

H.V.



M E M O R I A D E S C R I P T I V A

para un certificado de adición por = Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal número 100.219 = a favor de la Razón Social J. D. Riedel Aktiengesellschaft, residente en Berlin - Britz (Alemania) Riedelstrasse, 1-32.-

= = = = =

En la solicitud de patente principal se ha demostrado que calentado el safrol con álcali alcohólico o alcoholato alcalino juntamente con el producto sustituido de la pirocatequina por el radical alcooximetilo en la posición m respecto al grupo propenilo se forma también el producto sustituido en la posición p. Se ha demostrado que las sales sódicas de los dos éteres propenilpirocatequin-



monometoximetilicos presentan grandes diferencias de solubilidad, respecto al agua, alcohol, etc., y gracias a esto se ha conseguido mediante obtención de sales, recristalizaciones o cristalizaciones fraccionadas, el separar el derivado de i-eugenol dificilmente soluble del derivado mas soluble del i-chavibetol, -y trabajarlos para obtener los dos éteres isómeros propenilpirocatequinmetilicos o los correspondientes aldehidos, etc., casi sin quedar residuo en uno de los mismos.

Por lo que toca a la disociación del safrol o del i-safrol mediante alcoholato sódico o sosa alcohólica la separación de la sal sódica menos soluble puede conseguirse sin mas, mediante concentración. Pero si la disolución contiene sales de potasio, entonces agregando sales sódicas mas solubles, por ejemplo, sal de cocina, se consigue el objeto propuesto. Pero tambien se puede dejar en libertad, mediante acidificación, primero la mezcla de los éteres propenilpirocatequinmonoalcoximetilos, destilarlos dado el caso y transformar en sus sales sódicas los éteres fenólicos obtenidos de esta manera, sales que permiten después separarse mediante una o varias cristalizaciones.

E J E M P L O I

50 gramos de safrol se calientan en el autoclave a 145 - 150° y durante 18 a 20 horas con 200 gramos de lejía de potasa en alcohol metílico al 25 %. Después de enfriar se recoge con un poco de agua, se agita con eter, se acidifica después la capa acuosa y se extrae con eter de la misma los productos que se separan. El residuo que queda



después de expulsar el eter se destila al vacío de 15 m/m. y luego hierve a 161 - 163°. 19,4 partes del destilado se disuelven en 27 cm³ de lejía de carbonato sódico al 15 % y se tratan con 50 cm³ de disolución concentrada de cloruro sódico. Después de algún reposo se decanta el fenolato separado por cristalización, se lava con disolución concentrada de cloruro sódico y volviendo a disolver en agua y agregar disolución de cloruro sódico se purifica. Se obtiene la sal sódica del metoxi-i-eugenol; de ella mediante acidificación se obtienen 7 gramos de metoxi-i-eugenol puro, que por benzoilización dá el benzoato que funde de 92 - 94 grados. Las aguas madres contienen los restantes productos de disociación del safrol, principalmente el metoxi-i-chavibetol que está enriquecido y se halla en forma de sus sales sódicas. Los derivados obtenidos de esta forma, del i-eugenol o i-chavibetol se los transforma en vanillina o i-vanillina según el ejemplo I, de la patente principal.

Las sales sódicas y disueltas en las aguas madres se les puede transformar en i-eugenol y este en vanillina según el procedimiento de la patente principal, tratando con medios metilizantes y calentando con ácidos el producto originado.

De la misma forma del producto, que contiene el radical alcoximetilo en la posición m respecto al grupo propenilo se puede obtener i-chavibetol o i-vanillina. Pero si se quiere también transformar estos isómeros en i-eugenol o vanillina, entonces para esto se ofrecen dos caminos:

El producto se transforma en una combinación acidilica mediante cloruro de benzoilo o cloruro del ácido toluol sulfónico, etc. De esta combinación acidilica



se disgrega calentando con ácidos el radical alcoximetilo con lo cual se obtiene la 4-acidil-1-propenil-3,4-pirocatequina. Saponificando el producto originado en la metalización en el que uno de los hidroxilos está retenido por un radical acidilico y el otro por un radical metílico, se obtiene finalmente el i-eugenol, que por oxidación proporciona la vanillina.

E J E M P L O II

97 gramos de propenil-1-metoxi-metil-3-pirocatequina-3,4 se disuelven en 520 cm³ de lejía alcohólica de potasa al 5,7 % y enfriando y agitando se trata con 71 gramos de cloruro de benzoilo. La papilla cristalina separada se decanta, y se lava con agua y luego con alcohol. Recristalizando en decalina se obtiene el benzoato de metoxi-i-eugenol, en estado puro (punto de fusión 94 - 95 grados). 30 gramos de benzoato se disuelven en 150 cm³ de ácido acético cristalizabile mas 60 cm³ de agua; se calienta la disolución hasta ebullición y despues de agregar algunas pocas gotas de ácido clorhidrico concentrado, se mantiene en ebullición durante breve tiempo. Al enfriar, cristaliza el 4-monobenzoato del 1-propenil-3,4-pirocatequina. El agua madre proporciona al diluir con agua otras cantidades de la combinación. Por recristalización en ácido acético diluido se obtiene el producto puro (punto de fusión 135 - 136 grados).

Para la metilización se disuelven 12,7 gramos en 100 cm³ de CH₃OH y se tratan a 30 - 40 grados con una disolución de 2,8 gramos de carbonato sódico seco en 15 cm³ de agua y 6,3 gramos de (OH₃)₂ SO₄. A continuación se des-



NOV. 1926

- 5 -

tila el alcohol metílico se recoge el residuo con eter y después de destilar este se cristaliza el benzoil-i-eugenol en ligroina, después de lo cual presenta finalmente el punto de fusión 103 grados.

2,6 gramos de benzoato de i-eugenol se hierven durante una hora y por refrigerante de reflujo con 115, cm³ de disolución alcoholica de potasa al 10 %. Después se separa el alcohol por destilación, se disuelve residuo en agua, se precipita el i-eugenol con ácido mineral diluido, se recoge con eter y el ácido benzoico se separa de la disolución etérea agitando con disolución diluida de carbonato sódico. Después de destilar el eter pasa el i-eugenol al vacío (15 m/m) y a 145 - 147 grados en rendimiento cuantitativo. Ahora tratandolo con ozono se transforma en vanillina en la forma conocida.

Se llega directamente a la vanillina por el siguiente método:

Se transforma la 3-alcoxi-metil-1-propenil-3,4-pirocatequina tratando por ejemplo la sal sódica con cloruro de bencilo, en el eter bencilico, Si se calienta este con ácidos diluidos y el eter 4-bencilico obtenido de esta forma de la i-propenil-3,4-pirocatequina se le transforma por el método corriente en el eter 4-bencil-3-metilico, entonces se obtiene mediante oxidación, por ejemplo con ozono, el aldehído correspondiente que al ser calentado con ácido da la vanillina. Tambien se puede oxidar ya el eter bencilico de la propenil-pirocatequina y el aldehído originado transformarlo en vanillina, metilando y tratando con ácido. Pero si no se trabaja con ozono entonces el hidroxilo fenólico debe enlazarse intermediariamente mediante



NOV. 1926

un radical acilo, el cual se vuelve a separar antes de la metilización. Finalmente, también puede realizarse la oxidación inmediatamente después de la bencilización y del aldehído 4-bencil-protocatequínico, originado preparar el aldehído 4-bencil-3-metil-protocatequínico, el cual tratado con ácidos dá la vanillina, si bien se han de preferir los dos métodos al principio mencionados. Es impropcedente el someter al procedimiento el producto originado de la disociación del i-safrol, pues entonces se forman mezclas de isómeros, mientras que la vanillina puro sola puede obtenerse según el presente procedimiento.

E J E M P L O III

52 gramos de la sal sódica del metoxi-i-eugenol se disuelven en 100 cm³ de alcohol, se agregan 25 gramos de cloruro de bencilo y se hierve durante dos horas con refrigerante de reflujo. Luego se destila el alcohol, el aceite remanente, que está empapado de cloruro sódico, se vierte agitando en agua fría. Se separa cristalino el eter bencilico, se decantan y se recristaliza en alcohol; Agujitas que funden a 53 grados. Rendimiento unos 45 gramos.

70 gramos de eter bencilico se hierven durante una 6 horas con refrigerante de reflujo con 400 cm³ de alcohol, 170 cm³ de agua y algunas gotas de ácido clorhídrico. Luego se destila una parte del alcohol hasta que la disolución empieza a enturbiarse. Enfriando cristaliza el producto de saponificación, se decantan y eventualmente se recristaliza en alcohol. Punto de fusión 71 - 73 grados. Rendimiento casi cuantitativo.

27 gramos de eter bencilico se disuelven en 30 cm³



NOV. 1926

- 7 -

de alcohol metílico, se agregan 16 gramos de sulfato de dimetilo y agitando se añaden en gotas 55 cm³ de lejía de carbonato sódico al 10 %. Luego se destila el alcohol y se vierte el aceite en mucha agua. Se endurece poco a poco y se recristaliza en alcohol. Punto de fusión 58 grados.

La oxidación del i-eugenol bencilico originado en vanillina bencilica y la separación del grupo bencilo se realiza según los métodos indicados en la patente alemana 65,937.

N O T A.-

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

1.- Una mejora del procedimiento reivindicado en la patente principal número 100.219, caracterizada por que los éteres isómeros propenil-i-pirocatequinmonoalcoxi-metílicos que se forman en la disociación del safrol o el i-safrol, se separan mediante sus sales sódicas, después de lo cual se los transforma en i-eugenol e i-chavibetol o en vanillina e i-vanillina, según la patente principal.

2.- Una forma de ejecución del procedimiento reivindicado en el punto 1, caracterizada porque la disociación del safrol o del i-safrol, se realiza con el auxilio de carbonato sódico alcohólico o alcoholato de sodio, después de lo cual, dado el caso, después de adicionar sales sódicas, fácilmente soluble, se separa la sal sódica menos soluble.



NOV. 1926

- 8 -

3.- Una forma de ejecución del procedimiento reivindicado en el punto 1, caracterizada porque después de disgregar el i-safrol con el auxilio de potasa alcohólica, se separa la sal sódica menos soluble agregando sales sódicas fácilmente solubles.

4.- Una forma de ejecución del procedimiento reivindicado en el punto 1, caracterizada porque el producto de la reacción originado en la disgregación del i-safrol, se trata con ácidos y los éteres fenólicos que así quedan libres se los transforma en las sales de sodio dado el caso, después de destilar.

5.- Otra mejora del procedimiento reivindicado en los puntos 1 a 4, caracterizada porque con el fin de obtener unicamente i-eugenol, la 3-alcoxi-metil-1-propenil-3,4-pirocatequina, preparada según los puntos 1 a 4, se acidifica, el producto originado se calienta con ácidos, luego se metiliza y finalmente se obtiene el i-eugenol por saponificación.

6.- Otra mejora del procedimiento reivindicado en los puntos 1 a 4, caracterizada porque con el fin de obtener unicamente vanillina, la 3-alcoxi-metil-1-propenil-3,4-pirocatequina separable, según los puntos 1 a 4, o bien su sal sódica, se transforma por los métodos conocidos en el eter 4-bencil-3-alcoxi-metalico, este se disgrega con ácidos diluidos y luego los grupos hidroxilo así puestos en libertad, se unen en la forma corriente mediante el radical metilo, después de lo cual el eter bencil-metalico obtenido se transforma en bencil-vanillina por el método conocido.

7.- Otra mejora del procedimiento reivindicado



en el punto 6, caracterizada porque la 4-bencil-1-propenil-3,4-pirocatequina dado el caso después de transformarla en una combinación acidilica se oxida, al aldehído originado o eventualmente saponificado se metiliza y luego la bencil-vanillina, se transforma en vanillina por el método conocido.

8.- Otra mejora del procedimiento reivindicado en el punto 6, caracterizada porque la 4-bencil-3-alcoximetil-1-propenil-3,4-pirocatequina, se oxida en aldehído y en este el radical alcoximetilo se sustituye por el radical metilo mediante subsiguiente tratamiento con ácidos y metilizantes, después de lo cual por ebullición con ácidos se obtiene la vanillina.

9.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal número 100,219.- Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva.

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

Madrid, a 23 de noviembre de 1926.

Leocadio López y López

P.P.=