar los vapores de 1 Kg. de alcohol tetrahydrofurfurilico por encima de 500 cc. de óxido de aluminio granulado, en un aparato de catalisis de tipo ya conocido y que por tanto no es necesario describir, a una temperatura de unos 360°C y con una depresión de 580-600 milímetros de mercurio. Los productos que salen del aparato de catalisis contienen substancias de punto de ebullición elevado que se han formado junto con el dihidropirano y que alcanzan a 0,5-1% del alcohol tetrahydrofurfurilico empleado; estas substancias son preferiblemente, aún cuando ello no es absolutamente necesario, separadas inmediatamente por gravedad o por otros medios convenientes. A continuación se enfrían los vapores de agua y dihidropirano hasta una temperatura de unos 5°C obteniéndose así dos capas líquidas superpuestas de las cuales puede separarse fácilmente la inferior. Queda la capa superior de dihidropirano ligeramente impuro con un color verde parduzco y perfectamente limpida y transparente. Si para el objeto a que se le destina se desea obtener un dihidropirano de mayor pureza que el así obtenido se somete este a la destilación. En primer lugar destila un producto de cabeza formado por agua y dihidropirano, destila luego el dihidropirano puro e incoloro y queda un residuo líquido en cantidad de 5% como máximo. El rendimiento total de dihidropirano, incluyendo el dihidropirano contenido en el producto de cabeza de la destilación que a su vez puede ser separado del agua por el mismo procedimiento indicado, alcanza a 86-94%.

Para poner de relieve las ventajas del procedimiento objeto de esta patente, puede darse el siguiente ejemplo. Repitiendo exactamente las mismas operaciones antes descritas, en iguales condiciones pero a la presión atmosférica



5 se obtiene como producto de la deshidratación catalítica, un líquido de color verde oscuro que deja un residuo de 10-15%. El rendimiento total es solamente de 75% y ya durante la deshidratación se tienen pérdidas de 5-10% debidas a la formación de productos secundarios gaseosos. Por otra parte la duración del catalizador es menor de la que se consigue operando tal como se ha descrito en el ejemplo anterior.

10 Se comprenderá que este ejemplo tiene solo un valor ilustrativo y que en la práctica podrán introducirse variaciones y modificaciones así como determinar las variables de las operaciones y las condiciones óptimas en cada caso sin apartarse por ello de los límites y alcance de esta patente.

15

====: N O T A :====

Se reivindica como objeto de esta patente:

- 20 1.- Procedimiento para la obtención del dihidropirano caracterizado por tratar alcohol tetrahidrofurfurílico en caliente en presencia de un catalizador y a presión reducida.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el catalizador empleado es el óxido de aluminio.
- 25 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el catalizador contiene óxido de aluminio.
- 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores en el cual la depresión no es sensiblemente inferior a 200 milímetros de mercurio.
- 30 5.- Procedimiento según una o más de las reivindicaciones anteriores, en el cual la temperatura de reacción

202264



es superior a 300°C.

6.- Procedimiento según la reivindicación 4, en el cual la depresión está comprendida prácticamente entre 550 y 650 milímetros de mercurio.

5 7.- Procedimiento según la reivindicación 5, en el cual la temperatura de reacción está comprendida prácticamente entre 340 y 370°C.

10 8.- Procedimiento para la obtención del dihidropirano que comprende el pasaje del alcohol tetrahidrofurfurílico sobre un catalizador apropiado a temperatura superior a 300°C. y a una depresión no sensiblemente inferior a 200 milímetros de mercurio, la separación de los productos de punto de ebullición elevado formados y el enfriamiento de los productos de reacción restantes, constituidos principalmente por dihidropirano.

15 9.- Procedimiento para la obtención de dihidropirano que comprende todas las operaciones citadas en la reivindicación 8 y además la purificación del dihidropirano por eliminación de la capa acuosa más pesada que se forma en la parte inferior de los productos de reacción enfriados.

20 10.- Procedimiento para la obtención del dihidropirano que comprende todas las operaciones citadas en la reivindicación 9 y además una purificación ulterior del dihidropirano, por destilación, con recuperación eventual del dihidropirano que pasa con los productos de cabeza de la destilación.

25 30 11.- Procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 7, en el cual los productos de reacción son separados por gravedad, por destilación o bien por cualquier otro medio, en diversas fracciones para obtener de ellos el dihidropirano con el grado de pureza deseado.

202264

26 FEB



12.- Procedimiento para la obtención del dihidropirano mediante la deshidratación catalítica del alcohol tetrahidrofurfurílico a presión inferior a la presión atmosférica tal como se ha descrito.

5

13.- Procedimiento para la obtención del dihidropirano.

Esta memoria consta de siete páginas, escritas por una sola cara.

BARCELONA, 26 FEB. 1952

P.A.

JOSÉ M.º EOLIBAR  
F.P.