

748555

30 AGO



316955

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,
sus territorios y plazas de soberanía,
a favor de:

L I S A C, S. A.

entidad española, domiciliada en San
Fausto de Campcentellas (Barcelona),
calle Rosario s/n, relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE
5-NITRO-2-FURFURAL-ACILHIDRAZONAS"

=====



316955

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de 5-nitro-2-furfural-acilhidrazonas, cuyos productos son útiles en medicina y veterinaria por sus propiedades bactericidas, pudiendo ser empleados puros o mezclados con otras sustancias ya sean activas o que actúen de soporte tales como ingredientes alimenticios. - - - - -

5. El objeto de la presente invención está relacionado con un procedimiento de obtención de nitrofuranos derivados de acilhidracinas, consistiendo esencialmente el proceso químico en hacer reaccionar benzalhidrazonas o cetohidrazonas con anhídridos o cloruros de ácido en presencia de fosfatos, carbonatos, bicarbonatos o hidroxidos alcalinos o alcalinotérreos, resultando cetonacilhidrazonas o benzal-acilhidrazonas. - - -

10. Utilizando bases en la anterior reacción de acilación de las hidrazonas, constantemente es neutralizado el ácido liberado, evitándose de esta forma en el caso de la benzalhidrazona se transforme en benzalacina y la cetohidrazona en cetamina, reduciéndose notablemente los rendimientos de la acilación. Con las bases anteriormente citadas se obtienen buenos rendimientos en la preparación de la benzal-acilhidrazona.



316955

y aceton-acilhidrazona. - - - - -

A continuación, se hace reaccionar las anteriores hidrazonas aciladas con 5-nitro-2-furfuriliden-gem diacetato o el aldehído, en medios acuosos o acuosos-alcohólicos, resultando las 5-nitro-2-furfural-acilhidrazonas. - - - - -

Ha sido posible este procedimiento al encontrarse ahora que el grupo aldehído no ataca el ácido desplazándolo debido a que el grupo amida es estable, no así el grupo azometina que experimenta una reacción de desplazamiento, lo cual hemos comprobado fácilmente al preparar la acina mixta del benzaldehído y 5-nitro-furfuraldehído, resultando una substancia de punto de fusión 162-164° (d), distinta a la 5-nitro-furfural-acilhidrazona. - - - - -

El presente procedimiento aventaja a los que utilizan acilhidracinas directamente con 5-nitro-furfuraldehído o su gem diacetato, en evitar la acción reductora de las hidracinas sobre grupos nitro activos, como es el caso presente y de otros muchos nitro compuestos, consiguiendo por ello buenos rendimientos y mayor pureza. - - - - -

Otra notable ventaja la constituye el hecho de poder obtener con buen rendimiento, los derivados de arilacilhidracidas con grupos nitro en el anillo y que no pueden ser obtenidas a partir de los poli-nitro-benzoatos de etilo e hidracina, evitándose la reducción y minimizándose la formación de hidracidas secundarias y otros derivados. - - - - -

El proceso es también correctamente llevado operando

316955

30



en una solución de la benzalhidrazona o cetonhidrazonas en benceno o tolueno en presencia de bases orgánicas, terciarias como la dimetil o dialquil anilinas en general, piridinas y trialquilaminas como la trietilamina, tributilamina y otras; precipitando la benzal o ceton-acilhidrazona. - - - -

El disolvente de la reacción puede ser una base terciaria y en este caso a su vez realiza la misión de neutralizar el ácido liberado. - - - - -

10. Para facilitar la comprensión de las ideas expuestas, dando a conocer al mismo tiempo diversos detalles de orden específico, se describe seguidamente unos ejemplos de realización de la presente invención, los cuales, dado su fin primordialmente ilustrativo, deberán ser interpretados como desprovistos de todo alcance limitativo respecto a la amplitud de la protección legal que se solicita. - - - - -

EJEMPLO I

20. Se suspenden en 250 cc. de agua, 110 g. de benzalhidrazona, enfriando exteriormente se añade con buena agitación 125 g. de anhídrido acético y en un mol de hidróxido sódico, en porciones y controlando la temperatura a 25°C. El sólido formado se filtra, lava y recristaliza del etanol-agua. Se obtienen 150 g. de benzal-acetilhidrazona con F = 139,0 - 139,5°C. - - - - -

25. El producto anterior se disuelve calentando, en una solución acuosa etanol conteniendo 235 g. de 5-nitro-2-furfuraldehído-gem diacetato y 20 g. de ácido sulfúrico,

316955



se refluye durante 5 minutos, enfría, filtra y lava el producto amarillo, obteniendo 160 g. de 5-nitro-2-furfural-acilhidrazona con F = 250 - 252°C. (d). - - - - -

EJEMPLO II

- 5. A una suspensión de un mol de benzalhidrazona en agua operando como en el ejemplo anterior se adiciona un mol de cloruro de isonicotinilo, el sólido filtrado y lavado se recrystaliza del agua-etanol obteniendo 200 g. de benzalisonicotinilhidrazona de F = 198 - 198,5. Tratado con 5-nitro-furfuriliden-gem diacetato según se indica en el ejemplo anterior se obtiene 5-nitro-2-furfural-isonicotinilhidrazona F = 248 - 50°C (d). - - - - -
- 10.

EJEMPLO III

- 15. Por el procedimiento de Th. Curtius y W. Sieber (B.54, 1430,1921) se prepara benzal-malonilhidrazona; 103 g. de este producto se adicionan a una solución hidroalcohólica de 5-nitro-2-furfuraldehído y agita a 6°C. durante 15 minutos. Se enfría, filtra y lava, obteniendo 109 g. con un rendimiento del 90% de 5-nitro-2-furfural-malonilhidrazona descomponiendo a unos 255-260°C. - - - - -
- 20.

EJEMPLO IV

- 25. Se suspenden 57 g. de metil-isobutilcetonhidrazona en 150 ml. de benceno, se adicionan 95 g. de tributilamina y enfriando exteriormente se añaden lentamente y agitando 55 g. de anhídrido acético, se deja en reposo 1 h. y vierte sobre 250 cc. de agua clorhídrica, agita y filtra, el residuo



316955

30

blanco se suspende en 250 cc. de agua y calienta a suave reflujo unos 15 m., enfría y filtra obteniendo 65 g. de metil-isobutilceton-acetilhidrazona con F = 88 - 90°C. Medio mol de este producto se hace reaccionar con medio mol de

- 5. 5-nitro-2-furfuraldehído en las condiciones del ejemplo primero, resultando 5-nitro-2-furfural-acetilhidrazona con F = 250 - 2°C. (d). - - - - -

Habiendo descrito convenientemente las características de la presente invención, se hace constar que en la misma podrá introducirse cuantas variantes de detalle aconseje la experiencia, siempre que con ello no se altere su esencialidad, que es la que se concreta y resume en las reivindicaciones que siguen. - - - - -

10.

N O T A

15.

Se declaran de novedad y propiedad para España y todos sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - -

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

20.

1.- Procedimiento para la obtención de 5-nitro-2-furfural-acilhidrazonas, caracterizado por hacer reaccionar benzalhidrazonas o ceton-hidrazonas con anhídridos de ácidos o cloruros de ácidos en presencia de bases inorgánicas u orgánicas, obteniéndose benzal-acilhidrazonas o ceton-acilhidrazonas los cuales se combinan con 5-nitro-2-furfuraldehído o su gem diacetato, en medio alcohólico o acuoso alcohólico a temperaturas comprendidas de 20 - 80°C. - - - - -

25.

316955 30



2.- Procedimiento para la obtención de 5-nitro-2-furfural-acilhidrazonas, según la anterior reivindicación, caracterizado por utilizar como bases los hidróxidos, carbonatos, bicarbonatos y fosfatos alcalinos o alcalinotérreos y piridinas, dialquilanilinas y trialquilaminas. - - - - -

5.

3.- Procedimiento para la obtención de 5-nitro-2-furfural-acilhidrazonas, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el uso de anhídridos o cloruros de ácido como son el anhídrido acético, propiónico, butírico, cloruro de acetilo, cloruro de isonicotinilo y cloruro de 3,5 dinitro-o-metilbenzoico en solución de benceno, toluenos o aminas terciarias. - - - - -

10.

4.- "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE 5-NITRO-2-FURFURAL-ACILHIDRAZONAS". - - - - -

15. Todo ello tal como se describe y reivindica en la presente memoria que consta de siete hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

Madrid, 30 de Agosto de 1.965

[Handwritten signature]