

171213



171213

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

P O R :

"PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE GLICOLES Y DE SUS
ETERES-SALES"

=====

=====

Es sabido que por condensación de los terpenos
y sesquiterpenos con el formol, en presencia de áci-
do acético, se obtienen alcoholes monovalentes, jun-
tamente con los acetatos correspondientes.

- 5 - La solicitante ha establecido ya en su solicitud
de patente francesa de fecha 7 de Agosto de 1944, por
"Procedimiento de fabricación de derivados terpéni-
cos", que el rendimiento de las reacciones de conden-
sación de este tipo, así como la pureza de los cuer-
10 - pos obtenidos, han podido ser grandemente mejorados,

171213



sustituyendo el ácido acético por un ácido orgánico más débil.

- La presente invención, debido a la colaboración del señor Don Marcel Jean VIARD, consiste en aplicar
- 5 - estas mismas reacciones de condensación a la preparación de glicoles y de sus éteres-sales, en presencia de ácidos orgánicos. Para la realización práctica de la invención, uno de los modos operatorios consiste - después de haber recogido según la técnica usual
- 10 - los alcoholes monovalentes y sus éteres-sales, por destilación de los productos de condensación - en continuar esta destilación, lo cual permite aislar los glicoles y sus éteres-sales, de las resinas y de los compuestos de punto de ebullición elevado, que contienen
- 15 - generalmente estos productos de condensación.

Si se desea obtener solamente glicoles, con exclusión de éteres-sales glicólicos, se saponifican los productos de la condensación antes de continuar la destilación.

- 20 - Las formas operatorias siguientes, que son, asimismo características de la invención, favorecen la formación de productos glicólicos.

- Realizando la condensación con un exceso de formal, se obtiene, después de destilación del residuo, una
- 25 - gran proporción de glicol, que posee dos funciones alcohol primario. En cambio, se favorece la formación de glicol primario-secundario, o primario-terciario, cuando se opera con un exceso de ácido.

- Según otra característica más de la invención,
- 30 - la solicitante ha establecido, por otro lado, que -



se podían, igualmente, obtener glicoles, utilizando como materias primas, en la reacción de condensación, alcoholes terpénicos en lugar de terpenos; en este caso, la casi totalidad del alcohol terpénico que entra
5 - en reacción, es transformada en glicol o en éter-sal glicólico, de manera que el rendimiento de este procedimiento es particularmente ventajoso, pudiendo rebasar el 90%.

El formol puede ser empleado, ya en solución al
10 - 40%, o en forma de trioximetileno.

Como ácidos, se pueden emplear todos los ácidos orgánicos; basta con elegir ácidos relativamente débiles, cuando el núcleo terpénico es susceptible de isomerizarse fácilmente. Como la solicitante ha indicado
15 - en la solicitud de patente precitada, se comprueba, en efecto, que en presencia de ácido acético, la condensación con el formol, de ciertos terpenos, tales como el pineno, el limoneno y el dipenteno, dan, junto a derivados normales, derivados de terpenos isómeros, difíciles de separar de los primeros. En estos terpenos, la isomerización del núcleo es reducida al mínimo por el empleo de ácidos alifáticos de peso molecular elevado, o de ácidos cíclicos. Con el canfeno o el terpineol, en cambio, el ácido acético dá muy buenos resultados.
20 -
25 -

Las operaciones de condensación pueden ser realizadas a presión elevada, o a la presión ordinaria.

La invención se aplica a todos los terpenos, sesquiterpenos, o alcoholes terpénicos que posean uno o
30 - varios grupos CH o CH^2 , vecinos a un doble enlace, -

171213



como por ejemplo, el alfa-pineno, el nápineno, el limoneno, el dipenteno, el canfeno, el cariofileno, el terpineol, etc.

Los ejemplos siguientes determinan el modo de operar, e indican los rendimientos que se pueden alcanzar con el presente procedimiento.

EJEMPLO 1 - Se ponen en un autoclave 260 g. de alfa-pineno, 80 g. de trioximetileno y 60 g. de ácido benzóico; se mantiene durante una hora la temperatura a 120° C, a continuación, durante media hora, a 180°C. La presión alcanza 15 kg.

El producto frío se lava con carbonato de sosa y con agua para arrastrar el ácido benzóico que no ha reaccionado; el aceite residual se destila al vacío.

Se recuperan así 103 g. de pineno (o sea, 157 g. de pineno desaparecido) y se obtienen 80 g. de pinilmetanol y 12 g. de benzoato de pinilmetanol.

Se saponifica el residuo de la destilación con potasa, y se destila de nuevo; así se obtienen 60 g. de glicel, lo cual corresponde al 36,8% del pineno desaparecido.

EJEMPLO 2 - 616 g. de terpineol, 600 g. de ácido acético y 60 g. de trioximetileno, se calientan durante 8 á 10 horas a 120-125°C. El producto de la reacción es seguidamente destilado al vacío. Se recuperan 350 g. de terpineol y se obtienen 430 g. de una mezcla de dos isómeros, cuya composición, según el índice de éter y el peso molecular, corresponde a un monoacetato de terpineol-metanol. El rendimiento, referido al terpineol desaparecido, es del 83,7%.

NOTA

171215



En resumen; la patente recaerá sobre las siguientes reivindicaciones :

- 1ª.- Procedimiento de preparación de glicoles y
5 - de sus éteres-sales glicólicos, caracterizado por el hecho de que se condensan con el formol, en presencia de un ácido orgánico, los terpenos, los sesquiterpenos, o los alcoholes terpénicos, que contienen uno o varios grupos CH ó CH^2 , vecinos a un doble enlace.
- 10 - 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación anterior, en una forma de realización práctica, caracterizada por el hecho de que se recogen los glicoles y sus éteres-sales mediante una destilación apropiada.
- 15 - 3ª.-Procedimiento, según la reivindicación primera, caracterizada por una variante destinada a mejorar el rendimiento en glicoles di-primarios, caracterizada por el hecho de que se emplea una gran proporción de formol para efectuar la condensación.
- 20 - 4ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado por un modo de realización práctica con el fin de mejorar el rendimiento en glicoles primarios-secundarios o primarios-terciarios, caracterizada por el hecho de que se utiliza una gran proporción de ácido para la condensación.
- 25 - 5ª.- "PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN DE GLICOLES Y DE SUS ÉTERES-SALES"

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

Madrid, 11 de octubre de 1.945.