

100219

PL/H.



MEMORIA DESCRIPTIVA

para una patente de invención por veinte años, por = Proce-
dimiento para preparar vanillina é I - vanillina = a favor
de la razón social J. D. Riedel Aktiengesellschaft, residen-
te en Berlin - Britz (Alemania) Riedelstrasse no 1-32.-

Si se calienta el safrol con álcali alcohólico o una
disolución alcohólica de alcoholato alcalino a temperaturas
de unos 140 á 170º, tiene lugar, como se sabe al mismo tiem-
po que una inversión del radical alilo una rotura del grupo
etereo metilénico y la fijación del alcohol empleado.

Hasta ahora se creía que la indicada disociación de l
I - safrol, solo conducía al eter propenil-pirocatequina =
mono-alcoxi-metílico en el que el grupo hidro-xílico exis -



tente en el radical propenilo en la posición m, lleva el radical alcoxi-metilo. De hecho sin embargo, como se ha demostrado, se presenta en el producto de la reacción una mezcla que contiene tanto en radical alcoxi-metilo, en la posición m, como en la posición p, respecto al grupo propenilo. Por consiguiente, es posible obtener practicamente de esta forma, solo vanillina e i-vanillina, o ambos productos partiendo del safrol.

En efecto, si se trata el producto originado por la disociación del safrol o del i-safrol, dado el caso después de separar el material de partida inalterado, con medios metilizantes, por ejemplo, el sulfato de dimetilo y se calienta la mezcla de eter originada con preferencia en disolución alcohólica con ácidos diluidos, entonces se tiene una mezcla de i-eugenol e i-chavibetol. Esta puede oxidarse en aldehidos en la forma conocida y separar luego la vanillina de la i-vanillina.

E J E M P L O I

Se calientan 1000 gramos de safrol durante 20 horas en el autoclave de agitador a unos 130 á 140° con 3 l. de lejía de potasa caústica de alcohol metílico al 25 %. Se separa por destilación el alcohol metílico y el residuo se recoge en cuatro litros de agua. Para separar el safrol no transformado se agita la disolución acuosa con benzol. La disolución benzólica deja después de destilar el benzol unos 30 gramos de i-safrol.

La disolución alcalina acuosa, después de agregar 700 centímetros cúbicos de ácido clorhídrico concentrado con el fin de neutralizar el álcali en exceso se trata agitando



con 800 gramos de sulfato de dimetilo, de forma que la temperatura no pase de 40° grados. El eter metílico se separa como aceite sobre el producto de la reacción, puede sifonarse y lavarse con agua.

Al destilar al vacío pasa como aceite incoloro a unos 160 - 163° (13 m/m), rendimiento 900g. De la lejía alcalina acuosa se pueden recuperar por acidificación unos 100 gramos del producto no metilado. 900 gramos del eter metílico se hierven con 5,5 l, de alcohol, 2,6 l, de agua y 4 centímetros cúbicos de ácido clorhídrico durante seis horas con refrigerante de reflujo. Luego se separa el alcohol por destilación se recoge el residuo en lejía diluida de carbonato sódico y se agita con benzol para separar el eter metílico no saponificado. De la disolución benzolica pueden recuperarse unos 20 gramos del eter metílico no saponificado.

La disolución alcalina se acidifica, se recoge con benzol o fenoles precipitantes, se lavan con agua y se desecan. Después de separar por destilación el benzol quedan 650 gramos que están constituidos por una mezcla de i-chavibetol e i-eugenol. La mezcla se oxida en la forma corriente y se separa por ejemplo mediante sosa, la mezcla de vanillina e i-vanillina entonces formada.

Es posible el trabajar esta mezcla de i-eugenol e i-chavibetol casi sin quedar residuo para obtener i-eugenol o vanillina productos mas apreciados. Primeramente se separa por enfriamiento de la misma, el i-chavibetol que funde a mayor grado, después de lo cual éste último mediante tratamiento con medios metilizantes, sulfato de dimetilo, metilhalogenado, etc, se transforma en propenil-veratrol. Se ca -



lienta éste a temperaturas situadas con preferencia entre 100 y 150 grados con álcali y entonces se forma, como ya se ha indicado nuevamente una mezcla de i-eugenol e i-chavibetol. De ésta pueda separarse la mayor parte del i-chavibetol, por enfriamiento, como ya se ha dicho. Si se le somete juntamente con el i-chavibetol separado en la primera fase de la mezcla, nuevamente al procedimiento aquí descrito, entonces se puede transformar poco a poco el i-chavibetol, casi cuantitativamente en i-eugenol.

El tratamiento del producto existente en los filtrados despues de separar el i-chavibetol para obtener i-eugenol puro, se realiza de forma que primero se transforme en combinaciones acidilicas que contienen el radical benzoiilo o derivado del mismo, como por ejemplo, el grupo nitrobenzoiilo. Aquí en efecto, las relaciones de solubilidad se hallan precisamente invertidas con relación a los éteres libres fenólicos, pues las llamadas combinaciones acidilicas del i-eugenol son mas difícilmente solubles que las del i-chavibetol. Por consiguiente es posible, por ejemplo obtener un benzoiil-i-eugenol completamente puro por repetidas cristalizaciones del producto benzoidado bruto con preferencia de hidrocarburos, obteniendose del primero i-eugenol por saponificación con álcalis.

E J E M P L O I I .

208 gramos de la mezcla de i-chavibetol e i-eugenol obtenida según el ejemplo anterior se tratan con 130 partes de hexahidrotoluol. Despues de varias horas de reposo al frio, se separa por aspiración el producto cristalizado y se lava con un poco de hexahidrotoluol, quedan 79 gramos con



punto de fusión de 94 grados. La lejía madre se priva del disolvente y su destilación al vacío, da luego 120 gramos de un producto que hierve a 142-146 grados a 13 m/m, el cual se compone en su mayor parte de i-eugenol. Este se trata luego en disolución alcalina con 105 gramos de cloruro de benzoilo y el producto separado entonces con rendimiento cuantitativo se cristaliza en ligroina. Se obtienen 83 gramos de benzoato puro de i-eugenol con punto de fusión de 99 - 102 grados. La lejía madre después de separar por destilación el disolvente y saponificar da una mezcla de i-eugenol e i-chavibetol, de la cual puede igualmente volverse a separar el último por congelación.

Todo el i-chavibetol se transforma luego en la forma conocida hirviéndolo en lejía alcohólica con metil-halogenado en éter metílico de i-eugenol, el cual se obtiene con rendimiento cuantitativo y conduce a productos que hierven a 150 - 151 a 14 m/m.

80 partes de éter metílico de i-eugenol se calientan después junto con 80 partes de alcohol y 80 partes de potasa cáustica pulverizada durante unas 20 horas en el autoclave de agitador a 140°. Puede emplearse igualmente álcali acuoso o alcohólico para realizar la reacción. Después se destila el alcohol, se recoge el residuo con agua y se agita una o dos veces con benzol la disolución alcalina acuosa. Ahora se acidifica debilmente, se recoge con benzol el aceite separado, se lava con agua y se deseca sobre ácido sulfúrico. Después de destilar el benzol queda una masa en parte cristalina y en parte oleaginosa, que por congelación, agregando eventualmente una pequeña parte de bencina, puede disgregarse en i-chavibetol puro y una porción líquida, que



se compone principalmente de i-eugenol. Del último filtrado se obtiene nuevamente i-eugenol en la forma ya descrita pasando por el benzoato.

Sin embargo, la purificación del i-eugenol bruto puede también realizarse por la sal sódica (véase después). Si del safrol se quiere obtener solo i-chavibetol o i-vanillina, entonces se trabaja el i-eugenol bruto en la forma antes descrita para el i-chavibetol, entonces no es necesario el purificar el i-chavibetol originado mediante una combinación acidífica, sino antes bien puede obtenerse en estado puro sin más, con solo lavar.

Pero si se quiere obtener por el procedimiento lo mismo i-eugenol que i-chavibetol o bien vanillina o i-vanillina, entonces para esto se nos ofrece el siguiente procedimiento:

Como se ha indicado las sales alcalinas de i-eugenol son más difícilmente solubles en agua, alcohol, etc, que las del i-chavibetol. Por consiguiente de una disolución que contenga los indicados fenoles con al parecer otros isómeros, se puede por congelación de la mayor parte del i-chavibetol, separar en forma de una sal alcalina el i-eugenol. El i-eugenol obtenido así por acidificación se obtiene en una pureza aun no descrita: mientras que del i-eugenol hasta ahora solo se sabía que se solidificaba con el frío, el producto obtenido por este procedimiento presenta un punto de fusión de 24 grados.

E J E M P L O I I I

100 gramos de una mezcla compuesta de i-eugenol e i-chavibetol junto con eugenol y chavibetol, la cual se ha



obtenido después de separar por congelación el i-chavibetol del producto obtenido según el procedimiento indicado, se calientan con 230 centímetros cúbicos de una lejía de carbonato sódico al 12 % a unos 70 grados. La sal sódica separada cristalizando por enfriamiento se aspira y se lava con disolución de cloruro sódico. De esta forma se obtienen 80 gramos de i-eugenol sódico. Descomponiendo con ácido sulfúrico diluido se obtienen i-eugenol puro (punto de fusión 24 grados).

La lejía que queda después de separar el i-eugenol en forma de una sal alcalina, dá al acidificar un aceite que corresponde aproximadamente al 20 % del i-eugenol e i-chavibetol tratados. Del mismo el separar por congelación de los residuos aun existentes de i-chavibetol, los dos éteres de la propenil-pirocatequina, no se consigue ni con el auxilio de las medidas arriba descritas, de manera que no parece desacertado el admitir una impurificación debida a otras combinaciones, precisamente cistransisómeras. Sin embargo, se llega de manera sorprendente al fin propuesto, como se ha demostrado, cuando la mezcla existente de los fenoles se metiliza y el producto de la reacción totalmente metilizado se disocia al calor mediante álcalis. De la mezcla originada de esta forma por la reacción, se pueden luego obtener facilmente por el procedimiento descrito en el párrafo anterior tanto i-chavibetol, como i-eugenol. Se origina así de nuevo aproximadamente en un 20 % del material de partida un aceite que no proporcione ningún producto cristalino y el cual en la forma descrita y preferentemente con una nueva porción puede trabajarse de nuevo en los dos isómeros. No es necesario en esto emplear el mismo aceite como



material de partida, sino antes bien, cuando por ejemplo se realiza la metilización con auxilio de sulfato de dimetilo, se puede partir directamente de la lejía originada despues de separar el i-eugenol sódico.

E J E M P L O IV.

Despues de separar el i-chavibetol y el i-eugenol de 100 gramos de una mezcla que contiene los dos isómeros, según el ejemplo anterior, se precipita una lejía salina que corresponde a unos 20 gramos del material de partida. Sobre esta se deja gotear agitando 16 gramos de sulfato de dimetilo. La temperatura sube entonces a unos 35° y el producto de la reacción se separa como aceite sobre la disolución acuosa; destilando el producto decantado y lavado se obtiene un aceite ligeramente coloreado de amarillo y que hierve de 142 a 146 grados. (13 m/m). El rendimiento es casi cuantitativo.

90 gramos de álcali, 90 gramos de alcohol y 90 gramos de eter - dimetilico se calientan en autoclave con agitador durante unas 20 horas a 140°. Se separa por destilación al alcohol, se recoge el residuo en agua y se lava la disolución acuosa con eter para separar el eter dimetilico no dissociado. Luego se acidifica con precaución y se recoge en eter el aceite separado. Despues de separar el eter por destilación pasa el residuo de 145 á 152 grados destilandolo al vacio (13 m/m) rendimiento unos 80 gramos. Del destilado cristaliza al enfriar el i-chavibetol. Se le deja reposar durante algún tiempo a unos 0° y se aspira el i-chavibetol (1,35 gramos). Al filtrado se agrega lejía de carbonato sódico al 15 % y despues de



un reposo de algunas horas se separa el i-eugenol cristalizado. Disolviendo en agua y acidificando se obtiene de la sal sódica el i-eugenol libre (unos 40 gramos). El residuo que queda en la lejía madre de la sal sódica del producto de la disociación se precipita por acidificación y se lleva de nuevo al proceso. Los éteres propenil-pirocatequina monometílicos, anteriormente obtenidos, dan vanillina o i-vanillina oxidándolos en la forma conocida, por ejemplo, mediante ozono.

N O T A

Descrito suficientemente el presente invento lo que se declara como de novedad e invención propia, son las siguientes reivindicaciones:

1^a. Un procedimiento para la preparación de vanillina e i-vanillina, caracterizado porque el safrol o el i-safrol se trata a temperaturas elevadas con álcali alcohólico o una disolución alcoholica del alcoholato alcalino y el producto de la reacción con medios metilizantes, después de lo cual la mezcla formada de éteres alcoximetílicos, se calienta con ácido, se oxidan luego en la forma conocida en aldehídos y estos finalmente se separan entre sí, también en la forma usual.

2^a. Una mejora del procedimiento reivindicado en el punto 1, caracterizada porque con el fin de obtener únicamente i-eugenol o vanillina, la mezcla de los éteres propenil-pirocatequina-monometílicos originada según el punto 1, se descompone por congelación en i-chavibetol e i-eugenol



bruto, de la que se obtiene por acidificación y saponificación de la combinación acidilica purificada, el i-eugenol y por el contrario el i-chavibetol mediante tratamiento con medios metilizantes se transforma en propenilveratrol, este se disgrega al calor con álcalis y la mezcla así originada se somete de nuevo al procedimiento.

3^a. Otra mejora del procedimiento reivindicado en los puntos 1 y 2, caracterizada porque con el fin de obtener únicamente i-chavibetol o i-vanillina, de la mezcla originada según el punto 1 en combinación con la separación del i-chavibetol conseguida por congelación, el lugar del chavibetol se transforma el i-eugenol bruto según el punto 1, pasando por el propenil veratrol en una mezcla de i-chavibetol é i-eugenol que se vuelve de nuevo al proceso de trabajo.

4^a. Otra mejora del procedimiento reivindicado en el punto 1, caracterizada porque de la mezcla obtenida según el punto 1, de los éteres propenil-pirocatequin-monometilicos se separa por congelación la mayor parte del i-chavibetol, después de lo cual los mono éteres propenil-pirocatequinicos existentes en la lejía se transforman en las sales alcalinas y de ésta forma se separa de ellas la sal alcalina menos soluble del i-eugenol separable por los ácidos.

5^a. Otra mejora del procedimiento reivindicado en los puntos 1 y 4, caracterizada porque la mezcla de éteres propenil-pirocatequin-monometilicos que queda después de separar el i-eugenol sódico según el punto 4, se metiliza en la forma corriente, después de lo cual del producto que por su caldeo se forma con álcali alcohólico y subsiguiente acidificación, según el procedimiento del punto 4, se separa

100219

- 11 -



de nuevo i-ohavibetol, i-eugenol y la mezcla que se vuelve de nuevo al proceso.

6^a. Una forma de ejecución del procedimiento rei - vindicado en el punto 5, caracterizada porque al realizar la metilización en medio acuoso se emplea como material de partida directamente la disolución de sales sódicas originadas después de separar el i-eugenol sódico.

7^a. Procedimiento para preparar vanillina é i-vanillina.- Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva.

Consta esta memoria de once páginas foliadas y escritas por una sola cara.

Madrid, 9 de noviembre de 1926.

Leocadio López y López.-

P.P./