

434712

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

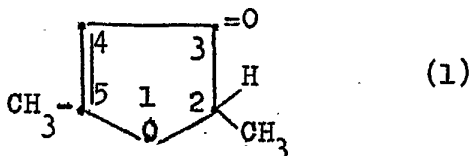
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE 2,5-DIMETIL-3-  
(-2H)-FURANONA" a favor de la firma suiza MONTEDISON S.p.A.  
residente en MILAN (Italia).

=.=

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a un procedi-  
miento para la obtención de 2,5-dimetil-3(2H)-furanona  
de la fórmula

10.



15.

El producto obtenido es un útil intermediario  
para la preparación de colorantes azoicos y para la  
síntesis orgánica en general.

Las 3-(-2H)-furanonas se utilizan además, en la  
producción de perfumes.

Se sabe que el compuesto antes indicado se  
obtiene por:

20.

1) la transformación del 2,5-dimetil-furan-3-carboxilato

- de etilo en la hidrazida correspondiente;
- 2) la sucesiva transformación en la furoil-azida correspondiente;
  - 3) la transformación de la azida en el bencil-o-isopropil-uretano correspondiente;
  - 4) la hidrólisis de este último.

5.

Se trata de un procedimiento de etapas múltiples que presenta inconvenientes debido a las numerosas operaciones necesarias y, por tanto, bastante gravoso desde el punto de vista económico e industrial.

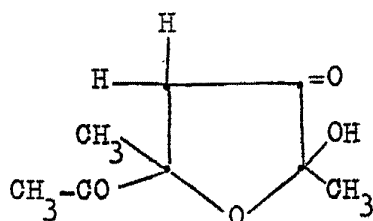
10.

Así pues, el objeto de este invento es el de proporcionar un procedimiento simple y económico para la preparación de 2,5-dimetil-3(-2H)-furanona que esté exento de los inconvenientes que se encuentran en el arte anterior.

15.

La peticionaria ha descubierto ahora que el compuesto antes citado puede prepararse fácilmente a partir del dímero de diacetilo de la fórmula.

20.



(5-acetil-tetrahidro-2-hidroxi-2,5-dimetil-3-oxo furano)

25.

que se obtiene a su vez por condensación aldólica del diacetilo, según un procedimiento conocido, mediante su hidrólisis ácida con eliminación de ácido acético.

En efecto, se ha descubierto que la hidrólisis del dímero, con la consiguiente formación de 2,5-dimetil-3-furanona, puede producirse ya, aunque con bastante

lentitud, mediante la simple permanencia del dímero en agua y que dicha hidrólisis se acelera con la temperatura y la presencia de ácidos (minerales y orgánicos) y resinas catiónicas.

5. Además se ha descubierto que la transformación del dímero en 2,5-dimetil-3-furanona puede llevarse a cabo directamente sobre la propia solución, en la que se ha llevado a cabo la condensación aldólica del diacetilo sin separación preliminar del producto de condensación (dímero).

10. La velocidad y el rendimiento de la transformación del dímero en 2,5-dimetil-3-furanona resultan ser funciones de diversos factores, independientes entre sí, ya que están implicados la temperatura, concentración del ácido que cataliza la hidrólisis, el tipo de ácido utilizado,
15. y la duración de la reacción.

- Por el contrario, no resulta muy significativo, sobre el rendimiento en 2,5-dimetil-3-furanona, una variación de la concentración del dímero, por lo menos en la gama de variaciones abajo indicada.
- 20.

Las gamas preferidas de los diversos parámetros dentro de las que tiene lugar la hidrólisis pueden resumirse como sigue:

25. 1) temperatura - comprendida entre 20° y 120°C;
- 2) concentración del dímero - en gramos/100 cc de solución: comprendida entre 3 y 11 - (calculada sobre una transformación al 100% del diacetilo en la condensación aldólica);

- 3) concentración de ácido en g/100 de solución: comprendida entre 0,04 y 4;
- 4) duración de la reacción: comprendida entre 1 y 8 horas.

5. Los ácidos particularmente apropiados por su efectividad y fácil disponibilidad son:

- 1) ácido clorhídrico, preferentemente concentrado;
- 2) ácido sulfúrico a concentración del 50%;
- 3) ácido fórmico;
- 4) ácido acético;
10. 5) resinas catiónicas (en cantidades equivalentes).

15. El producto de reacción puede extraerse fácilmente de la solución acuosa, eventualmente saturada con una sal mineral tal como, por ejemplo, NaCl, etc., por medio de disolventes tales como éter etílico, cloroformo, 1-2-dicloro-etano, etc., según técnicas convencionales.

20. Del extracto, previa separación por destilación bajo vacío de una primera fracción constituida por 2,5-dimetil-3(-2H)-furanona, puede obtenerse, asimismo mediante destilación, una segunda fracción conteniendo en parte el dímero de partida no transformado y en parte dímero que se ha formado posiblemente por la demolición, por calentamiento durante la destilación de los productos de condensación más pesados.

25. Según una forma conveniente de realización la conversión del dímero en 2,5-dimetil-3-furanona se lleva a cabo en solución acuosa en la que se ha efectuado previamente la condensación aldólica del diacetilo, mediante calentamiento a unos 95°C durante 6 horas una solución de dímero, obtenida como se ha indicado anterior-

mente, y con una concentración comprendida dentro de la concentración antes indicada, en presencia de un pequeño porcentaje de ácido clorhídrico concentrado (0,30 - 0,38 g/100 cc de solución).

5. Procediendo de este modo se obtienen rendimientos del orden del 60% al 70% con respecto al diacetilo de partida.

10. El rendimiento de la transformación corresponde a una elevada conversión de 2,5-dimetil-3-furanona del contenido de dímero presente. El rendimiento de dímero de la condensación aldólica, llevada a cabo según la técnica conocida y evaluado sobre el dímero obtenido mediante destilación, es en efecto del 50 al 60% con respecto al diacetilo de partida (valor proporcionado por el arte anterior para la condensación aldólica).

15. Por otra parte, la hidrólisis conducida sobre dímero puro, operando bajo las mismas condiciones antes indicadas, ha confirmado que existe un rendimiento de conversión del dímero en 2,5-dimetil-3-furanona del 90% aproximadamente.

20. El procedimiento, merced a las suaves condiciones operativas, se presenta particularmente ventajoso.

25. Otra ventaja del procedimiento con respecto a la técnica conocida antes descrita, consiste en su sencillez [2 transformaciones químicas (condensación aldólica del diacetilo y sucesiva hidrólisis) en lugar de 4 conversiones] y su economía.

El procedimiento se describirá ahora más concreta-

mente en los ejemplos siguientes que se ofrecen únicamente con fines ilustrativos. El ejemplo 2 se refiere a una prueba conducida directamente sobre el dímero, preparado aparte, para evidenciar los elevados valores de conversión que se obtienen con este invento.

5.

El ejemplo 4 se refiere a la aplicación de este invento a colorantes (pigmentos).

#### EJEMPLO 1

Se disuelven 49 g de diacetilo (50 cc) en 250 cc de H<sub>2</sub>O en un beker de 600 cc.

10.

Se instilan 9,8 g de KOH, disueltos en 175 cc de H<sub>2</sub>O, en la solución diacetilica, mantenida bajo agitación y a una temperatura comprendida entre 2° y 5°C.

15.

Al término de esta operación, después de detener el enfriamiento, se neutraliza la solución con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 50%. Luego se adiciona a la solución (442 cc) 4 cc de HCl concentrado (densidad = 1,18) y se calienta luego con lenta agitación durante 6 horas a 95°C. Al término de esta operación se lleva el pH de la solución a 5-6 con NaOH al

20.

30%, se satura luego la solución con NaCl (140 g) y se extrae 5 veces con éter.

25.

A continuación se seca la solución etérea sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Mediante destilación del éter se obtienen 34,6 g de residuo que, por destilación bajo vacío (a 69-70°C/12 mm de Hg), dá 19,47 g de 2,5-dimetil-3-furanona. El rendimiento, con respecto al diacetilo de partida, asciende al 61%.

La determinación gas-cromatográfica del extracto etérico (standard interno: naftalina) dá un rendimiento

en 2,5-dimetil-3-furanona del 70%.

El análisis elemental, calculado para  $C_6H_8O_2$ , dá los valores siguientes: C = 64,00%; H = 7,18%.

Los valores teóricos son: C = 64,21%; H = 7,46%.

5. El espectro I.R. muestra absorciones intensas a 1712 y 1616  $cm^{-1}$ .

El espectro U.V. muestra una  $\lambda_{max}$  a 260  $m\mu$ . El espectro de I.R., U.V. y R.M.N. está de acuerdo con los valores indicados en la literatura.

10. EJEMPLO 2

Se adicionan 2 cc de HCl concentrado a una solución de 14 g de dímero disueltos en 220 cc de  $H_2O$  y luego se calienta la mezcla bajo lenta agitación durante 6 horas a 95°C. Al término de esta operación se procede como en el ejemplo 1.

15. Se obtienen así 8,40 g de un producto bruto que contiene el 97% de 2,5-dimetil-3-furanona (según análisis cromatográfico gaseoso). El rendimiento con respecto al dímero de partida asciende al 89,3%.

20. EJEMPLO 3

Se convierte 12,25 g (12,5 cc) de diacetilo en dímero como en el ejemplo 1.

25. Se adicionan a la solución (120 cc) 10 cc de una suspensión de resina catiónica Dowex 50 W x 8, 100/200 mallas, y se calienta luego durante 6 horas a 95°C bajo agitación.

Al término de esta operación se neutraliza la solución con NaOH al 30%, se filtra la resina y se satura la solución acuosa con 35 g de NaCl, después de lo cual

se extrae tres veces con éter. Con la destilación del éter se obtienen 10,1 g de residuo que, mediante destilación, dá 4,5 g de producto. El rendimiento con respecto al diacetilo de partida asciende al 56,4%.

5.

EJEMPLO 4

Preparación de 1N,1N'-p-fenilen-bis-(5-metil-3-pirazolona)

10. En un matraz de 100 cc, equipado con agitador mecánico, refrigerante y goteador, se introducen 7 g de sulfato de tetrazonio de p-fenilen-diamina y 30 cc de dimetoxietano. En esta mezcla, enfriada con hielo y mantenida bajo agitación se instilan, lentamente, 11 g de 2,5-dimetil-3(2H)-furanona. Al término de la instilación se mantiene la refrigeración con hielo durante media hora más.

15.

Luego se elimina el baño de hielo y la mezcla, todavía bajo agitación, se deja reposar a la temperatura del ambiente durante 1 hora y media. A continuación se eleva gradualmente la temperatura a 50-60°C y luego se mantiene a este nivel durante 2 horas.

20.

Al término de la prueba se recoge el sólido obtenido sobre un filtro y se lava repetidamente con acetona hasta que dicha acetona resulta incolora. Luego se disuelve el sólido en NaOH al 10%. Se extrae repetidamente la solución alcalina, primero con éter y luego con cloroformo. A continuación, mediante adición de HCl al 10% a la solución alcalina, hasta alcanzar la neutralización, se precipita la bis-pirazolona.

25.

De este modo se obtienen 4,5 g de producto bruto. Este producto debe purificarse por medio de disolución

en anhídrido acético-ácido acético, separación subsiguiente del O-acetilo sólido así formado de la bis-pirazolona y ulterior purificación de este último.

5. Mediante saponificación del O-acetilo con NaOH al 10% y mediante subsiguiente neutralización de la solución alcalina con HCl al 10%, se precipita la bis-pirazolona purificada (3 g).

Copulación de la 1N,1N'-p-fenilen-bis-(5-metil-3-pirazolona).

10. 1,35 g (1/200 moles) de bis-pirazolona purificada se disuelven en caliente en una solución de KOH al 10% (7-8 cc).

15. Después de enfriamiento se diluye la solución hasta alcanzar 70-80 cc y se le adiciona 1 g de  $K_2CO_3$  y 10 cc de piridina. El pH de la solución está comprendido entre 11 y 13.

20. 1,62 g (1/100 moles) de 2,4-dicloroanilina se disuelven, bajo agitación y en caliente, en 5 cc de HCl concentrado y 20 cc de  $H_2O$ . Esta solución se enfría rápidamente bajo agitación. Se le adicionan 10 g de hielo y luego, bajo agitación, se le instilan lentamente, durante 10-15 minutos, 10 cc de una solución normal de  $NaNO_2$ . (En caso necesario se filtra la solución así obtenida).

25. Se elimina el posible exceso de  $NaNO_2$  con ácido sulfámico. La solución ácida de diazonio se instila, durante 5-10 minutos, en la solución alcalina de la bis-pirazolona, mantenida a la temperatura del ambiente y bajo agitación. El pH de la solución alcalina, que desciende durante la instilación del diazonio, se lleva continuamente a los valores iniciales de 11-13 con la adición

5. gradual de una solución de KOH. Al término de la copu-  
lación se neutraliza la solución con HCl al 10%. Se filtra  
el sólido y luego se lava con mucha agua. A continuación  
se suspende el sólido en acetona para una primera depura-  
ción. Se filtra y el sólido obtenido se refluje repeti-  
damente con acetona hasta que la acetona resulta incolora.  
Luego se mantiene el producto en suspensión, bajo agita-  
ción, en ciclohexanona a una temperatura apropiada hasta  
que adquiere la forma pigmentaria deseada. De este modo  
10. se obtienen 2,1 g de producto (un polvo amarillo anaran-  
jado). El análisis elemental, calculado para  $C_{26}H_{18}N_8O_2Cl_4$ ,  
dá los resultados siguientes:

C = 50,45 %

H = 2,77 %

15. N = 17,90 %

Cl = 22,75 %

Los valores teóricos son:

C = 50,65 %

H = 2,92 %

20. N = 18,18 %

Cl = 23,05 %

#### EJEMPLO DE TINCION

Una mezcla constituida por:

25. 100 g de cloruro de polivinilo preparado por  
polimerización en suspensión:

1,5 g de una sal compleja de Ba o Cd de un ácido  
graso superior con actividad acomplejante  
y antioxidante;

3 g de aceite de soja epoxidado;  
2 g de  $TiO_2$   
0,1 g de pigmento obtenido mediante copulación  
de bis-pirazolona con la sal de diazonio  
de 2,4-dicloroanilina,

5.

se trata durante 10 minutos a 180°C en un refinador de tres cilindros, según las técnicas y formulaciones de por sí conocidas.

10. El artículo manufacturado así obtenido presenta una coloración amarillo anaranjada de buena intensidad y con una buena estabilidad térmica e insolubilidad en disolventes.

15. Siguiendo un procedimiento similar y utilizando sales de diazonio de p-cloroanilina, de la 2,4,5-tricloroanilina, se preparan otros productos de copulación de bis-pirazolona.

20. Estos productos poseen propiedades pigmentarias. Con el fin de obtener la mejor forma pigmentaria es conveniente un acondicionamiento, con disolventes apropiados, tal como ciclohexanona, de los pigmentos así preparados.

Estos pigmentos poseen una tonalidad amarilla o amarilla anaranjada de buena intensidad, así como buenas características generales, especialmente de estabilidad térmica e insolubilidad en disolventes:

25. Encuentran aplicación, según las técnicas conocidas:

1) Para la tinción en masa de fibras textiles artificiales y sintéticas;

- 2) para la tinción de materias plásticas (materias polietilénicas, policloroetilénicas);
- 3) para la preparación de productos barnizantes;
- 4) para la preparación de tintas.

5.

= . =

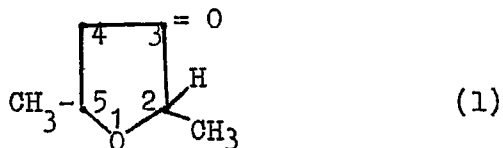
N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 41004 - A/74 del 15 de Febrero de 1974.

10.

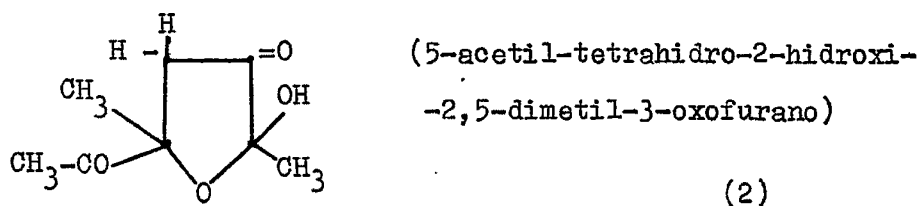
1.- Procedimiento para la preparación de 2,5-dimetil-3-(-2H)-furanona de la fórmula (1),

15.



caracterizado porque en su realización se somete a hidrólisis ácida el dímero de diacetilo de la fórmula (2),

20.



25.

2.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la hidrólisis ácida se verifica en presencia de un ácido elegido entre los ácidos minerales y orgánicos, de preferencia del grupo constituido por el ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fórmico y ácido acético glacial.

3.- Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque en calidad de catalizador ácido se utiliza una resina de intercambio catiónico.

5. 4.- Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la concentración del ácido mineral u orgánico está comprendida entre 0,04 y 4 g o cantidades equivalentes de resina catiónica por 100 cc de solución.

10. 5.- Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la hidrólisis del dímero del diacetilo de la fórmula (2) se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 20° y 120°C, con una concentración de dímero comprendida entre 3 g y 11 g por 100 cc de solución y durante un tiempo de reacción comprendida entre 1 y 8 horas.

15. 6.- Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se lleva a cabo directamente sobre la mezcla de condensación aldólica del diacetilo en su dímero, sin previo aislamiento de este último.

20. 7.- Procedimiento para la preparación de 2,5-dimetil-3-(-2H)-furanona.

25. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 13 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 14 de Febrero de 1975

P.a.

JAIMESERN  
P. a.

Firmado: JCSE L. MCRA