

AÑO

1958

Expediente núm.

241146



# REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INTRODUCCION

241146

## MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE INTRODUCCION** por **DIEZ** años, en España

a favor de

**CLOROFILAS ESPAÑOLAS, S.A. (CLORESA)**, de nacionalidad  
española domiciliado en **Montalban 14, Madrid.**

xxbte:

xxbte

por:

UN PROCEDIMIENTO DE PREPARAR 5-NITRO-2-FURALDEHIDO  
SEMICARBAZONA"

Nº 7057

Agente Sr. ELZABURU

1 ABR 1953

P - 16.875



58

241146

241145

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INTRODUCCION

en

ESPAÑA

por DIEZ años

a nombre de CLOROFILAS ESPAÑOLAS, S.A., (CLORESA), entidad española, establecida en Montalbán 14, Madrid, por:

"UN PROCEDIMIENTO DE PREPARAR 5-NITRO-2-FURALDEHIDO SEMICARBAZONA"

Esta invención se refiere a los nitrofuranos y tiene por objeto proporcionar un procedimiento perfeccionado para la preparación de 5-nitro-2-furaldehido semicarbazona.

5 Hasta ahora, las semicarbazonas de aldehidos se venían preparando haciendo reaccionar el aldehido con clorhidrato de semicarbazida, en una solución tamponada con una sal, por ejemplo, acetato sódico. La aplicación de este procedimiento a la fabricación de 5-nitro-2-furaldehido semicarbazona exigiría la preparación de 5-nitro-2-furaldehido. Esto se consigue por hidrólisis del diacetato de 5-nitrofurfural.

10

La preparación de diacetato de 5-nitrofurfural es ya conocida (ver Gilman and Wright, J.A.C.S. 52, 2550, 4165 (1930)). La hidrólisis de este compuesto se ha descrito por Gilman en J.A.C.S.

241146



52, 2552 (1930). Esta hidrólisis implica el uso de ácido sulfúrico de 30 % a temperatura elevada en presencia de una corriente de anhídrido carbónico; extracción del hidrolizado con cantidades relativamente grandes de éter; y secado de los extractos etéreos, y eliminación del disolvente por destilación. Se obtiene un producto impuro, de color pardo negruzco, que hay que purificar por destilación y cristalización del destilado bajo condiciones controladas muy esmeradamente. El rendimiento es 75 %, aproximadamente.

10 Se ha descubierto que el diacetato de 5-nitrofurfural puede hacerse reaccionar con clorhidrato de semicarbámina para producir 5-nitro-2-furaldehído semicarbazona. La hidrólisis del diacetato de 5-nitrofurfural es innecesaria como operación aparte y puede prescindirse de ella.

15 La invención, no solamente elimina el gasto considerable para la hidrólisis del diacetato de 5-nitrofurfural, así como el tiempo necesario para la misma, sino que además da como resultado un rendimiento mucho mayor de 5-nitro-2-furaldehído semicarbazona.

20 El diacetato de 5-nitrofurfural y el clorhidrato de semicarbámina se hacen reaccionar para obtener 5-nitro-2-furaldehído semicarbazona de acuerdo con la invención, poniéndolos juntos en presencia de agua y un catalizador y bajo la influencia del calor.

25 El catalizador que se utiliza en la práctica de la invención, es un ácido mineral fuerte, preferiblemente ácido sulfúrico. Otros ácidos que pueden usarse son: ácido nítrico, ácido clorhídrico y ácido fosfórico. La concentración ácida en la mezcla de reacción puede ser muy pequeña. Se ha encontrado que la  
30 reacción puede hacerse que transcurra de un modo uniforme con



24 1 146

una cantidad tan pequeña como el 1 % de catalizador. Sin embargo, se prefiere emplear 5 %, aproximadamente, de catalizador. El catalizador se añade a una cantidad suficiente de agua para disolver el clorhidrato de semicarbazida empleado.

5 Se prepara una solución de clorhidrato de semicarbazida en agua, que contenga el catalizador y sobre dicha solución, se agrega el diacetato de 5-nitro-2-furaldehído. La mezcla se calienta, con agitación, hasta que se alcanza una temperatura comprendida entre 80 y 90° C., en cuyo momento comienza la reacción. Cuando se ha iniciado ésta, continúa hasta que llega a ser completa, sin necesidad de calor externo. La reacción puede iniciarse a una temperatura superior a 90° C., pero entonces es excesivamente enérgica para poderse controlar con facilidad. Cuando la reacción ha llegado a ser completa, la temperatura de la mezcla reaccionante desciende por debajo de 75° C. Entonces puede enfriarse y filtrarse la mezcla de reacción.

10 Se ha encontrado que la preparación de la solución reaccionante se facilita añadiendo al agua disolvente, una cantidad de alcohol etílico. La adición de una parte, aproximadamente, de alcohol etílico a cada 8 partes de agua utilizada, da buenos resultados.

15 La práctica de la invención se aclara por el siguiente ejemplo:

20 En un matraz de fondo redondo, de 5 litros, con 3 cuellos, provisto de agitador, termómetro y refrigerante de reflujo, se colocan 1700 ml. de agua, 200 ml. de alcohol etílico y 100 ml. (184,0 gr.) de ácido sulfúrico. Sobre esta solución se añaden luego 111,5 gr. de clorhidrato de semicarbazida y 243 gr. de diacetato de 5-nitrofurfural. Se inicia la agitación y el matraz se calienta sobre un baño de vapor de agua hasta que la



241146

temperatura de la mezcla reaccionante llega a 85° C. Se quita entonces el vapor y se deja que la reacción continúe, agitando constantemente hasta que la temperatura desciende por debajo de 75° C. (aproximadamente 1 hora). La mezcla reaccionante se  
5 enfría, agitando, hasta 20° y se filtra a la trompa. Los cristales se lavan sobre el filtro por gravedad con 800 ml. de agua, fría, seguido de 200 ml. de alcohol etílico. Los cristales se secan por succión sobre el filtro durante media hora y luego durante la noche a 50° C. Rendimiento: 194 gr., ó sea, 98 %.

10

#### NOTA

Los puntos de invención no propia ni nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Introducción, por DIEZ años, son los siguientes:

15

1º. - Un procedimiento para preparar 5-nitro-2-furaldehido semicarbazona que comprende añadir diacetato de 5-nitrofurfural a una solución de clorhidrato de semicarbazida en agua que contiene un catalizador constituido por un pequeño porcentaje de un ácido mineral fuerte, y suministrar calor a dichos ingredientes hasta que comienzan a reaccionar.

20

2º. - El procedimiento para preparar 5-nitro-2-furaldehido semicarbazona que comprende disolver clorhidrato de semicarbazida en una mezcla de unas ocho partes de agua, una parte de alcohol etílico y un pequeño porcentaje de un ácido mineral fuerte, añadir diacetato de 5-nitrofurfural a la solución, y suministrar calor a dichos ingredientes hasta que empiezan a reaccionar.

25

3º. - El procedimiento para preparar 5-nitro-2-furaldehi-

24 1 1 4 6



do semicarbazona que comprende disolver clorhidrato de semicarbazida en una mezcla de agua, alcohol etílico y un catalizador constituido por un pequeño porcentaje de ácido sulfúrico, añadir diacetato de 5-nitro-furfural a la solución, y suministrar calor a dichos ingredientes hasta que empiezan a reaccionar.

5  
4a. - El procedimiento para preparar 5-nitro-2-furaldehido semicarbazona que comprende disolver clorhidrato de semicarbazida en una mezcla de agua, alcohol etílico y un catalizador constituido por un pequeño porcentaje de ácido nítrico, añadir diacetato de 5-nitro furfural a la solución y suministrar calor a dichos ingredientes hasta que comiencen a reaccionar.

10  
5a. - El procedimiento de preparación de 5-nitro-2-furaldehido semicarbazona que comprende disolver clorhidrato de semicarbazida en una mezcla de agua, alcohol etílico y un catalizador constituido por un pequeño porcentaje de ácido clorhídrico, añadir diacetato de 5-nitro furfural a la solución, y suministrar calor a dichos ingredientes hasta que comienzan a reaccionar.

15  
6a. - El procedimiento para preparar 5-nitro-2-furaldehido semicarbazona que comprende disolver clorhidrato de semicarbazida en una mezcla de agua, alcohol etílico y un catalizador constituido por un pequeño porcentaje de ácido fosfórico, añadir diacetato de 5-nitrofurfural a la solución y suministrar calor a dichos ingredientes hasta que comienzan a reaccionar.

20  
25  
7a. - El procedimiento de preparación de 5-nitro-2-furaldehido semicarbazona que comprende disolver clorhidrato de semicarbazida en una mezcla constituida por ocho partes, aproximadamente, de agua una parte de alcohol etílico y aproximadamente 5 % de ácido sulfúrico, añadir diacetato de 5-nitro furfural a la solución, y suministrar después calor a dichos ingre-

30

24 1 146



dientes hasta que alcanzan una temperatura comprendida entre 80° C. y 90° C.

8º. - Un procedimiento de preparar 5-nitro-2-furaldehido semicarbazona.

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de seis hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 1 ABR. 1950

P. A.

Alfonso de Elzaburu  
Perforador

DG/.