

AÑO 1957

Expediente núm.

23 8381



REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

238381

PATENTE DE INVENCIÓN

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE INVENCIÓN** por 20 años, en España

a favor de

MERCK & CO. Inc., de nacionalidad
norteamericana domiciliado en RAHWAY (New Jersey) E.U.
calle de East Lincoln Avenue núm. 126

por:

Procedimiento para la obtención de compuestos de tetra
hidrofurfurano.

Nº 4172

Agente Sr.

JE.

238381



=====

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

=====

a favor de

MERCK & CO. Inc., de nacionalidad norteamericana, domiciliada en RAHWAY (New Jersey, E.U.) 126 East Lincoln Avenue,

por:

"Procedimiento para la obtención de compuestos de tetrahydrofurfurano".

=====

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

Este invento se refiere a derivados de 5-hidroximetil-furfural, y tiene por objeto un procedimiento para la obtención de una serie de compuestos de tetrahydrofurfurano. De conformidad con el invento, se somete 5-

228381



hidroximetil-furfural a aminación reductiva con un catalizador adecuado, para formar compuestos del tipo indicado.

5 Si se somete 5-hidroximetil-furfural a aminación reductiva con amoníaco, se forma un compuesto de la estructura representada por la fórmula 1 de la hoja de fórmulas, anexa a esta memoria.

10 Cuando se somete 5-hidroximetil-furfural a aminación reductiva con una amina, el compuesto resultante se puede expresar por la fórmula 2 de la hoja de fórmulas, en la cual R_1 y R_2 pueden ser uno de los radicales del grupo integrado por hidrógeno, hidrocarburos alquílicos, arílicos, aralquílicos, alicíclicos, y sus derivados oxigenados, halogenados, nitrados y sulfonados.

15 El procedimiento de esta invención comprende la aminación reductiva de 5-hidroximetil-furfural con un compuesto nitrogenado del grupo formado por amoníaco y aminas, tales como, etilamina, dimetilamina y etanolamina.

20 El 5-hidroximetil-furfural es un compuesto conocido, disponible en la actualidad, y se emplea en el procedimiento del invento con cualquier catalizador adecuado, como níquel Raney, y un compuesto nitrogenado a propósito para formar la tetrahidrofuranamina. Los siguientes ejemplos dan idea del procedimiento realizado
25 conforme al invento para la producción de los citados compuestos.

EJEMPLO I. Aminación reductiva de 5-hidroximetil-furfural con amoníaco.

30 Se disolvieron 50 g. (0.395 mol) de 5-hidroximetil-

238381



metilfurfural (destilado) en 135 c.c. de reactivo metanol; se añadieron 20 c.c. de amoniaco líquido (15,2 g. = 0,9 mol), con 1-1/2 cucharaditas de níquel Raney, y la mezcla se sometió a una presión de hidrógeno de 385-420 kilogramos por centímetro cuadrado. Después de calentar a 150°C, agitando durante diez horas, la mezcla se enfrió, se separó del catalizador por filtración, y se eliminaron las sustancias volátiles sobre un baño de vapor. El residuo oscuro se destiló a 0,08 mm., y el producto separado hirvió a 76,6-81,8°C a esta presión. El líquido viscoso, claro como el agua, alcohol 5-aminometil-tetrahidrofurfurilico, pesó 41,18 g. (79,5%); $N_D^{25,2} = 1,4870$. En esta tanda se tomaron tres fracciones: 3,90 g. con $N_D^{25,2} = 1,4860$; 23,69 g. con $N_D^{25,2} = 1,4872$, y 13,59 g. con $N_D^{25,2} = 1,4868$, que se combinaron según queda descrito. Densidad 1,1008. Análisis calculado para $C_6H_{13}NO_2$: C, 54,94%; H, 9,99%; N, 10,68%. Hallado: C, 55,20%; H, 9,85%; N, 10,85%.

EJEMPLO II. Aminación reductiva de 5-hidroximetil-furfural con etilamina.

Una mezcla de 25,2 g. (0,2 mol) de 5-hidrometil-furfural (destilado) y 63,5 g. de solución de etilamina al 70% se añadió a 66,7 c.c. de metanol (enfriado durante la mezcla). El conjunto se oscureció. Se añadió una cucharadita de níquel Raney, y la solución se calentó a 150°C durante veinte horas en atmósfera de hidrógeno, a la presión de 420 kilogramos por centímetro cuadrado.

Después de enfriar, la solución (ligeramente amarilla) se separó del catalizador por filtración y se destiló después de eliminar el metanol. El rendimiento fué de 24,5 g. (77,1%) de alcohol N-etil-5-aminometil -

28 Oct
238381



tetrahidrofurfurilico, que destiló a 72-75°C y 0,220 mm.;
 $N_D^{25} = 1,4709$. Análisis calculado para $C_8H_{17}NO_2$: C, 60,34%;
H, 10,76%; N, 8,80%. Hallado: C, 60,59%; H, 10,79%; N,
8,53%.

5 EJEMPLO III. Aminación reductiva de 5-hidroximetil-
furfural con dietilamina.

Una mezcla de 25,2 g. de 5-hidroximetil-furfural
(0,2 mol) en 35 c.c. de metanol se trató con 73,1 g.
(107 c.c. = 1 mol) de dietilamina recién destilada. La
10 mezcla se calentó y oscureció notablemente. Se añadió
una cucharadita de níquel Raney, y la mezcla se trató
a 150°C y a una presión de hidrogeno de 350-420 kilogramos
por centimetro cuadrado, durante doce horas.

Después de separar por filtración el catalizador
15 de la mezcla enfriada, a través de un producto Supercel
y Darco, se eliminaron el disolvente y la dietilamina
por destilación en vacío en el aspirador. El producto
se destiló a 0,20 mm., punto de fusión 77-78,5°C. El
rendimiento en alcohol N-dietil-5-aminometil-tetrahidro
20 furfurílico fué de 14,71 g. (39,4%), $N_D^{28} = 1,4650$, lí-
quido claro como el agua, muy higroscópico, con escaso
olor y reacción fuertemente alcalina. Análisis calcula-
do para $C_{10}H_{21}NO_2$: C, 64,13%; H, 11,30%; N, 7,48%. Halla-
do: C, 63,20%; H, 11,72%; N, 7,00%.

25 EJEMPLO IV. Aminación reductiva de 5-hidroximetil-
furfural con etanolamina.

Una mezcla de 25,2 g. de 5-hidroximetil-furfu-
ral (0,2 mol) con 61,08 g. (1 mol) de etanolamina redes-
tilada y 66,7 c.c. de metanol se trató con 1 cucharadita
30 de níquel Raney, y se calentó a 150°C a una presión de



hidrógeno de 350-420 kilogramos por centímetro cuadrado, durante veinte horas. El catalizador se retiró por filtración, y la etanolamina, por destilación. Se tomó una porción de 29,05 g., con punto de ebullición de 71-145°C a 145 micras, y se redestiló a 200 micras. Una porción de 13,43 g. resultó ser alcohol N-hidroxi-etil-5-aminometil-tetrahidrofurfurílico puro, e hirvió a 135-143°C y 200-300 micras, $N_D^{24} = 1,4930$. El residuo tenía color claro, peso 8,82 g., $N_D^{24,3} = 1,4922$, y era probablemente el mismo producto; rendimiento, 63,5%. Análisis calculado para $C_7H_{17}NO_3$: C, 51,51%; H, 10,50%; N, 8,58%. Hallado: C, 51,15%; H, 8,71%; N, 7,78%.

EJEMPLO V. Aminación reductiva de octiloximetil-furfural.

Se efectuó la aminación reductiva de éter n-octílico de 5-hidroximetil-furfural con níquel Raney, en presencia de amoníaco en exceso, a una presión de hidrógeno de 420 kilogramos por centímetro cuadrado. La reacción se desarrolló a 150°C durante veinte horas en una autoclave oscilante. El producto líquido respondió exactamente al análisis de la octiloximetil-tetrahidrofurfurilamina, $N_D^{25} = 1,4539$. Se preparó el clorhidrato, con punto de fusión de 76-77,5°C.

EJEMPLO VI. Ditosilato de 5-aminometil-tetrahidrofurfurilo.

En 2,5 c.c. de piridina seca se disolvieron 250 mg. del aminoalcohol, se enfriaron a 0°C, y se añadieron 750 mg. de cloruro de p-toluensulfonilo en 1 c.c. de piridina seca. La solución amarillada se dejó reposar en el refrigerador durante la noche, y se añadió a 6-7 c.c. de

238381



agua. Se formó un aceite que cristalizó por reposo; después de recristalización en etanol, el derivado fundió a 136,2-137,8°C. Análisis calculado para $C_{20}H_{25}NS_2O_6$: C, 54,65%; H, 5,73%; N, 3,19%; S, 14,59%. Hallado: C, 54,79%; H, 5,54%; N, 3,37%; S, 14,57%.

Los compuestos obtenidos según el procedimiento del invento son útiles como materiales intermedios para productos químicos agrícolas, agentes de superficie y depuradores ácido-gas. El compuesto afin, 5-metilol-tetrahidrofurfurilamina es un líquido claro como el agua, prácticamente inodoro, y constituye un valioso disolvente para películas de pintura seca y diversas sustancias orgánicas.

N O T A
=====

Se reivindica como objeto de esta patente:

1) Procedimiento para la obtención de compuestos de tetrahidrofurfurano, caracterizado por someter 5-hidro-ximetil-furfural a aminación reductiva, en presencia de un catalizador.

2) Procedimiento para la obtención de compuestos de tetrahidrofurfurano de la estructura representada por la Fórmula 1 de la hoja de fórmulas, caracterizado por hacer reaccionar 5-hidroximetil-furfural con amoniaco en presencia de un catalizador de níquel Raney.

3) Procedimiento para la obtención de compuestos de tetrahidrofurfurano de la estructura representada por la Fórmula 2 de la hoja de fórmulas, en la cual R_1 y R_2 pueden ser uno de los radicales del grupo integrado por hidrógeno, hidrocarburos alquílicos, arílicos, aralquíli-

2500
238381



cos y alicíclicos y sus derivados oxigenados, halogenados, nitrados y sulfonados; caracterizado por hacer reaccionar 5-hidroximetil-furfural con una amina en presencia de un catalizador de níquel Raney.

5 4) Procedimiento para la obtención de compuestos de tetrahidrofurfurano, caracterizado por efectuar la aminación reductiva de 5-hidroximetil-furfural con un compuesto nitrogenado perteneciente al grupo integrado por amoniaco y aminas, en presencia de un catalizador.

10 5) Procedimiento para la obtención de compuestos de tetrahidrofurfurano.

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

BARCELONA, 25 de Octubre de 1957.

P. A.

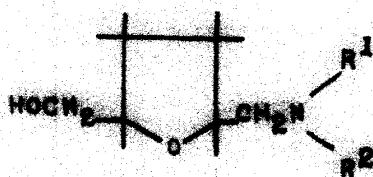


238381

FORMULA 1



FORMULA 2



P.R.

JOSE M. L. S. A.
P. R.