

25A8A9



PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España y todos sus territorios y plazas de soberanía, a favor de :

D. ANTONIO LUIS PAJONO COLL y

D. ALBERTO PAJONO COLL

ambos de nacionalidad española, con domicilio en Barcelona, Avda. del Principe de Asturias, núm. 5, relativa a :

"PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE 5-NITRO 2-FURFURILIDEN GEM DIACETATO".

=====

254849

MEMORIA DESCRIPTIVA



La presente Patente de Invención se refiere, conforme se indica en su enunciado, a un procedimiento de preparación de 5-nitro 2-furfuriliden gem diacetato. - - - - -

5. Ya son conocidos de todos los técnicos en la materia, diversos procedimientos para la obtención del 5-nitro 2-furfuriliden gem diacetato, habiéndose introducido en ellos y en el transcurso de los años, una serie de mejoras y perfeccionamientos que han tendido a permitir la consecución de tales productos, cada día más utilizados en la industria como producto básico para la preparación de derivados del nitrofurano con propiedades bactericidas, bacteriostáticas, fungicidas y otros, todos ellos de general aplicación en Medicina, Veterinaria, Agricultura, etc.

15. Como ejemplo de las diversas mejoras a que ha dado lugar la obtención de dichos productos químicos cabe destacar los que a continuación se indican. - - - - -

20. En el año 1930, Gilman y Wright (J. Am. Chem. Soc 52 - 2550 y 4185), exponen su procedimiento en escala de laboratorio, consistente en la nitración de derivados del furano, mediante ácido nítrico en anhídrido acético, aislando un aceite del cual por tratamiento posterior aislan el 5-nitro furfuriliden-gem-diacetato con un rendimiento del 55 %. - - - - -

25. Posteriormente Allied Chemical Dye Corp., (1), patente Americana 2.502.114, Witte y Lind especifican que con el uso de halogenuros u óxidos de fósforo obtienen un rendimiento del 48 %, aislando y operando en el aceite intermedio. - - - - -

254849

EN



30. Eaton Laboratories Inc, Norwich, (2), Patente Española 256.706, Finlandesa - 25.961, Inglesa - 679.202 operan diluyendo la masa nitrada con 3 volúmenes de agua y calentando de 25-60º a pH de 1,79 a 4,66. - - - - -

35. Brocades y Stuenkel, (3), patente Holandesa - 83.633, concluyen, que usando como catalizador en la nitración, compuestos conteniendo los grupos $= S(=O)_x$ siendo $x = 1$ ó 2 consiguen mejorar el procedimiento alcanzando rendimientos del 71 % a pH 1,79 - 4,66. - - - - -

40. Smith, Kline French Laboratories Ltd, (4), patente Inglesa - 797.961, indica igual rendimiento con los mismos catalizadores. - - - - -

Now Norwich Pharmacal Co, (5), patente Inglesa 765.848, especifica el uso de ácido arsénico, consiguiendo el rendimiento del 65 % con ajuste del pH = 3,7. - - - - -

45. J. Yoshida, (6), patente Japón 4577 ('50), usa ácido sulfúrico como catalizador y H. Inoue, patente Japón 2245 ('51), usa el ácido fosfórico dando rendimientos menores que los anteriores. - - - - -

50. L. Coderch, patente Española 248.510, reivindica el uso como catalizador de anhídridos de los grupos de los elementos IV, V, VI y VII del sistema Periódico. - - - - -

En las patentes citadas, la relación furfural anhídrido acético es del orden aproximado de 1:7 a 1:3 en peso.

55. Por la presente invención la relación es de 1:3, suponiendo una mejora apreciable en el rendimiento global respecto a todos los componentes. - - - - -



nico el periodo de calentamiento una vez ajustado el pH
 e iniciar la calefacción, siendo la primera causa funda-
 mental de los bajos rendimientos que se consiguen en la ni-
 90. tración del furfuraldehido. La segunda causa radica en la
 fácil descomposición hidrolítica del compuesto nitrado-
 triacetilado derivado del furfural por efecto del agua y
 pH. La formación de dicho aceite es favorecida por la téc-
 nica operatoria basada en la adición del furfural sobre mez-
 95. cla aceto-nítrica. - - - - -

Ha sido posible resolver estas dos dificultades,
 constituyendo el objeto de la presente invención, con la
 efectiva mejora del proceso de fabricación del 5-nitro-
 furfuriliden gem diacetato al comprobar que la mezcla an-
 100. hidrido acético-ácido nítrico a elevadas concentraciones
 de este último, el comportamiento es el del compuesto
 nitrato de acetilo, de deficiente acción nitrante y reac-
 tivo de formación gem mixto, por el contrario a muy peque-
 ñas concentraciones del ácido nítrico presente su acción
 105. es equivalente a un agente nitrante y debido a la diso-
 ciación como acetato de nítrico, este último es un ácido
 débil, insuficiente para producir la protección del grupo
 aldehídico a suficiente velocidad, de forma que a medida
 que progresa la reacción se forman también nitro-compuesto
 110. del gem mixto. - - - - -

Los catalizadores citados en otras patentes son dema-
 siado activos en la protección del grupo aldehídico o de
 velocidad de nitración excesivamente rápida, habiendo en-
 contrado que los ácidos yódico, perclórico y tricloroacéti-
 115. co, convenientemente dosificados son aptos para el objeto
 de la presente invención. - - - - -



- La técnica del proceso consiste en la adición, simultánea o alternativa del ácido nítrico y furfuraldehído, sobre el anhídrido acético, conteniendo ácido tricloroacético, perclórico o yódico u otros catalizadores de naturaleza ácida, a una velocidad tal que en el medio de reacción se encuentre siempre la relación anhídrido acético - ácido nítrico, en la proporción óptima para disociarse como acetato de nitrógeno. Afecta a la idea substancial del invento, tanto la previa formación del nitrato de acetilo y adición al medio reaccionante, como la formación "in situ" del ácido nítrico en las condiciones óptimas de relación; como igualmente operar con grandes excesos de anhídrido acético, estabilizar el nitrocompuesto con acetato sódico y destilar el exceso de anhídrido acético. - - - - -
- 130.
- 135.
- 140.

- Para el objeto de la patente son relaciones óptimas en peso de anhídrido acético - ácido nítrico de 1:0,01 a 1:0,05 y velocidades adecuadas de adición de furfural del orden de 5 Kg/hora, a 10 Kg/hora a temperaturas variables de 0 - 30°C por 100 Kg. de masa reaccionante. Dichas proporciones pueden ser conseguidas por la adición de pequeñas porciones de ácido nítrico, ya sea por la formación del mismo "in situ", o bien por el empleo de grandes cantidades de anhídrido acético posteriormente recuperable. - - - - -
- 135.

- El efecto hidrolítico del agua es controlado con el uso de adecuadas cantidades de carbonato sódico, acetato sódico e hidróxido sódico, siendo prácticamente eliminado cuando la presencia de agua respecto al anhídrido acético usado es del orden del 10 al 30 % y un pH óptimo de 4,8 - 6,8 y temperatura de calentamiento en función del tiempo, siendo éste, menor para mayores temperaturas, así ha sido
- 140.
- 145.

254849

- 7 -

LO EN



encontrado que a 30°C son suficientes 5 minutos, a 70°C
15 minutos, y a 25°C 48 horas. - - - - -

- Para facilitar la comprensión de las ideas prece-
dentes, dando a conocer al mismo tiempo diversos detalles
de orden específico, se describen seguidamente unos posi-
bles procedimientos prácticos desarrollados según la pre-
sente Patente de Invención, los cuales, dado su fin primor-
dialmente ilustrativo, deberán ser interpretados como des-
provistos de todo alcance limitativo respecto a la ampli-
tud de la protección legal que se solicita. - - - - -

Los siguientes ejemplos específicos dan una aclaración del proceso de la presente invención. - - - - -

E J E M P L O I

160. a 145 g. de anhídrido acético, conteniendo 5 g. de ácido tricloroacético se le adicionan simultáneamente 45 g. de ácido nítrico 43° Be y 45 g. de furfuraldehído, manteniendo una temperatura de 18-20°C en el interior de la masa reaccionante. Terminada la adición se continúa la
165. agitación durante una hora, descendiendo la temperatura a 5°C. Con precaución se añaden 15 g. de carbonato sódico y a continuación 30 g. de hidróxido sódico al 55 %, dejando subir la temperatura lentamente, resultando al final una masa espesa de color crema. Seguidamente se calienta hasta
170. alcanzar la temperatura de 70-80°C. diluyendo seguidamente con agua debiendo ser el pH = 5,8. Enfriado a 15° se filtra, lava con agua, obteniendo 100 g. de producto bruto, el cual se purifica del etanol del 40 %, dando 95 g. de 5-nitro-2-furfuriliden gen diacetato de punto de fusión
175. 90,5 - 91,5°C con un rendimiento del 82 - 85 %. - - - - -

254849

- 8 -



E J E M P L O II

Se suspenden en 200 ml de anhídrido acético 60 g. de nitrato sódico (o de equivalente potásico) 0,15 g. ácido yódico, lentamente, manteniendo una temperatura de 50C, se adicionan 33 ml de ácido sulfúrico p.e. = 1,8 diluidos en 50 ml de ácido acético glacial y 45 g. de furfuraldehido, manteniendo una buena agitación. Efectuada la operación se continua como se ha descrito en el ejemplo Ia. Se obtienen 105 gr. Rendimiento 85 - 90 % del teórico. - - - - -

185. E J E M P L O III

A 1 Kg. de anhídrido acético se añaden 30 g. de ácido nítrico 43% Bé, seguidamente 1 g. de ácido perclórico y a una temperatura de 100C, en continua agitación, se vierten lentamente 50 g. de furfuraldehido, Finalizada la operación, se prosigue agitando por espacio de una hora; se vierten 30 g. de acetato sódico disueltos en ácido acético glacial. El precipitado formado de nitrato sódico se filtra y destila en vacío hasta haber recogido de 850 a 925 gr. El producto resultante de la destilación, se lava con agua, purifica con etanol del 40 %, obteniendo 72,6 g. con un rendimiento del 95 % y punto de fusión 90° - 91°. - - - - -

Habiendo efectuado la descripción que precede debe hacerse constar que en la realización práctica de esta Potente de Invención por veinte años, podrán aplicarse todas las variantes de detalle que la experiencia y la práctica pueden aconsejar, en cuanto a fases operativas y tratamientos adicionales, uso de aparatos, tratamientos preparatorios de las primeras materias, tratamientos adicionales



les del producto acabado y demás circunstancias de orden
 205. accesorio, siempre que con ello no se desvirtúe su essen-
 cialidad, que es la que se resume y concreta en la primera
 de las reivindicaciones que siguen, ya sea considerada
 aisladamente, ya sea considerada junto con una o varias
 de las reivindicaciones restantes en sus combinaciones
 210. técnicamente posibles. - - - - -

N O T A

Se declaram de novedad y propiedad para España y
 todos sus territorios y plazas de soberanía, las siguien-
 tes:

215. R E I V I N D I C A C I O N E S

1ª.- Un procedimiento para la obtención de 5-nitro
 2-furfuriliden gem diacetato, caracterizado por llevar
 a cabo la nitración mediante agentes nitrantes del fur-
 furaldehído o su gem diacetato. - - - - -

220. 2ª.- Un procedimiento para la obtención de 5-nitro
 2-furfuriliden gem diacetato, según la anterior reivindi-
 cación, por el que se utiliza como medio de la reacción,
 anhídrido acético y agentes nitrantes tales como el ácido
 nítrico de densidad 1,4 a 1,5 o nitratos alcalinos. - - -

225. 3ª.- Un procedimiento para la obtención de 5-nitro
 2-furfuriliden gem diacetato, según las anteriores rei-
 vindicaciones, caracterizado porque en el medio de reac-
 ción se adicionan relativas pequeñas cantidades de ácidos
 ya sean orgánicos como el tricloroacético y cloro benzoicos,
 230. o inorgánicos como el yódico y perclóricos cuyo pH está
 comprendido entre 0,4 y 3,4. - - - - -



335. 48.- Un procedimiento para la obtención de 5-nitro 2-furfuriliden gem diacetato, según las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque la relación anhídrido acético, ácido nítrico y furfuraldehído es de 3:1:1 en peso. - - - - -

340. 52.- Un procedimiento para la obtención de 5-nitro 2-furfuriliden gem diacetato, según las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque el ácido nítrico y furfuraldehído, mezclados o aisladamente, puros o con diluyentes son adicionados alternativa o simultáneamente sobre el medio de reacción a temperaturas cuyo intervalo se encuentra entre -5 y 50°C, siendo las más favorecidas de 5 a 20°C. - - - - -

345. 62.- Un procedimiento para la obtención de 5-nitro 2-furfuriliden gem diacetato, según las anteriores reivindicaciones, caracterizadas porque el ácido nítrico es originado a partir de agentes nitrantes en el mismo medio de la reacción y simultaneado con la adición del furfural o un derivado del furfural, con la aplicación de ácidos minerales capaces de liberar el ácido nítrico de los nitratos. - - - - -

355. 72.- Un procedimiento para la obtención de 5-nitro 2-furfuriliden gem diacetato según las anteriores reivindicaciones, caracterizadas porque se procede a adicionar a la mezcla nitrada una solución de un acetato alcalino en ácido acético o anhídrido acético, estabilizando el producto nitrado y permitiendo una conveniente recuperación del exceso del medio de reacción inalterado. - - - - -



ENE 1960

266. 8a.- Un procedimiento para la obtención de 2-furfuriliden gem diacetato, según las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque alternativamente a la adición del acetato alcalino, se consigue la estabilización por adición de bases alcalinas como el hidróxido sódico y carbonatos. - - - - -

270. 9a.- Un procedimiento para la obtención de 5-nitro 2-furfuriliden gem diacetato, según las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque se regula y controla la cantidad de agua a introducir en el sistema de la reacción por uso de volúmenes de hidróxido sódico del 40 - 55 % en alcalí, manteniéndose el límite óptimo de concentración de agua respecto al anhídrido acético, del 5 al 50 %. - - -

275. 10a.- Un procedimiento para la obtención de 5-nitro 2-furfuriliden gem diacetato, según las anteriores reivindicaciones, caracterizadas porque se controlan las cantidades de agua, hidróxido sódico, carbonatos alcalinos o acetatos, de forma que se mantenga en un pH de 5,6 a 6,9 en el proceso descrito. - - - - -

280. 11a.- Un procedimiento para la obtención de 5-nitro 2-furfuriliden gem diacetato, según las anteriores reivindicaciones, caracterizadas porque la masa de reacción se lleva a una temperatura de 70 - 80°C, enfriando a continuación y diluyendo en agua, separando por los medios conocidos el 5-nitro -2 furfuriliden gem diacetato. - -

285. 12a.- "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE 5-NITRO 2-FURFURILIDEN GEM DIACETATO". - - - - -

254849 - 12 -



Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de doce hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras. - - -

19 ENE. 1960

Amey.