

N. 382819 del brevetto

N. 3837 di domanda

MOD. C - 1



MINISTERO DELLE CORPORAZIONI

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI

Nel registro degli attestati di privativa industriale di questo ufficio è stata iscritta la domanda depositata, coi documenti voluti dalla legge, all _____ nel giorno _____ del mese di _____ 19____ alle ore _____ da _____

- NATTA Giulio, MATTEI Gianfranco e BARTOLETTI Enrico a Milano

3837 - 1940

Milano verb. 447/1349
21 maggio 1940 ore 15

per c - Procedimento per la fabbricazione di basi piridiniche partendo da composti a base di furfurolo.

il trovato designato col titolo: _____

- Comp. no
- Pr. no Imp. no
- Ind. rapp. F. E. Fumero in Milano Corso Magenta n. 27

Il richiedente ha anche dichiarato che, a norma delle Convenzioni internazionali vigenti, intende far valere per le parti conformi al deposito italiano, il diritto di priorità derivante dal primo deposito eseguito in _____ il giorno _____

Roma, li **13 SET. 1940** Anno XVIII - Anno _____

IL DIRETTORE

COMM. ING. F. E. FUMERO - MILANO
STUDIO CONSULENZA BREVETTI
CORSO MAGENTA, 27 - TELEFONO 82-437
TELEGRAMMI "FUMERAGINT - MILANO"

PATENT CODE - A. B. C. CODE 5th & 6th ED

Domanda N. 2837 /1940

BREV. INV. N. 8752



Descrizione del trovato avente per titolo:

*PROCEDIMENTO PER LA FABBRICAZIONE DI BASI PIRIDICHE
PARTENDO DA COMPOSTI A BASE DI FURFUROLO.*

dei Sigg. GIULIO NATTA, Dr. GIANFRANCO MATEI,
Dr. ENRICO BARTOLETTI, a Milano, ed elet-
tivamente domiciliati presso Ing. F. E. FUMERO,
Corso Magenta 27 - MILANO -

=====

Tutti i procedimenti proposti sinora per la sintesi della piridina presentano numerosi, gravi inconvenienti dovuti principalmente alle basse rese, cosicchè il problema della produzione sintetica della piridina non si poteva, prima di ora, ritenere economicamente risolto, malgrado il notevole valore di tale prodotto. I procedimenti basati sulla sintesi da acetilene ed ammoniaca forniscono miscele molto complesse, contenenti basi piridiche, ma quasi esclusivamente amolighi della piridina. Il metodo basato invece sulla reazione tra acetilene ed acido cianidrico opera a temperature alte e porta a decomposizioni pirogeniche molto spinte con minime rese in piridina.

Il problema della sintesi della piridina è diventato recentemente di grande attualità per l'interesse che presentano certi suoi nuovi derivati, in



particolare quelli solfamidici. Il presente procedimento permette di ottenere la piridina partendo dal furfurolo, che è una materia prima facilmente ottenibile, ed in quantità notevoli, da diversi sottoprodotti agricoli.

Il procedimento consiste nell'idrogenare il furfurolo e nel sottoporre i prodotti di idrogenazione separati o in miscela tra di loro, ad una amminazione, disidratazione e deidrogenazione catalitica.

Se ad esempio si idrogena il furfurolo con catalizzatori metallici (ad es. Nichel in presenza di ossido di cromo) a circa 200° ed a pressione di idrogeno di 100, 200 atmosfere, si ottiene prevalentemente alcool tetraidrofurfurilico o, per idrogenazione più spinta, anche una miscela di glicoli amilenici.

Sottoponendo l'alcool tetraidrofurfurilico ad una catalisi in fase gassosa, in presenza di forti concentrazioni di ammoniaca e di catalizzatori di natura disidratante e deidrogenante, a temperatura tra 200° e 700° e preferibilmente intorno ai 400° e 600°, si ottiene per condensazione dei prodotti della reazione, per raffreddamento oppure per neutralizzazione con acidi, un prodotto ricco di basi piridiche.

La
ta tr
e ret
An
ne de
dei g
ottene
lente
duzion
azione
es. si
metall
VII° g
Anc
come ad
un'azio
Può
ne fra
niaca in
può cont
dati eve
possibil
zione e
deidroge
resa più

La separazione della piridina può essere effettuata trattando con alcali i sali delle basi piridiche e rettificando le basi liberate.

Anche per semplice disidratazione e rettificazione del prodotto condensato per forte raffreddamento dei gas uscenti dall'apparecchio di catalisi si può ottenere direttamente la piridina nella frazione bollente tra 110° e 120°. Come catalizzatore per la produzione della piridina si possono usare sostanze ad azione catalitica disidratante e deidrogenante ad es. si possono usare ossidi o miscele di ossidi di metalli polivalenti ed in particolare dal III° al VII° gruppo del sistema periodico;

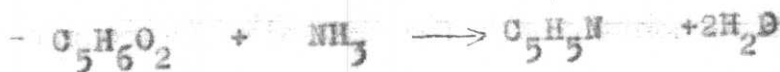
Anche altre sostanze contenenti acido fosforico, come ad esempio alcuni sali acidi di esso, esplicano un'azione analoga.

Può risultare conveniente far avvenire la reazione fra i derivati idrogenati del furfurolo e l'ammoniaca in più tempi. Ad es. l'apparecchio di catalisi può contenere due o più strati di catalizzatore scaldati eventualmente a temperature diverse. E' così possibile far avvenire prima la reazione di amminazione e disidratazione e successivamente quella di deidrogenazione. In tali condizioni si ottiene una resa più alta e la piridina più pura, mentre la pipe-

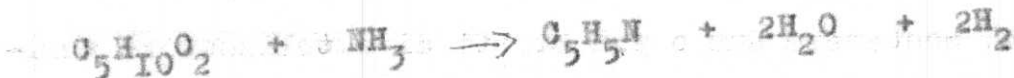
ridina formata in un primo tempo si trasforma in piridina.

E' difficile intuire l'andamento delle reazioni complesse che hanno luogo durante l'operazione catalitica. Si può pensare che l'alcool idrofurfurilico si ammini prima, formando delle tetraidrofurfurilamine, che si disidratano poi e si isomerizzano formando le basi cicliche, le quali per l'alta temperatura a cui avviene la reazione e per la presenza di catalizzatori a carattere deidrogenante, si trasformano in piridina.

E' interessante il fatto che il procedimento decorre più facilmente con l'alcool tetraidrofurfurilico che con l'alcool furfurilico, sebbene stochiometricamente la reazione appaia più semplice nel secondo caso:



Con l'alcool tetraidrofurfurilico si ha formazione di idrogeno:



Infatti i gas residui, dopo separazione dei prodotti della reazione condensabili, sono costituiti per la massima parte da idrogeno.

I° ESEMPIO.- gr. 400 di alcool tetraidrofurfurilico e litri 1850 di ammoniaca gassosa sono fatti pas-

sare a
to di
nio (!
quindi
di oro
Il pre
arataz
II° ES
lico e
sono i
talizz
lumini
tura d
dopad
il 67%
II°
di fun
so per
moltis
di una
vapore
peratur
do cert
delle s
peratu



sare a pressione ordinaria, ogni ora, in un primo strato di catalizzatore costituito da ossidi di alluminio (50%) e di cromo (50%) a circa 600 gradi e quindi su un secondo strato costituito da ossido di cromo, ad una temperatura di circa 580 gradi.

Il prodotto condensato viene distillato, dopo disidratazione. Esso fornisce il 70% di piridina.

II° ESEMPIO .- gr.1600 di alcool tetraidrofurfurilico e litri 1440 di ammoniaca gassosa, ogni ora, sono fatti passare a pressione ordinaria su un catalizzatore costituito da 88 parti di ossido di alluminio e 12 parti di ossido di cromo alla temperatura di circa 550 gradi. Il prodotto condensato, dopo disidratazione, viene distillato. Esso contiene il 67% di piridina.

Il catalizzatore impiegato, dopo un certo tempo di funzionamento, perde man mano la sua attività; esso però può essere facilmente rigenerato, e per moltissime volte, per semplice passaggio su di esso di una corrente di aria o di miscela di aria con vapore acqueo o altri gas diluenti, alla stessa temperatura di reazione. E' utile però evitare, usando certi catalizzatori, che, durante l'ossidazione delle sostanze organiche da loro assorbite, la temperatura si elevi eccessivamente. Per evitare fe-

nomeni di ricristallizzazione degli ossidi durante la rigenerazione è utile usare dei catalizzatori o promotori (ad es. Cr_2O_3) che sono stabili ad alte temperature.

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

1) Procedimento per la produzione di basi piridiche caratterizzato dal fatto che si usano ^{come} materie prime derivati del furfurolo, che vengono fatti reagire con ammoniacca a temperature comprese fra 250° e 1000° .

2) Procedimento come in 1) secondo il quale il furfurolo e suoi omologhi vengono prima idrogenati ed i prodotti di idrogenazione vengono fatti reagire con ammoniacca a temperature comprese tra 250° e 1000° .

3) Procedimento come in 1), in cui si sottopone alla reazione con ammoniacca l'alcool idrofurfurilico, i suoi omologhi ed i glicoli ottenuti per loro idrogenazione.

4) Procedimento come in 2) e 3) secondo il quale la reazione con ammoniacca viene effettuata in presenza di catalizzatori aventi un'azione disidratante, amminante e deidrogenante.

5) Procedimento come in 4) in cui si impiegano come catalizzatori sostanze a base di ossidi e an

drid

com

com

nio

8

cat

timo

con

9

re v

o in

temp

10

atal

gio o

a tem

MILAN

lb.

dridi di metalli polivalenti.

6) Procedimento come in 4), in cui si impiegano come catalizzatori ossidi di metalli trivalenti.

7) Procedimento come in 4), in cui si impiega come catalizzatore una miscela di ossido di alluminio e di cromo.

8) Procedimento come in 4) in cui la reazione catalitica viene effettuata in più stadi e che l'ultimo di questi è condotto a temperatura più alta con catalizzatore a funzione deidrogenante.

9) Procedimento come in 4) in cui il catalizzatore viene rigenerato per trattamento con aria da sola o in miscela con vapore acqueo od altri diluenti a temperature superiori a 450°.

10) Procedimento come in 4) in cui la reazione catalitica con ammoniaca viene effettuata per passaggio continuo dei gas preriscaldati su catalizzatore a temperature di 450° e 650°.

MILANO 21 MAGGIO 1940 ANNO XVIII°

lb.

ING. F. E. FUMERO
F. E. Fumero



p IL DIRETTORE

[Handwritten signature]