



254 850

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

=====

por VEINTE años

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

D. ANTONIO LUIS PALOMO COLL y

D. ALBERTO PALOMO COLL

ambos de nacionalidad española, domicilia-  
dos en Barcelona, Avda. del Príncipe de As-  
turias núm. 5, relativa a:

"PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE AZOMETINAS  
DERIVADAS DEL 5-NITRO FURANO-2 SUSTITUIDO".

==\_==\_==\_==





254850

Por estas razones se obliga a adoptar procesos un tanto largos y complicados, aunque seguros, para la preparación de productos con el grupo de azometina anteriormente indicado. Así en líneas generales el procedimiento

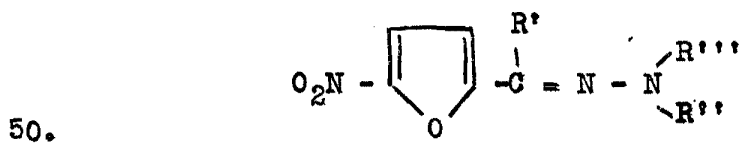
35. consiste en el caso más sencillo de la semicarbazona del 5-nitro 2-furfuraldehído, esencialmente en dos etapas, preparación de la semicarbácida y posterior condensación con el nitrofurfuraldehído. - - - - -

En el procedimiento objeto de la presente Patente

40. de Invención, todas las operaciones se ejecutan en una sola etapa o fase operatoria, empleando además productos de más fácil adquisición en el mercado, como hidrato de hidracina, ácido monocloroacético y óxido de etileno, y de preparación fácil e inmediata, resolviéndose con ello

45. las dificultades mencionadas. - - - - -

Concretamente se refiere a la preparación de derivados del nitrofurano de fórmula general:



en la que R' y R'' y R''' pueden ser restos de otros compuestos de la química orgánica, con la característica de que R'' ó R''' puedan recombinarse formando un ciclo o anillo simultáneamente a la combinación de los distintos

55. productos que intervienen en el proceso. - - - - -

Por ejemplo bastará que R' tenga una función alcohol y R''' una función amida o carbonílico o bien sean respectivamente estas últimas R'' y R''' para dar lugar a un cierre de la cadena con formación de un ciclo. R'

254850



60. puede ser en el caso mas sencillo hidrógeno o un resto alquílico como  $-CH_3$  ó  $-C_2H_5$  y  $R''$  también hidrógeno.

65. Fundamentalmente el proceso consiste en hacer reaccionar en una sola fase operatoria, el derivado del 5-nitro furano poseyendo un grupo carbonilo, un derivado de la hidracina monosustituido y un agente productor del grupo isociánico en el mismo medio reaccionante, con disolventes adecuados y a temperaturas y pH comprendidos en los límites óptimos de la operación. - - - - -

70. Son aptos para el objeto de la invención como nitrofuranos, el 5-nitro-2 furfuriliden gem diacetato o el aldehido libre, la 5-nitro 2-furilacetona, 5-nitro-2-furilmetilacetona y otros. Como hidracinas mono sustituidas además de la misma hidracina caso de  $R'' = H$ , el ácido hidracinacético, mono etanolhidracina, los dos derivados metil o clorometil en el carbono de la etanolhidracina y otros ácidos -hidracin acéticos. Los agentes productores de ácido isociánico más favorables resultan ser los cianatos alcalinos y la urea. - - - - -

80. Los disolventes utilizables en el proceso lo constituyen una conveniente mezcla de agua, alcoholes de uno a cinco átomos de carbono conteniendo sus correspondientes acetatos, de forma que, en los casos que se precisan por las características del cierre de la cadena para formar el anillo, el disolvente puede ser exclusivamente un alcohol capaz de formar mezclas azeotrópicas con el agua o de formar fácilmente una interfase en el medio de reacción. Las temperaturas son circunstanciales al sistema de productos reaccionantes, siendo favorables límites com-

85.



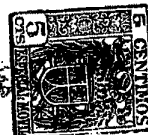
premedidos de 50 a 130°C a pH = 2 - 6. - - - - -

90. Se hace constar que como derivados de la hidracina pueden ser utilizables productos que en el medio de la reacción liberen compuestos aptos para entrar en combinación, así serían las acetohidrazonas, metiletilacetohidrazonas y benzalhidrazonas monosustituídas que por la
95. intervención catalítica o en cantidades relativamente grandes de un ácido mineral presente, favorecen las condiciones de recombinación. Igualmente son utilizables sales de dichas hidracinas monosustituídas, ya sean sulfatos, fosfatos y cloruros, como el sulfato de hidracina, el sulfato
100. del ácido hidracinacético, o bien adicionando los ácidos expresados al sistema operante. - - - - -

- Para facilitar la comprensión de las ideas precedentes, dando a conocer al mismo tiempo diversos detalles de orden específico, se describe, seguidamente unas posibles realizaciones prácticas, desarrolladas según la presente Patente de Invención, las cuales, dado su fin primordialmente ilustrativo, deberán ser interpretadas como desprovistas de todo alcance limitativo respecto a la amplitud de la protección legal que se solicita. - - - - -
- 105.

110. A continuación se describen como ejemplos aclaratorios los casos más sencillos en los que  $R' = H$  y  $R'' = -CO-NH_2$  en todos, y en el primer ejemplo  $R'' = H$ , en el segundo  $R'' = -CH_2 - CH_2OH$  con cierre de la cadena, y en el tercero  $R'' = -CH_2 - COOH$  con formación de ciclo. Es
115. posible aislar los intermedios en el caso de interesar, radicando una de las ventajas del proceso en, precisamente, no separar ninguno de los posibles compuestos in-

254850. 6.



termedios que se pueden formar, en el transcurso de la operación ejecutada en una sola fase operativa. - - -

120. Los ejemplos descritos a continuación corresponden a la preparación de la 5-nitro-2 furfuriliden semicarbazona, 5-nitro 2-furfuriliden-3-amino -2 oxazolidona y el 5-nitro-2 furfuriliden-1-aminohidantoína. - - - - -

E J E M P L O I  
-----

125. En 1,5 litros de etanol del 75 % se mezclan 1,2 mol de sulfato de dihidracina, 1,5 mol de urea, 1 mol de 5-nitro 2-furfuriliden gem diacetato y se calienta la mezcla a suave reflujo, durante cuatro horas, transcurrido dicho período, se diluye la masa de reacción, se filtra el producto amarillo separado y se lava primero con agua y después con etanol del 40 %. Se obtiene una vez secado 150 a 160 gr., de semicarbazona con punto de fusión con descomposición 238-240°C. Rendimiento casi teórico. - - -
- 130.

E J E M P L O II  
-----

135. Una solución de 1 mol de Monoetanolhidracina (obtenida por combinación de 1 mol de hidracina con un mol de óxido de etileno) en 1 litro de una mezcla de 2 partes de agua, 4 partes de etanol y 4 partes de butanol. Se adicionan 1,2 mol de 5-nitro-2 furfuriliden gem diacetato, 2 moles de urea y 2 moles de ácido sulfúrico. Se calienta a reflujo por espacio de cuatro horas, seguidamente se procede a destilar lentamente pasando una mezcla ternaria, se concentra hasta haber recogido unos 500 ml. y sigue calentando adicionando a partir de este momento 500 ml. de butanol hasta que han sido redestilados. Se deja enfriar y filtra el producto amarillo lavando con agua y secado se obtienen 5-nitro-2 furfuriliden-3-amino
- 140.
- 145.



-2 oxazolidona de punto de fusión con descomposición a 253-255°C con un rendimiento del 75 % del teórico. - - - - -

150. E J E M P L O III

- Un mol de ácido monocloracético disuelto en 700 ml. de etanol se trata con una solución de hidrato de hidracina al 80 % en cantidad de 2 moles, a una temperatura de 50°C, mediante refrigeración. A continuación se adiciona lentamente, y continuando la refrigeración, 1 mol de ácido sulfúrico concentrado, diluido en 250 ml. de etanol, se filtra el sulfato de hidracina precipitado y lava con 200 c.c. de agua que se incorpora a los líquidos alcohólicos. Se adicionan, 1 mol de 5-nitro-2 furfuriliden gem diacetato, 1,6 moles de urea y 30 ml. de ácido sulfúrico, calentando a reflujo durante 4 horas, transcurrido dicho periodo se adicionan 40 ml. más de ácido sulfúrico y calienta durante 2 horas más. Se deja enfriar, diluye con agua y el producto cristalino amarillo, se filtra, lava y seca, obteniendo un rendimiento del 85 % del teórico. Punto de fusión con descomposición 262-264°C. - - - - -
- 155.
- 160.
- 165.

E J E M P L O IV

- En 800 ml. de butanol se mezclan 1,2 mol. de acetona hidrazona del hidracino etanol, 1 mol. de urea y 1,2 mol. de 5-nitro-2 furfuriliden gem diacetato y se calienta a reflujo durante cuatro horas. A continuación se adicionan 30 ml. de ácido sulfúrico y prosigue calentando 2 horas más. Se destilan aproximadamente 500 ml. de butanol y el residuo frío se filtra y lava, secando el producto amarillo cristalino del derivado nitrofuránico de la 3-amino-2
- 170.
- 175.

254850 - 8 -



oxazolidona con punto de fusión 253-255 y rendimiento  
77-80 % del teórico. - - - - -

E J E M P L O V

180. Un mol de sulfato de dihidracina disuelto en 300 ml. de etanol al 80 %, se adicionan 2 mols, de 5-nitro-2 furfuralidén gem diacetato y 2 moles de cianato potásico, agitando continuamente y a una temperatura de 40°C. luego con refrigeración se añade 1 mol de ácido sulfúrico y calienta a reflujo 30'. Una vez frío se filtra y lava con
185. agua, seca el producto amarillo cristalino obteniendo un rendimiento del 89 % de 5-nitro-2 furfuralidén semicarbazona, punto de fusión 237-238°. - - - - -

- Habiendo efectuado la descripción que precede, debe hacerse constar que en la realización práctica de esta
190. Patente de Invención por veinte años, podrán aplicarse todas las variantes de detalle que la experiencia y la práctica puedan aconsejar, en cuanto a fases operativas y tratamientos adicionales, uso de aparatos, tratamientos preparatorios de las primeras materias, tratamientos adicionales del producto acabado, y demás circunstancias de
195. orden accesorio, siempre que con ello no se desvirtúe su esencialidad, 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
200. varias de las reivindicaciones restantes en sus combinaciones técnicamente posibles. - - - - -

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España y to-

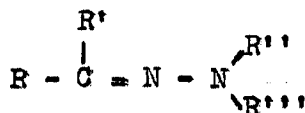
19 ENE.



205. dos sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes:

REIVINDICACIONES

210. 1.- Procedimiento para la obtención de azometinas del 5-nitrofurano-2 sustituido, caracterizado por tener el grupo,



siendo R<sup>1</sup>, R<sup>11</sup> y R<sup>111</sup> funciones o grupos alquílicos siendo R<sup>1</sup> y R<sup>111</sup>, respectivamente, hidrógeno y el resto  
 215. -CO-NH<sub>2</sub> y R<sup>111</sup> = -CH<sub>2</sub> - COOH, -CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - OH, - (ClCH<sub>2</sub>-CH - CH<sub>2</sub>OH) y R el 5-nitrofurano sustituido en 2. - - -

220. 2.- Procedimiento para la obtención de azometinas del 5-nitrofurano -2 sustituido, según la anterior reivindicación, caracterizado porque al tener combinadas en la misma molécula los restos R<sup>11</sup> y R<sup>111</sup>, estos se recombinan formando ciclos de la hidantoina y de la oxazolidona. - - - - -

225. 3.- Procedimiento para la obtención de azometinas del 5-nitrofurano-2 sustituido, según las anteriores reivindicaciones, por el que se somete a tratamiento en una única fase operatoria una mezcla de 5-nitrofurano, una sal de hidracina y un agente productor de iones isocianato. - - - - -

230. 4.- Procedimiento para la obtención de azometinas del 5-nitrofurano-2 sustituido, según las anteriores reivindicaciones, caracterizado por tener el nitrofurano un grupo carbonilo en posición 2 o en una cadena soportada en dicha posición, siendo factible la forma de gen

254850

ULTIMA



derivados. - - - - -

235. 5.- Procedimiento para la obtención de azometinas del 5-nitrofurano-2 substituido, según las anteriores reivindicaciones, caracterizado por emplearse las sales de hidracina, la hidracina misma o hidracinas monosubstituidas como derivados de hidrazona. - - - - -

240. 6.- Procedimiento para la obtención de azometinas del 5-nitrofurano-2 substituido, según las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque se usan ácidos minerales fuertes como el ácido sulfúrico, ácido fosfórico y ácido clorhídrico como agentes condensantes y activadores de la reacción. - - - - -

245. 7.- Procedimiento para la obtención de azometinas del 5-nitrofurano-2 substituido, según las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque son utilizados como productores de iones isocianato el mismo cianato alcalino o la urea. - - - - -

250. 8.- Procedimiento para la obtención de azometinas del 5-nitrofurano-2 substituido, según las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque la mezcla de los distintos productos se realiza en disolventes orgánicos adecuados consistentes en alcoholes de uno a cinco átomos de carbono solos o combinados entre sí, o con sus ésteres acéticos y en presencia o ausencia de agua.

255. 9.-Procedimiento para la obtención de azometinas del 5-nitrofurano-2 substituido, según las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque la mezcla es calentada a reflujo a temperaturas variables de 50-150°C y tiempos de 30 minutos a 8 horas. - - - - -