

JE.

252329 M.23.



252329

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

a favor de

SNIA-VISCOSA Società Nazionale Industria Applicazioni
Viscosa S.p.A., de nacionalidad italiana, domiciliada
en MILANO (Italia) Via Cernaia, 8

por:

"Procedimiento para hidrogenar productos de condensación aldólica."

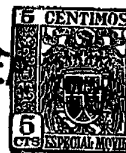
=====

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

Son conocidos los productos de condensación aldólica de dos aldehidos distintos, o de un aldehido y una cetona. Estos productos experimentan con facilidad deshidratación, por efecto de la cual se introducen dobles

252329

16 \$



enlaces en su molécula; y se pueden hidrogenar para obtener los aldoles correspondientes.

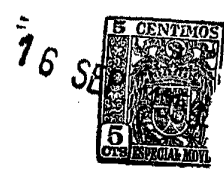
El presente invento tiene por objeto un método de hidrogenación de compuestos de la clase precitada, en el que uno de los componentes de la condensación aldólica es el furfurool. Los productos de la condensación, que pierden agua inmediatamente, contienen, además de los dobles enlaces resultantes de la deshidratación, los dobles enlaces del anillo furánico. Pueden obtenerse productos con uno o varios anillos de furano. Todos estos dobles enlaces, como los grupos aldehídicos o cetónicos presentes en los productos de condensación aldólica, se pueden hidrogenar en fases diversas bajo condiciones apropiadas de operación.

Se ha comprobado ahora, y esto constituye el objeto del presente invento, que es posible hidrogenar por completo los productos compuestos de condensación aldólica en una única fase, mediante un procedimiento caracterizado porque la hidrogenación se efectúa, en presencia de un catalizador, a temperatura no superior a 100°C, con preferencia entre 20 y 50°C.

La hidrogenación se desarrolla en fase fluída. Cuando el producto que ha de hidrogenarse sea sólido a la temperatura de reacción, es preferible reducir el punto de fusión mediante mezcla de una cantidad adecuada de producto ya hidrogenado.

Se hidrogena a presión, mejor entre 50 y 250 atmósferas. El estabilizador predilecto es níquel, especialmente níquel Raney.

Como los productos de hidrogenación obtenidos de los compuestos a que se refiere el invento constituyen

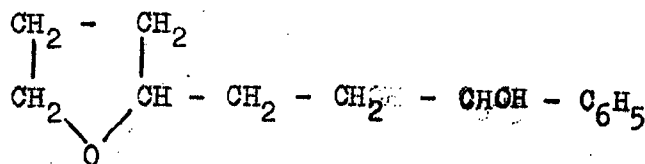
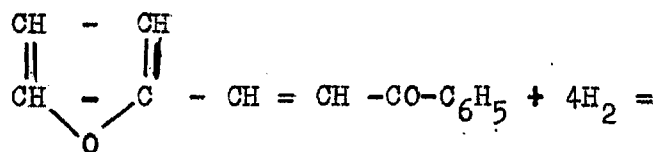


intermediarios útiles en la industria química, utiliza-
 bles, por ejemplo, en la preparación de materias primas
 para la industria de los polímeros sintéticos, la posi-
 bilidad de obtenerlos en forma sencilla y segura, con ren-
 dimientos casi integrales, en una sola fase de hidrogena-
 ción, constituye un notable progreso, y tiene considera-
 ble importancia práctica y económica.

A continuación se describen, como ilustración y
 sin carácter limitativo, algunos ejemplos de realización
 del invento.

EJEMPLO 1º

El producto que ha de hidrogenarse es furalace-
 tofenona, de la que se obtiene 1-fenil-3-tetrahidrofuril
 propanol (1). La reacción se ajusta al esquema siguien-
 te:



En una autoclave vibratoria de 500 cc., de ace-
 ro inoxidable, se cargan 150 g. de furalacetofenona (pre-
 parada por condensación entre furfurool y acetofenona, en
 ambiente alcalino, y destilada luego) y 8 g. de níquel
 Raney. Se cierra la autoclave, se lava con nitrógeno,
 se carga de hidrógeno hasta 250 atm. de presión, y se
 agita.



La absorción de hidrógeno comienza inmediata -
 mente; la presión desciende de 250 a 130 atm., y en este
 punto se carga nuevamente hidrógeno, hasta restablecer la
 presión de 250 atm.; se manifiesta una ligera reacción
 5 exotérmica suficiente para mantener la autoclave a 28-30°C
 en la parte inicial, mientras que en las últimas horas hay
 que calentar para que persista esta temperatura.

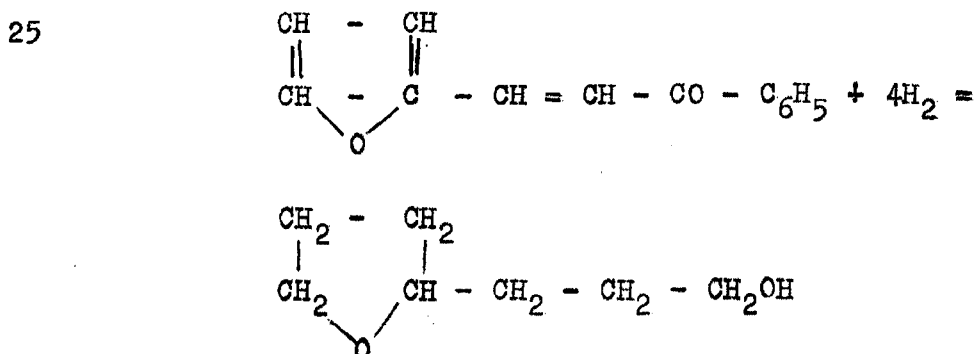
La absorción se completa en unas nueve horas, al
 término de las cuales se ha absorbido una cantidad de hi-
 10 drógeno que corresponde a unos 80 lt. de hidrógeno a pre-
 sión y temperatura ordinaria (equivalentes a 238 atm. ab-
 sorbidas en las condiciones de trabajo), o sea el valor
 teórico para la hidrogenación que interesa.

Se descargan 187 g. de producto, que por filtra-
 15 ción, dan al destilar, además de una pequeña fracción ini-
 cial o de cabeza de 3 g., otra de 150 g. de 1-fenil-3-
 tetrahidrofurfuril-propanol (1), que hierve a 127°C bajo
 una presión de 0,2 mm. de Hg. y un residuo de 3,2 gramos.
 El rendimiento es de 96% del teórico.

20 EJEMPLO 2º.

El producto que ha de hidrogenarse es furalacro-
 leína de la cual se obtiene tetrahidrofurfuril-propanol.

La reacción se desarrolla según el esquema si-
 guiente:





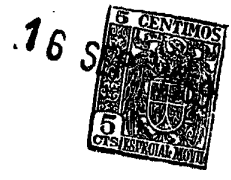
252329

En una autoclave de acero inoxidable de 1 lt., con agitación electromagnética, se cargan 500 g. de furacroleína (preparada por condensación entre furfurool y aldehído acético en ambiente alcalino, y destilada luego), 100 g. del mismo producto ya hidrogenado, y 20 g. de níquel Raney (lavado con alcohol metílico).

Se cierra la autoclave, se lava con nitrógeno, se carga de hidrógeno hasta 250 atm., se pone en marcha y se calienta.

La absorción, que se manifiesta a 35-40°C, es bastante veloz, con ligera reacción exotérmica, y se retarda una vez absorbido el hidrógeno correspondiente a unos 100 lt. de hidrógeno a presión y temperatura ordinarias (lo que equivale a 250 atm. absorbidas en las condiciones de trabajo), o sea alrededor de 1/4 del valor teórico. Si se interrumpe en este punto la hidrogenación, el producto de la autoclave resulta estar constituido por 98-99% en peso de aldehído 2-furanpropiónico (calculado sobre la furacroleína cargada).

Para obtener el tetrahidrofuril-propanol, interrumpida de momento la hidrogenación, se cargan 20 g. de catalizador fresco, a fin de acelerar la reacción, que termina en unas 16 horas. Al final se ha absorbido una cantidad de hidrógeno que corresponde a unos 420 lt. de hidrógeno a presión y temperatura ordinarias (equivalentes a 1010 atm. absorbidas en las condiciones de trabajo). Se cierra el autoclave, se abre, se descargan 680 g. de producto, que, filtrado y destilado, además de la fracción de cabeza, de 10 g., y de un residuo de 15 g., da un

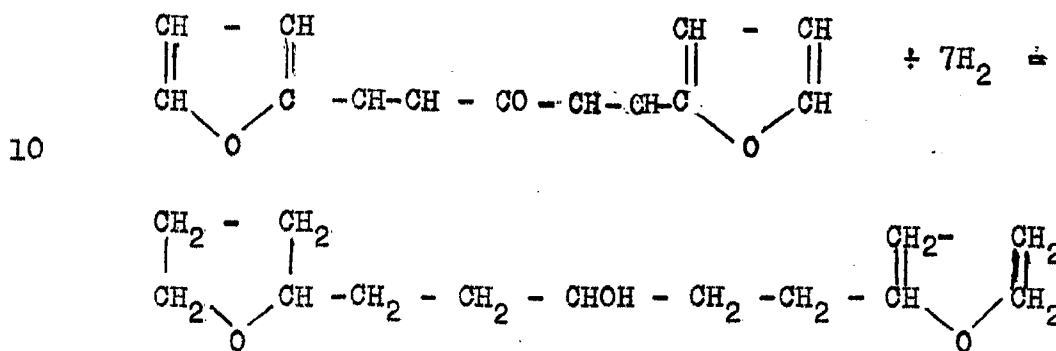


rendimiento de 600 g. de tetrahidropropanol, que hierve a 105-109°C y 16 mm. de Hg. de presión.

EJEMPLO 3º.

El producto que ha de hidrogenarse es difuralacetona, de la que se obtiene 1,5-bis-tetrahidrofuril-pentanol (3).

La reacción sigue el siguiente esquema:

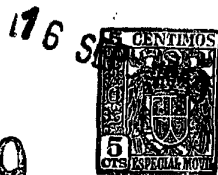


En una autoclave de 3 lt., de acero inoxidable, con agitación electromagnética, se cargan 900 g. de difuralacetona (cristalizado en alcohol metílico, con punto de fusión a 56-58º), 180 g. del mismo compuesto ya hidrogenado, y 70 g. de una pasta que contiene 70% de níquel Raney y 30% de metanol.

Se lava la autoclave con nitrógeno, se carga hidrógeno hasta unas 150 atm., y se inicia la agitación.

De pronto, la presión comienza a descender velozmente, y se manifiesta una reacción exotérmica, que se regula manteniéndola a 30-35º, por enfriamiento externo y agitación reducida al mínimo (por lo menos al principio).

Cuando se han absorbido unos 500 lt. de hidrógeno (equivalentes a unas 270 atm. en las condiciones del experimento), o sea 2/3 del valor teórico, la absorción tiende a retardarse, y, por tanto, se interrumpe de momento la hidrogenación para añadir otros 70 g. de ca-



talizador, a fin de acelerar el fin de las reacciones. Después de agregar el catalizador, la absorción se reanuda con rapidez, y la temperatura se mantiene a 30-35° por si misma hasta el final.

5 Una vez absorbidos alrededor de 750 lt. de hidrógeno (lo que equivale a 450 atm.), permaneciendo constante la presión alrededor de dos horas, se calienta la autoclave hasta 55-60° una hora más, para completar la reacción.

10 Después se enfría la autoclave, se desaloja todo el gas, y se descargan 1200 g. de producto, que, previa filtración y destilación, además de 10 g. de cabeza y 30 g. de residuo, dan una fracción de 1080 g. de 1,5-bis-tetrahidrofuril-pentanol (3), que hierve a 145-150°C y 1,5 mm. de Hg. de presión.

15 Substrayendo de esta fracción los 180 g. de producto hidrogenado añadido como disolvente, el rendimiento es de 900 g., o sea 94% en peso del teórico.

20 En las mismas condiciones se han hidrogenado 1100 g. de difuralacetona cruda, que contenían aún 5% de H₂O, en presencia de 200 g. de producto ya hidrogenado.

Esta difuralacetona se había preparado como sigue:

25 En un vaso de 5 lt., provisto de agitador, escurridor, termómetro y embudo, se cargan 768 g. de furfurool (8 moles), 232 g. de acetona (4moles) y 800 cc. de metanol, y, con agitación continua y enfriamiento, se dejan gotear unos 2000 cc. de solución de NaOH al 2%. La reacción se completa a 30°C en 20 minutos.

30 La difuralacetona, que precipita a 15-16°C, se

252329



filtra, se lava con H₂O hasta neutralidad, y se deseca en vacío.

Un residuo de humedad de 5% o más no influye para nada en la reacción de hidrogenación.

5 El producto descargado, filtrado y destilado, dio, además de 15 g. de cabeza y 45 g. de residuo, 1220 de producto, con punto de ebullición a 146-150°C y 1,5 mm. de Hg de presión.

10 Deduciendo de esta fracción los 200 g. de producto hidrogenado añadidos como disolvente, el rendimiento es de 1020 g., o sea 92,5% del peso teórico.

15 La determinación del grupo cetónico del producto hidrogenado ha demostrado la ausencia total de este grupo, y solo en algún caso la presencia de indicios mínimos (1-2%) del mismo.

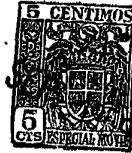
==== N O T A =====
=====

Se reivindica como objeto de esta patente:

20 1) Procedimiento para hidrogenar productos de condensación aldólica y sucesiva deshidratación, de dos aldehidos diversos, o de un aldehido y una cetona, en el que uno de los componentes es furfurool; caracterizado porque el compuesto inicial se hidrogena por completo en una sola fase, con hidrógeno en presencia de un catalizador, a temperatura no superior a 100°C.

25 2) Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la temperatura de hidrogenación se comprende entre 20 y 50°C.

3) Procedimiento según la reivindica 1 ó 2, en



- 9 -

252329

el que se hidrogena a presión, con preferencia entre 50 y 250 atmósferas.

4) Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones precedentes, en el que el catalizador usado es níquel, con preferencia níquel Raney.

5) Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones precedentes, en el que la hidrogenación se efectúa en fase fluída.

6) Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones precedentes, en el que el compuesto inicial se mezcla con una cantidad adecuada de producto ya hidrogenado, y se somete luego a hidrogenación.

7) Procedimiento para hidrogenar productos de condensación aldólica.

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

BARCELONA, 16 SEP. 1959

P. A.
JOSE M. BOLIBAS
P.F.