



24 JUL 1974

P.- 57.859

No. FP-12-12

427408

CO7D

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar

PATENTE DE INVENCION
en ESPAÑA

Por VEINTE años

A nombre de KANEGAFUCHI KAGAKU HOGYO KABUSHIKI KAISHA
entidad japonesa
establecida en 3, Nakanoshima, 3-Chome, Kita-Ku, Osaka, Japón.

por: "UN METODO DE SINTESIS DE 5-(β -METILMERCAPTOETIL)-HIDAN
TOINA"

(Clase Internacional CO7d)

24 JUL 1974



Este invento se refiere a la síntesis de 5(β -metilmercaptoetil)-hidantoína. Como fuente para la síntesis de la 5-(β -metilmercaptoetil)-hidantoína pueden citarse el cianuro sódico y el cianuro de hidrógeno. Sin embargo, solamente han sido conocidas condiciones y métodos para la reacción de cianuro de sodio. Las condiciones y métodos de síntesis con el empleo de cianuro de hidrógeno hasta el momento no han sido establecidas para fines prácticos.

De acuerdo con el estudio de síntesis de los autores del presente invento con el empleo de cianuro de hidrógeno, la reacción requiere un período de tiempo más largo, mayor de 5 horas a una temperatura inferior a 70°C. Si la temperatura de reacción se eleva por encima de 80°C para acortar el tiempo de reacción, tiene lugar una reacción secundaria de modo inevitable de modo que la mezcla de reacción se oscurece notablemente. La reacción secundaria disminuye tanto la calidad como el rendimiento de la 5-(β -metilmercaptoetil)-hidantoína y por consiguiente, es indeseable para llevar a cabo la síntesis a gran escala.

Un objeto del presente invento es proporcionar un método de síntesis de 5-(β -metilmercaptoetil)-hidantoína con el empleo de cianuro de hidrógeno en un rendimiento elevado sin requerir un período de tiempo de

15-7-74



24 JUL. 1974

reacción más largo. Otros objetos y ventajas del presente invento aparecerán a medida que transcurre la descripción.

De acuerdo con el presente invento, este y otros objetos pueden conseguirse haciendo reaccionar

5 β -metilmercaptopropionaldehído con cianuro de hidrógeno y una fuente de CO_2 y NH_3 seleccionada del grupo que consiste en bicarbonato amónico, carbonato amónico y una mezcla de dióxido de carbono y amoníaco en presencia de un álcali cáustico.

10 El intervalo preferido de relaciones molares de los reaccionantes basado en la molaridad del β -metilmercaptopropionaldehído es : 1 a 2 para cianuro de hidrógeno, 1 a 3 moles para dicha fuente de CO_2 y NH_3 , y 0,1 a 2 moles para dicho álcali cáustico. Ejemplos de dicho álcali cáustico son hidróxido sódico, hidróxido potásico e
15 hidróxido de litio.

A una proporción menor de 0,1 moles, el álcali cáustico no es eficaz y el empleo del mismo en cantidades que exceden de 2 moles provoca la reacción de poli
20 merización del aldehído.

La reacción puede efectuarse preferiblemente en un medio acuoso tal como agua, metanol acuoso, etanol acuoso y similares.

La reacción transcurre suficientemente a una temperatura de aproximadamente 50°C a 90°C . El tiempo
25

15-7-74

24 JUN 1954



de reacción varía con la temperatura de reacción según es usual pero generalmente es de 1 a 3 horas. El tiempo de reacción excesivo no dará como resultado un efecto gravemente adverso. Por ejemplo, la reacción se completará dentro de dos horas a aproximadamente 80°C.

La mezcla de reacción así obtenida puede utilizarse sin aislamiento y purificación adicional en la obtención de DL-metionina. Puesto que el presente invento hace posible emplear cianuro de hidrógeno en calidad de fuente de cianógeno de la síntesis, el método es económicamente más ventajoso que el método de la técnica anterior que emplea cianuro sódico.

Los siguientes ejemplos se suministran como fines de ilustración solamente y no han de considerarse que limiten el alcance del presente invento, el cual está definido por las reivindicaciones que figuran al final de esta parte descriptiva.

EJEMPLO 1

En un matraz de 500 ml de capacidad que tiene medios de agitación se cargaron 28 g de bicarbonato amónico, 10 g de hidróxido sódico, y 24 g de β -metilmercaptopropionaldehído. Se añadieron 7 g de cianuro de hidrógeno al matraz a 10°C con agitación. La mezcla se agitó luego a 80°C durante 2 horas.

15-7-74

24 JUN 1974

La mezcla de reacción resultante es un líquido homogéneo, transparente y de un color amarillo claro. El rendimiento de 5-(β -metilmercaptoetil)-hidantoína es 97% referido al β -metilmercaptopropionaldehido.

5

EJEMPLO 2

En un matraz de 500 ml de capacidad que tiene medios de agitación se cargaron 25 g de carbonato amónico, 9 g de hidróxido sódico y 134 g de agua. Se añadieron 7 g de cianuro de hidrógeno y 22 g de β -metilmercaptopropionaldehido al matraz sucesivamente con agitación mientras que la temperatura se mantuvo a 10°C. La mezcla se agitó a 80°C durante 2 horas.

La mezcla de reacción resultante es un líquido homogéneo, transparente y de color amarillo claro. El rendimiento de 5-(β -metilmercaptoetil)-hidantoína es 98% referido al β -metilmercaptopropionaldehido.

Para probar la eficacia del empleo del álcali cáustico, se cargaron en un matraz de 300 ml de capacidad del mismo tipo, 19 g de carbonato amónico y 100 g de agua. Se añadieron sucesivamente al matraz 5 g de cianuro de hidrógeno y 17 g de β -metilmercaptopropionaldehido mientras que la mezcla se mantuvo a 10°C. La mezcla que no contenía álcali cáustico se agitó a 80°C durante 2 horas.

25

15-7-74



24 JUL. 1974

5 La mezcla de reacción resultante es un líquido heterogéneo, turbio, de color pardo que contenía sustancias aceitosas parcialmente separadas. El rendimiento de 5-(β -metilmercaptoetil)-hidantoína es 81% referido al β -metilmercaptopropionaldehído.

10 Pueden idearse otros diversos ejemplos y modificaciones de los ejemplos anteriores por personas expertas en la técnica después de la lectura de la descripción anterior y de las reivindicaciones del anexo sin que se aparten del espíritu y alcance del invento. La totalidad de ejemplos y modificaciones adicionales de los mismos está incluida dentro del alcance de dichas reivindicaciones.

15 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Japón, el día 20 de Junio de 1973, bajo el Nº 70168/73, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

20 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15-7-74



24 JUL. 1974

5 1ª.- Un método de síntesis de 5-(β -metilmercaptoetil)-hidantoína que comprende hacer reaccionar β -metilmercaptopropionaldehído con cianuro de hidrógeno y una fuente de CO_2 y NH_3 seleccionada del grupo que consiste en bicarbonato amónico, carbonato amónico y una mezcla de dióxido de carbono y amoníaco en presencia de un álcali cáustico.

10 2ª.- Método de acuerdo con la reivindicación 1ª, en donde las relaciones molares de los reaccionantes con respecto al β -metilmercaptopropionaldehído son: 1 a 2 moles para el cianuro de hidrógeno, 1 a 3 moles para dicha fuente de CO_2 y NH_3 y un 0,1 a 2 moles para el álcali cáustico.

15 3ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª, en donde dicho álcali cáustico es hidróxido sódico.

4ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª, en donde dicho álcali cáustico es hidróxido potásico.

20 5ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª, en donde dicha fuente de CO_2 y NH_3 es bicarbonato amónico.

6ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª, en donde dicha fuente de CO_2 y NH_3 es carbonato amónico.

7ª.- Un método de acuerdo con la reivindi-

15-7-74

- 7 -

24 JUL 1974

cación 1ª, en donde dicha fuente de CO₂ y NH₃ es una mezcla de dióxido de carbono y amoníaco.

5 8ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª, en donde la reacción se efectúa a una temperatura entre 50 y 90°C.

9ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª, en donde la reacción se efectúa a aproximadamente 80°C.

10 10ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª, en donde la reacción se efectúa en un medio acuoso.

11ª.- Un método de síntesis de 5-(β-metilmercaptoetil)-hidantoína.

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

Esta Memoria consta de ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 24 JUL. 1974
P.A.

Alberto de Eizaburu
Por Poder

15-7-74
fb.