

1004-0

MEMORIA DESCRIPTIVA

Don Anton Philip WEBER.- B E N N E K O M (Holanda).-

1 8 9 4 4 0



1 8 9 4 4 0

PATENTE DE INVENCION

por 20 años

por "Un procedimiento perfeccionado para la fabricación de anilinas de oxialquilo y oxialquenilo-2 nitro-5 o sales de las mismas"-----

a favor de Don Anton Philip WEBER, de nacionalidad holandesa, domiciliado en 8, Vossenlaan, BENNEKOM (Holanda).

MEMORIA DESCRIPTIVA

Por la publicación efectuada en el "Recueil des Travaux Chimiques des Pays Bas" 59 (1940), página 629, y la memoria descriptiva de la patente holandesa nº 52.980, se sabe que cierto número de anilinas de oxialquilo y oxialquenilo-2 nitro-5 poseen valiosas propiedades fisiológicas, especialmente un gran poder edulcorante y una acción anestésica local. Dichos compuestos pueden contener otros sustituyentes en la posición 3, 4 o 6, especialmente los grupos alquilo, y el grupo diamino puede también contener sustituyentes.

Entre dichas substancias la anilina de oxipropilo-2



nitro-5 tiene especial importancia como agente edulcorante. La misma posee un poder edulcorante que es 4.000 veces mayor que el azúcar de caña, y no tiene sabor desagradable.

De acuerdo con la patente holandesa nº 52.980 los derivados de anilina antes mencionados se obtienen mediante reducción parcial de los correspondientes compuestos dinitro con los agentes reductores empleados generalmente para dicho objeto. La patente holandesa menciona el hidrosulfuro de sodio, el disulfuro de sodio y el cloruro estannoso, y expone que mediante dicha reducción se produce un aceite no cristalizabile que consiste en una mezcla de dos isómeros, uno en el cual el grupo ortonitro se ha transformado en un grupo amino, manteniéndose intacto el grupo paramitro, y otro en el cual el que se mantiene intacto es el grupo ortonitro, reduciéndose a un grupo amino el grupo paranitro.

Se ha observado que el último de los dos compuestos antedichos no tiene poder edulcorante, y la patente holandesa expone un procedimiento de acuerdo con el cual se separa la mezcla de los dos isómeros, recuperándose el agente edulcorante propiamente dicho bajo la forma de una substancia cristalina que es muy apropiada para fines prácticos. Este tratamiento, no obstante, es bastante laborioso, y el rendimiento no es muy elevado toda vez que uno de los isómeros debe ser eliminado.

De acuerdo con la presente invención, la reducción parcial de los compuestos dinitro antes mencionados se efectúa en forma tal que se produce exclusiva o prácticamente exclusivamente el isómero deseado. Esto resulta posible mediante



el empleo de ácido hidrosulfuroso ($H_2S_2O_4$) o hidrosulfitos especialmente hidrosulfito de sodio como agente reductor. Este método tiene la gran ventaja de que se hace innecesaria la separación de los isómeros y de que el compuesto deseado se obtiene directamente en forma cristalina prácticamente pura. El rendimiento es por lo tanto muy elevado, con tal de que se seleccionen convenientemente las condiciones de reacción.

La reducción puede llevarse a cabo en varios disolventes. Se utiliza con preferencia el ácido acético gracial, pero también son apropiados otros disolventes, tales como el metanol, el etanol y el ácido fórmico, y en algunos casos la reducción puede también efectuarse en solución acuosa.

Por lo general, el agente reductor se emplea en forma de sal junto con un ácido en forma diluida o concentrada, con preferencia un ácido fuerte, por ejemplo ácido clorhídrico (el cual, si se desea, puede emplearse en estado gaseoso) o ácido sulfúrico. La reducción puede llevarse a cabo tanto a la temperatura ambiente como a un temperatura inferior o superior.

Las anilinas de oxialquilo u oxialquenilo-2 nitro-5 pueden recuperarse fácilmente en forma cristalina de la mezcla de reacción, eventualmente mediante la eliminación del disolvente por destilación a la presión atmosférica o a una presión reducida, disolviendo el residuo en agua o en ácido diluido y haciendo la solución levemente alcalina antes o después de filtrada. El compuesto deseado cristalizará



entonces en estado puro o casi puro.

La masa cristalizada, que está exenta o prácticamente exenta del isómero que no interesa, puede utilizarse como agente edulcorante sin otra purificación alguna. No obstante, si se desea un producto de un alto grado de pureza, dicha masa puede purificarse nuevamente mediante un proceso de recristalización.

Los compuestos pueden emplearse tanto en forma de sales prácticamente incoloras como en la de bases libres que tienen un bello color que varía del pardo al amarillo naranja. Al disolver las sales en agua éstas se hidrolizan, de modo que la solución ofrece un color distinto. En la disolución en que se emplea normalmente el agente edulcorante, éste no tiene reacción ácida apreciable.

En lugar de emplear compuestos dinitro oxialquilo u oxialquenilo es también posible efectuar la reducción de compuestos que contengan un átomo o grupo que pueda fácilmente ser reemplazado por un grupo oxialquilo u oxialquenilo, por ejemplo halógeno o hidroxilo, e introducir el grupo que se desee después de la reducción parcial del compuesto dinitro.

Pueden también emplearse los demás medios indicados en la patente holandesa nº 52.980.

El procedimiento reivindicado es de gran valor para la fabricación de las anilinas de oxialquilo o oxialquenilo-2 nitro-5 en que el grupo alquilo o alquenilo contiene más de dos átomos de carbono, puesto que las mezclas del isómero deseado con el que no interesa se obtienen especialmente de



- 5 - 189440

compuestos de dicha naturaleza mediante reducción parcial con los agentes reductores usuales. No obstante, la reducción con hidrosulfitos es también ventajosa cuando se trata de compuestos con grupos alquilo o alquenilo de peso molecular más bajo, puesto que el método es en conjunto mucho más sencillo que los practicados hasta ahora, y los compuestos prácticamente puros se obtienen directamente con un rendimiento muy satisfactorio.

La invención quedará ilustrada por medio de los ejemplos siguientes:

EJEMPLO 1

Disuélvase en 10 centímetros cúbicos de ácido acético glacial de 98,6 % 1,13 gramos de benceno propilo-2 dinitro-1,5 (punto de fusión 31-32° C.), el cual se ha obtenido de acuerdo con procedimientos bien conocidos del benceno cloro-2 dinitro 1,5. Después de agregar 2,9 gramos de hidrosulfito de sodio pulverizado de 86,6 %, la mezcla de reacción se agita a una temperatura de 5° C., y se introduce en la misma un chorro de ácido clorhídrico gaseoso hasta que no contenga más hidrosulfito. El disolvente se destila bajo presión reducida y el residuo se disuelve en 15 centímetros cúbicos de ácido clorhídrico 2N a una temperatura moderadamente elevada. Después de agregar cierta cantidad de sulfite o bisulfite de sodio y una pequeña cantidad de Norit, la solución se deja enfriar y se filtra, y el filtrado se hace ligeramente alcalino en tornasol mediante la adición de hidróxido de sodio diluido o sosa diluida. Se produce una



masa cristalina de un bello color amarillo pardo. Después de filtrada, dicha masa se lava con agua destilada y se seca. El rendimiento es de 81 % del valor teórico. El punto de fusión es de 43° C. y el producto obtenido es lo bastante puro para ser utilizado como agente edulcorante sin otro tratamiento. Si se desea, puede obtenerse el compuesto puro con un punto de fusión de 48° C. por medio de un sencillo proceso de recristalización con solo unas pérdidas muy reducidas.

EJEMPLO 2

10 Disuélvase 1,01 gramo de benceno cloro-2 dinitro-1,5 (punto de fusión 49,5° C. — 50,5° C.) en 10 centímetros cúbicos de propanol-1. La solución se agita fuertemente y se le añade una solución de 0,20 NaOH en 5 centímetros cúbicos de propanol, en el transcurso de unos 30 minutos a una temperatura de 70° C. Se elimina el disolvente por destilación bajo presión reducida, y el residuo se disuelve en 10 centímetros cúbicos de ácido acético glacial. Después de agregar 2,9 gramos de hidrosulfito de sodio pulverizado, la mezcla de reacción se trata como se ha descrito en el ejemplo 1. El rendimiento es de 72 % del valor teórico, calculado en benceno cloro dinitro.

25 El poder edulcorante del producto obtenido de este modo (el cual tiene un punto de fusión de 42,5 — 45° C.) resulta ser unas 4.000 veces más elevado que el del azúcar de caña.



- 7 - 183440

EJEMPLO 3

Conviértase 1,01 gramo de benceno cloro-2 dinitro-1,5 en benceno oxipropilo-2 dinitro-1,5 tal como se ha descrito en el ejemplo 2. Se elimina el propanol por destilación, el residuo se disuelve en 10 centímetros cúbicos de ácido acético glacial, y se añade lentamente una mezcla de 3 centímetros cúbicos de ácido clorhídrico concentrado (36 %) y 5 centímetros cúbicos de ácido acético glacial, agitando el líquido a una temperatura de 0° C. La mezcla de reacción se trata como en el ejemplo 1. El rendimiento es de 75 % del valor teórico, calculado en benceno cloro dinitro. El producto obtenido tiene un punto de fusión de 42,5 — 45° C.

N O T A

Por la patente de invención a que se refiere la presente memoria descriptiva se REIVINDICA la propiedad y la explotación exclusiva de:

1.- Un procedimiento perfeccionado para la fabricación de anilinas de oxialquilo u oxialquenilo-2 nitro-5 o sales de las mismas, especialmente de aquellas en que el grupo alquilo o alquenilo contiene más de dos átomos de carbono, mediante reducción de los compuestos dinitro correspondientes, caracterizado por el hecho de que se utilizan como agentes reductores ácido hidrosulfuroso ($H_2S_2O_4$) o hidrosulfitos.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se utiliza como material de partida un compuesto dinitro que contiene un grupo que puede ser fácilmente reemplazado por un grupo oxialquilo u oxialquenilo, reduciéndose primero dicho compuesto y reemplazándose



luego el grupo antes mencionado por el grupo oxialquilo u oxialquenilo.

5 3.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por el hecho de que se añaden a la substancia que ha de reducirse un hidrosulfito y un ácido, con preferencia un ácido fuerte.

10 4.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que la masa cristalina obtenida tratando la mezcla de reacción se recupera sin separar previamente los isómeros producidos cuando se emplean otros agentes reductores.

15 5.- La propiedad y la explotación exclusiva del objeto de la patente, sean cuales fueren las circunstancias que concurren con su esencialidad definida en las anteriores reivindicaciones, cual objeto es:

"Un procedimiento perfeccionado para la fabricación de anilinas de oxialquilo y oxialquenilo-2 nitro-5 o sales de las mismas".

Consta la presente memoria de ocho hojas foliadas, escritas por una sola cara.

Barcelona, 10 de Agosto de 1949.

P. p. de Don Anton Philip WEBER,