



P A T E N T E
D E
I N T R O D U C C I Ó N

a favor de la razón social suiza F. HOFFMANN-LA ROCHE & C^á, Sociedad Anónima, domiciliada en Basilea (Suiza), Grenzacherstrasse 184, por "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACIÓN DE OXIALDEHIDOS AROMÁTICOS".

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. Se sabe que el iso-eugénol y otros fenoles que tienen un radical propenilo en posición ortho o para, en relación al grupo hidroxilo, pueden ser transformados en sus aldehidos correspondientes por oxidación de sus sales alcalinas por medio del nitrobenzeno en presencia de un exceso de álcali y a una temperatura elevada.

Estas oxidaciones se producen como sigue:

10. Las sales alcalinas en estado seco o bien en presencia de un poco de agua o de solución concentrada



de sosa, son calentadas con nitrobenzeno a una temperatura de más de 100° . En este procedimiento es necesario regularizar y moderar la reacción (que es siempre más o menos violenta) agitando la mezcla, añadiendo un gran exceso de nitrobenzeno y comprobando muy cuidadosamente la temperatura (separación del manantial de calor cuando la reacción comienza).

Se ha encontrado que pueden eliminarse todas estas dificultades de un modo muy sencillo cuando se utilizan derivados aromáticos de cuerpos nitrados que, en razón de contener grupos SO_3H ó COOH , dan sales alcalinas solubles en el agua. Se puede dejar operar la reacción en solución acuosa y transparente, sin que sea necesario agitar o añadir los cuerpos nitrados en gran exceso ni vigilar la reacción. Basta, por ejemplo, llevar a la ebullición durante algún tiempo una solución alcalina de nitrobenzeno-sulfonato de sodio y de iso-eugénol sódico, para obtener vainillina con un muy buen rendimiento.

En lugar de fenoles que posean un radical propenilo en posición ortho o para en relación al grupo hidroxilo, se pueden emplear igualmente fenoles que contengan el grupo carbinol en posición ortho o para en relación al grupo hidroxilo. Obteniendo los alcoholes oxibencílicos según los métodos habituales por condensación del aldehído fórmico con fenoles en solución alcalina, basta llevar a la ebullición el producto de condensación, adicionando por ejemplo nitrobenzenosulfonato de sodio para obtener los oxialdehídos. Se puede también transformar por este método algunos alcoholes



oxibencílicos, poseyendo dos grupos carbinoles, por ejemplo dimetilol-p-cresol, en los dialdehidos correspondientes.

Ejemplo 1:-

45. 164 partes de iso-eugénol y 240 partes de m-nitrobencenosulfonato de sodio son adicionadas de 1200 partes de lejía de sosa al 10% y calentadas. Se mantiene el conjunto en ebullición durante tres horas y se acidifica enseguida la solución que llega a ser rojoparda. La vainillina formada se extrae por medio de éter y la solución etérea es agitada con una solución de bisulfito de sosa. Por descomposición de la solución bisulfítica por algunos ácidos, se obtienen 136 partes de vainillina que tienen un punto de fusión entre 78^o y 79^o y que, por una sola recristalización a partir del agua, se puede obtener en estado completamente puro.
- 50.
- 55.

En lugar de partir del iso-eugénol se puede igualmente utilizar el producto de fusión obtenido calentando el eugénol o la esencia de clavo (especia) con un álcali.

60.

Ejemplo 2:-

- 42 partes de iso-eugénol, 70 partes de ácido p-nitrobenzoico y 55 partes de sosa cáustica se disuelven en 800 partes de agua y se llevan a la ebullición durante seis horas en un refrigerante a reflujo. La vainillina que se forma se obtiene del mismo modo que en el primer ejemplo.

65.

Ejemplo 3:-

- 164 partes de iso-eugénol, 340 partes de ácido-1-cloro-4-nitrobenceno-2-sulfónico y 160 partes de sosa

70.



cáustica se disuelven en 1500 partes de agua; después se tratan de la misma manera que en el primer ejemplo. Se obtiene un muy buen rendimiento en vainillina.

Ejemplo 4:-

75. 89 partes de ácido 2-oxi-3-propenilbenzoico son calentadas durante cuatro horas al baño maría con 150 partes de m-nitrobencenosulfonato de sodio, 500 partes de lejía de sosa al 20% y 300 partes de agua. Enseguida se acidifica el líquido, se le trata por el éter y se
80. extrae por medio de la solución bisulfítica el ácido 2-oxi-3-aldehidobenzoico formado. Por descomposición de la solución bisulfítica por medio de ácido, se obtiene el ácido 2-oxi-3-aldehidobenzoico bajo forma de cristales blancos que funden entre 174° y 176°. Por recristalización
85. en el agua, se obtiene un cuerpo cuyo punto de fusión está entre 178° y 179°.

Ejemplo 5:-

- 15 partes de alcohol vainillínico se disuelven en 120 partes de lejía de sosa al 10%. Se añaden 25
90. partes de m-nitrobencenosulfonato de sodio y se mantienen en ebullición durante cuatro horas en un refrigerante a reflujo. Enseguida se acidifica el líquido con ácido sulfúrico y se le trata por el éter. Tratando este último con una solución de bisulfito se obtiene la
95. vainillina formada con muy buen rendimiento.

Ejemplo 6:-

- 45 partes en volumen de un nitrobencenosulfurado y diluído (conteniendo 34,2% de ácido nitrobencenosulfónico) se neutralizan con 48 partes en volumen de
100. lejía de sosa al 20%, se añaden aún 70 partes en volu-



men de lejía de sosa al 20%. Enseguida se calienta al baño maría, añadiendo 13'6 partes de gaiacoltriclorometilcarbinol, después se calienta el todo durante catorce horas en un refrigerante a reflujo. El líquido es acidificado y se extraen los productos de oxidación por medio de éter; se separa enseguida la vainillina formada del ácido 4-oxi-3-methoxibenzoil-carbónico en el benceno y el agua.

Ejemplo 7:-

110. 9'4 partes de fenol se disuelven en 150 partes en volumen de lejía de sosa a 3'3% y se añaden enseguida 8'5 partes en peso de formaldehído a 40%. Se deja en reposo un cierto tiempo y se disuelven en el líquido obtenido 10 partes de sosa cáustica, después 12 partes de nitrobencenosulfonato de sodio; se mantiene en ebullición durante una hora y media en un recipiente a reflujo. El líquido obtenido se acidifica, después apurado al éter y los aldehídos formados son extraídos por la solución bisulfítica. En el éter queda fenol no modificado, mientras que volviendo a trabajar la solución bisulfítica, se puede obtener principalmente p-oxibenzaldehído mezclado con un poco de aldehído salicílico.

Ejemplo 8:-

125. 4 partes de dimetilol-p-cresol se disuelven en 40 partes de lejía de sosa al 10%; se añaden 10 partes de m-nitrobencenosulfonato de sodio y se calienta al conjunto durante dos horas en el baño maría. Se llega así a precipitar la sal sódica del aldehído 4-oxiuvitínico. Esta es separada del líquido y da por descomposición con algunos ácidos el aldehído 4-oxiuvitínico puro, que tiene su punto de fusión a 133°.



N O T A

Es objeto de esta patente de invención que se solicita un "Procedimiento para la preparación de oxialdehidos aromáticos", que se caracteriza y define por las reivindicaciones siguientes, que constituyen su novedad y sobre las cuales ha de recaer la propiedad y explotación exclusiva:

1. Procedimiento para la preparación de oxialdehidos aromáticos por oxidación de combinaciones alcalinas de los derivados correspondientes propenílicos o carbinólicos por medio de nitroderivados; consistente en oxidar por medio de nitroderivados solución alcalinoacuosa de los fenoles que tengan en posición ortho o para en relación al grupo oxidrilo, un grupo propenilo o carbinol; cuyos nitroderivados son solubles en el agua alcalinizada por razón de sus grupos SO_3H ó COOH .

2. Procedimiento para la preparación de oxialdehidos aromáticos.

La presente memoria consta de seis hojas foliadas y escritas por una sola cara.

Barcelona, a 31 de diciembre de 1932.

JAIME ICERNA

P. P.