

171212



171212

MEMORIA DESCRIPTIVA
DE UNA PATENTE DE INVENCION POR VEINTE AÑOS EN ESPAÑA,
A FAVOR DE LA RAZON SOCIAL SOCIETE ANONYME DES USINES
DIOR, RESIDENTE EN St. Nicolás près Granville, Manche
(France)

P O R :

"PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE DERIVADOS TERPENICOS"

La presente invención, debida a la colaboración del señor Don Marcel Jean VIARDA, se refiere a la preparación de alcoholes y de sus éteres-sales a partir de terpenos o sesquiterpenos, por condensación de estos últimos con formol.

Se ha propuesto ya la preparación, en estas condiciones, de alcoholes monovalentes y sus éteres-sales, empleando el ácido acético para facilitar la reacción de condensación, sin embargo, por este medio, es difícil obtener unos productos puros de buen rendimiento



171212

te. Los productos así obtenidos son, con frecuencia, poco definidos y se encuentran, a menudo, mezclados con compuestos resinosos, consecuencia de una polimerización más o menos avanzada.

- 5 - En los trabajos que ha realizado la solicitante, se ha podido establecer que, en particular, con ciertos terpenos, como el pineno, que tengan tendencia a isomerizarse, se producía en el curso de estas reacciones de condensación, una transformación más o menos profunda del núcleo terpénico inicial, de modo que estas reacciones arrojaban, a parte de derivados alcohólicos normales, otros compuestos alcohólicos que se derivan de terpenos isómeros. Estos últimos compuestos, son difícilmente separables de los primarios, que han conservado el núcleo terpénico inicial, porque todos estos cuerpos tienen unos puntos de ebullición, los unos muy próximos a los otros, y se arrastran mutuamente con facilidad, de forma que a pesar de repetida destilación, se llega a obtener
- 10 -
- 15 -
- 20 - unos productos claramente definidos.

De acuerdo con la presente invención, estos inconvenientes se eliminan efectuando estas reacciones de condensación de los terpenos o sesquiterpenos con el formol, en presencia de otros ácidos que el ácido acético, elegidos entre los que tengan una acción isomerizante menos pronunciada, sobre los terpenos, que este último.

25 -

La solicitante ha comprobado que en estas condiciones, la formación de resina puede ser evitada casi por completo.

30 -

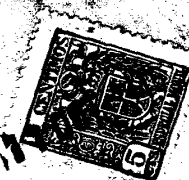


171212

Los ácidos cuyo empleo constituye el principio de la presente invención, son los ácidos propiónico, butírico, benzóico, salicílico, fenilacético, cinámico, oxálico, maléico, itálico y, de manera general, 5 - los ácidos alifáticos de peso molecular elevado, y los ácidos cíclicos. El formol puede emplearse en solución acuosa al 40%, o en forma de trioximetileno.

La invención se aplica a todos los terpenos o sesquiterpenos que posean uno o varios grupos $\text{CH} \text{ ó } 10 - \text{CH}^2$, vecinos a un doble enlace, como, por ejemplo, el alfa-pineno, el nopineno, el limoneno, el dipenteno, el canfeno y el cariofileno.

En estas reacciones se obtiene siempre una mezcla de alcohol y de ésteres alcohólicos en proporcio- 15 - nes variables, según las respectivas cantidades de reactivos que se empleen, y según el modo de operar que se siga. Particularmente, si se quiere obtener el máximo de éter-sal, se puede eliminar el agua, ya sea en la medida de su formación, o bien al final de la 20 - operación, por destilación a la presión ordinaria, o a presión reducida, o también por arrastre azeotrópico, en el caso de ácidos de puntos de ebullición lo suficientemente elevados (ácido benzóico, fenilacético, etc.). En el caso de que el ácido tenga un punto 25 - de ebullición bastante bajo, como el ácido propiónico, la eliminación del agua puede realizarse sencillamente, reemplazando todo el ácido, o parte de él, por el anhídrido correspondiente. Como es natural, la producción de éteres-sales, se favorece operando en pre- 30 - sencia de un exceso de ácido.



171212

- Las operaciones de condensación pueden ser realizadas a presión, lo que acelera las reacciones, o también a la presión ordinaria, pero tomando en este caso, precauciones especiales para moderar el calentamiento al principio de la operación, con el fin de evitar pérdidas de formol por evaporación. La elevación de la temperatura aumenta la rapidez de la reacción, y favorece la formación de éteres-sales a costa de los alcoholes.
- 5 -
- 10 - La invención lleva consigo una notable simplificación en la preparación de los diferentes éteres-sales, derivados de terpenos o de sesquiterpenos. Efectivamente, en los procedimientos, seguidos hasta la fecha, siendo el ácido acético el solo ácido orgánico de
- 15 - los terpenos o sesquiterpenos con el formol, los éteres-sales obtenidos, juntamente con los alcoholes, - eran unicamente los acetatos. Para obtener otros éteres-sales, era necesario, pues, hacer que el ácido escogido actúe sobre los alcoholes obtenidos, ya sea di-
- 20 - rectamente, o bien por saponificación de estos acetatos.

Merced a la presente invención, según la cual se utiliza para estas reacciones un ácido orgánico que no sea el ácido acético, puede obtenerse directamente,

25 - es decir, sin pasar por el grado de alcohol, una serie muy extensa de éteres-sales, correspondientes a estos diferentes ácidos.

En los ejemplos siguientes, se detalle el modo operatorio de varias fabricaciones, indicándose los

30 - rendimientos que pueden ser obtenidos :



171212

EJEMPLO 1 - 680 g. (5 mol.) de pineno, 550 g (4,5 mol.) de ácido benzóico y 90 g (3 mol.) de trioximetileno, se ponen en un matraz redondo, provisto de -
5 - agitación mecánica y de refrigeración de funcionamiento ascendente o descendente.

La temperatura se lleva a 90° C., a continuación se eleva lentamente, en un lapso de tiempo de 4 horas aproximadamente, a 115°C. Se puede, entonces, elevar la temperatura a 130°C, sin temor a pérdidas aprecia-
10 - bles de formol, y se mantiene esta última temperatura durante unas 4 horas, aproximadamente.

En este instante, se invierte el sentido del refrigerante, con el fin de eliminar el agua que se ha formado en la reacción, y se lleva la temperatura a
15 - 150/160°C., mientras se desprenda agua.

El producto frío, se lava con carbonato de sosa y con agua para quitar el ácido benzóico que no haya reaccionado; el residuo se destila a vacío. Se obtienen así 320 g. de pineno recuperado, 107 g. de pinenilmetanol, de punto de ebullición: 123° - 127° bajo
20 - 20 mm. y 362 g. de benzoato de pinenilmetanol, de un punto de ebullición: 202° - 206° C., bajo 13 mm. El rendimiento, referido al pineno desaparecido, se establece, pues, como sigue : pinenilmetanol: 24,33%, ben-
25 - zoato de pinenilmetanol: 50,64%.

EJEMPLO 2.- 680 g. de pineno, 600 g. de ácido fenilacético, 90 g. de trioximetileno y 75 g. de agua, se calientan a 90°/95° C. durante 7 horas, agitando vigorosamente: se eleva, en 3 horas, aproximadamente, la tem-
30 - peratura a 155°C., al mismo tiempo que se destila el -



171212

agua. Esta temperatura se mantiene hasta que no haya ya desprendimiento apreciable de agua.

Después de lavado con carbonato de sosa y con agua, para eliminar el exceso de ácido libre, se destila a vacío. Se recuperan 323 g. de pineno y se obtienen 46 g. de pinenilmetanol y 450 g. de fenilacetato de pinenilmetanol, de un punto de ebullición: 204° - 206°C., bajo 22 mm. Los rendimientos, referidos al pineno desaparecido, son los siguientes: 10,53% para el pinenilmetanol, y 58,8% para el fenilacetato.

EJEMPLO 3.- 2000 g. de limoneno, 1500 g. de ácido benzóico, 270 g. de trioximetileno y 20 g. de agua, se calientan durante 4 horas á 90° C., a continuación, durante 4 horas, a 115° - 120° C., en un recipiente, provisto de un refrigerador ascendente. En este instante, se deja subir la temperatura lentamente hasta 150°C. destilando a la vez el agua que se ha formado. Se mantiene la temperatura de 150°C durante unas 6 á 7 horas aproximadamente.

El producto obtenido se lava con carbonato de sosa y con agua para eliminar el exceso de ácido: queda un aceite, que se destila.

Se recuperan 1150 g. de limoneno que no ha reaccionado, y se separan 470 g. de limonenilmetanol, de punto de ebullición de 147° C., bajo 27 mm. y 475 g. de benzoato de este alcohol, de punto de ebullición: 209° - 210° C., bajo 8 mm. Los rendimientos, referidos al limoneno desaparecido, son de 54,2% para el alcohol, y de 27,9% para el éter-sal.



171212

NOTA

En resumen; la patente recaerá sobre las siguientes reivindicaciones :

- 1 - Procedimiento de fabricación de derivados
5 - terpénicos - preparación de alcoholes monovalentes y de éteres-sales, derivados de terpenos o sesquiterpenos que contengan uno o varios grupos CH ó CH^2 , vecinos a un doble enlace, por condensación de estos cuerpos con el formol - caracterizado por el hecho de que
10 - se practica la condensación en presencia de un ácido orgánico, distinto al ácido acético, y que posea una acción isomerizante sobre los terpenos, menos pronunciada que la acción del ácido acético.
- 2 - Procedimiento, según la reivindicación primera,
15 - ra, caracterizado por un modo de realización práctica, en el cual se utilizan ácidos alifáticos de peso molecular elevado, e ácidos cíclicos.
- 3 - Procedimiento, según la reivindicación primera, caracterizado por un modo de realización práctica,
20 - en el cual se utilizan los ácidos propiónico, butírico, benzóico, salicílico, fenilacético, cinámico, oxálico, maléico y ftálico.
- 4 - Procedimiento, según la reivindicación primera, caracterizado por la aplicación a la preparación de
25 - los éteres-sales, considerados por eliminación del agua en el transcurso de la reacción de condensación.
- 5 - "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE DERIVADOS TERPENICOS"

- - - - -



171212

Según se describe en la presente memoria, que consta de ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 11 de Octubre de 1.945.

J. L. Laya