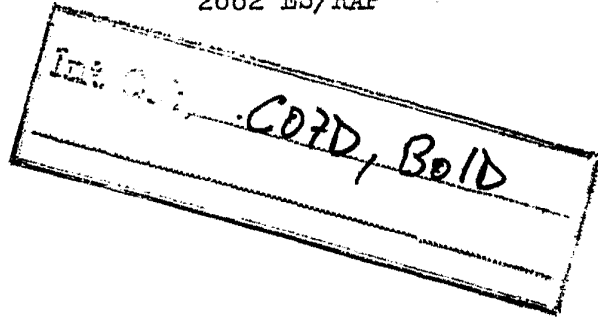


434112

24 MAR. 1975

P.- 59.634

2662 ES/RAP



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION

a nombre de STALICARBON B.V.

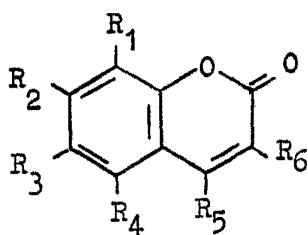
entidad holandesa

establecida en Geleen, Holanda

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PURIFICAR CUMARINA O CUMARINA
ALCOHILADA CONTAMINADA".

(Clase Internacional C07D)

Esta invención se refiere a un procedimiento para purificar cumarina contaminada o cumarina alcoholada contaminada de la fórmula general



10 en la que cada uno de los sustituyentes R_1 a R_6 puede ser hidrógeno o un grupo alcoholo C_1-C_5 , y el número total de átomos de carbono de los sustituyentes no es mayor de 10.

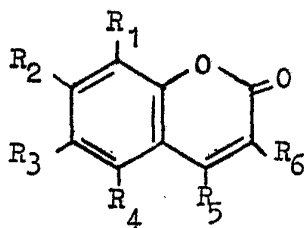
15 La preparación de tales compuestos se describe y reivindica en la Patente Británica Nº 1.368.941 y en la solicitud de patente española 418.332, Tales compuestos tienen una importancia particular en la industria de los perfumes, y por tanto tienen que ser
20 muy puros. La norma principal de pureza requerida generalmente es que el color de la cumarina sea menor de 100^o, preferiblemente menor de 70^o Hazen. Las impurezas comunes en la cumarina incluyen 3,4-dihidrocumarina, etil-fenol, ácido dihidrocinámico, y éster de etil-
25 -fenol y ácido dihidrocinámico. Se conocen varios mé-

todos de purificación de la cumarina, p.ej., destilación y recristalización (véase, por ejemplo, Kirk-Othmer Encyclopedia de Tecnología Química, 2ª edición, volumen 6). Sin embargo, tales métodos producen una cumarina que no es suficientemente pura para uso en la industria de los perfumes, y por ejemplo el color de la cumarina así purificada está comprendido entre 125 y 250º Hazen. De acuerdo con otro método conocido, puede obtenerse cumarina en un estado purificado separando en primer lugar los componentes resinosos de la cumarina bruta y, sucesivamente, disolviendo la cumarina restante en ácido sulfúrico concentrado, haciendo pasar aire a través de la solución resultante a temperatura elevada, precipitando la cumarina por tratamiento de la solución con agua, lavando y neutralizando el precipitado y destilándolo a presión reducida. Este procedimiento es complicado, y proporciona un producto que tiene un color de aproximadamente 200º Hazen, y además se pierde una parte considerable del material de partida.

En otro procedimiento descrito en Berichte, Volumen 70, 1937, pág. 237, se recupera la cumarina a partir de una mezcla de reacción obtenida por deshidrogenación de la dihidrocumarina, se destila la mezcla de reacción, y el destilado se disuelve en hidróxido de potasio acuoso. La solución así obtenida se trata

5 con un ácido y se somete a una extracción con éter. Este procedimiento laborioso produce también una cumarina que no es suficientemente pura en la práctica, y además la disolución de la mezcla en hidróxido de potasio requiere una cantidad muy grande de hidróxido de potasio, a saber, aproximadamente 2,5 moles de hidróxido de potasio por cada 100 gramos de mezcla de reacción.

10 La presente invención proporciona un procedimiento para purificar una cumarina contaminada o cumarina alcoholada contaminada de la fórmula general



20 en la que cada uno de los sustituyentes R_1 a R_6 es hidrógeno o un grupo alcohilo C_1-C_5 y el número total de átomos de carbono de los sustituyentes no es mayor de 10, que comprende tratar la cumarina contaminada con una solución acuosa de un compuesto básico a una temperatura comprendida entre 20° y 150°C , separar la capa acuosa así formada de la capa que contiene la cumarina, y

25 lavar la última capa con agua a una temperatura compren

dida entre 20° y 150°C, y recuperar el compuesto de cumarina purificado de la capa lavada resultante.

La solución básica acuosa utilizada puede ser, por ejemplo, una solución acuosa de un hidróxido de metal alcalino o de metal alcalino-térreo, p.ej., NaOH, KOH, LiOH, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂, y Ba(OH)₂. Otras soluciones que pueden utilizarse de acuerdo con la invención son soluciones de carbonato de sodio o de potasio, acetato de sodio o de potasio, y benzoato de sodio o de potasio. La cantidad de compuesto básico en dicha solución está comprendida preferiblemente entre 0,001 y 1 equivalente molar de compuesto básico por cada 100 gramos de cumarina contaminada. La cantidad óptima está determinada en parte por la cantidad y la naturaleza de las impurezas. En la mayoría de los casos es suficiente utilizar una solución que contiene entre 0,005 y 0,1 equivalente molar de compuesto básico por cada 100 gramos de cumarina contaminada.

La concentración de la solución puede estar comprendida también dentro de límites amplios, p.ej. entre 0,1 y 10% en peso de compuesto básico. La temperatura a la que se efectúa el tratamiento de la cumarina contaminada y el lavado con agua, está comprendida preferiblemente entre 70° y 100°C. La presión no es crítica, y el procedimiento puede llevarse a cabo a la

presión atmosférica.

El compuesto de cumarina purificada puede recuperarse de la capa que se ha lavado con agua a diversas maneras, preferiblemente por destilación. Las cumarinas obtenidas en el procedimiento de acuerdo con la invención son muy puras y pueden utilizarse como tales en la industria de los perfumes, siendo el color del producto inferior a 70° Hazen. Si se desea obtener cumarina extremadamente pura, ésta puede obtenerse por recristalización del producto de cumarina recuperado por destilación, p.ej., en etanol.

Se dan los siguientes ejemplos de la invención,

EJEMPLO I

186 gramos de cumarina impura y 186 gramos de una solución acuosa de hidróxido de sodio (0,75% en peso de NaOH) se introdujeron en un matraz de 500 ml provisto de un agitador y un condensador de reflujo.

La cumarina impura contenía 2% en peso de 3,4-dihidrocumarina, 0,2% en peso de etil-fenol, 0,3% en peso de ácido dihidrocinámico y 0,5% en peso de impurezas de punto de ebullición alto, principalmente el éster de etil-fenol y ácido dihidrocinámico.

La mezcla contenida en el matraz se calentó con agitación a 100°C durante 1 hora a reflujo. Subsiguientemente, la capa que contenía cumarina se separó de la capa acuosa y la capa orgánica se lavó dos veces con un total de 180 ml de agua. Se recuperaron 170 gramos de cumarina a partir del producto lavado por destilación,

El producto de cumarina purificado así obtenido contenía más de 99,9% de cumarina, junto con 0,01% en peso de etil-fenol, 0,03% en peso de ácido dihidrocinámico, y 0,03% en peso de impurezas de punto de ebullición alto.

El color del producto era 65º Hazen.

70 gramos del producto de cumarina se recrystalizaron en 250 ml de etanol al 50%. La cumarina se filtró después y se lavó dos veces con un total de 50 ml de etanol al 20%. Se secó el producto y se obtuvieron 62 gramos de cumarina altamente purificada de pureza superior a 99,95%, junto con menos de 0,01% en peso de ácido dihidrocinámico y 0,01% en peso de impurezas de punto de ebullición alto.

El color del producto era 60º Hazen.

EJEMPLO II

Se introdujeron 40 gramos de cumarina impura

y 40 gramos de una solución de carbonato de sodio en agua (0,9% en peso de Na_2CO_3) en un matraz de 100 ml provisto de un agitador y un condensador de reflujo.

5 La cumarina impura contenía 97% en peso de cumarina, junto con 2% en peso de 3,4-dihidrocumarina, 0,2% en peso de etil-fenol, 0,3% en peso de ácido dihidrocinámico y 0,5% en peso de impurezas de punto de ebullición alto. La mezcla contenida en el matraz se calentó con agitación a 100°C durante 1 hora a reflujo. Subsiguientemente, la capa que contenía cumarina
10 se separó de la capa que contenía el compuesto básico y se lavó dos veces con un total de 40 ml de agua. La capa orgánica se destiló y se obtuvieron 36 gramos de cumarina purificada que contenía más de 99,9% en peso
15 de cumarina, junto con 0,01% en peso de etil-fenol, menos de 0,01% en peso de ácido dihidrocinámico y 0,02% en peso de impurezas de punto de ebullición alto.

El color del producto era 68° Hazen.

20 Experimento Comparativo

100 gramos de cumarina impura que tenía la misma composición que la cumarina impura utilizada en el Ejemplo I y 100 gramos de ácido sulfúrico (80% en peso de H_2SO_4) se introdujeron en un matraz de 250 ml
25

5 provisto de agitador, refrigerante de reflujo y tubo de entrada de gas. La mezcla contenida en el matraz se calentó a 110°C durante 2 horas con agitación y hicieron pasar 135 litros/hora de aire a través del contenido del mismo.

La mezcla de reacción se vertió después en 200 ml de agua, con lo que se formó un precipitado de cumarina. El precipitado se separó por filtración, se lavó con agua y se destiló a presión reducida.

10 El producto de cumarina obtenido contenía 99,5% en peso de cumarina junto con 0,1% en peso de etil-fenol 0,2% en peso de 3,4-dihidrocumarina, 0,02% en peso de ácido dihidrocinámico y 0,18% en peso de impurezas de punto de ebullición alto.

15 El color del producto era 200^o Hazen.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Holanda, el 25 de Enero de 1.974, bajo el número 7401012, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

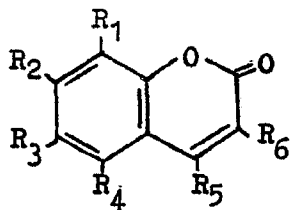
21-2-75

- REIVINDICACIONES -

5. Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.-Un procedimiento para purificar cumarina o cumarina alcoholada contaminada de fórmula general

15



20

25

en la que cada uno de los sustituyentes R_1 a R_6 es hidrógeno o un grupo alcoholo C_1-C_5 y el número total de átomos de carbono de los sustituyentes no es mayor de 10, que comprende tratar la cumarina contaminada con una solución acuosa de un compuesto básico a una temperatura comprendida entre 20° y 150° , separar la capa acuosa así formada de la capa que contiene la cumarina, lavar la última capa con agua a una temperatura compren

dida entre 20° y 150°C, y recuperar el compuesto de cumarina purificado a partir de la capa lavada resultante.

5 2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que la solución del compuesto básico citada contiene desde 0,001 a 1 equivalente en moles de compuesto básico por cada 100 gramos de cumarina contaminada.

10 3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, o la reivindicación 2ª, en el que el compuesto básico citado es un hidróxido de metal alcalino o un carbono de metal alcalino.

15 4ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el que después de la etapa de lavado, el compuesto de cumarina se recupera por destilación.

5ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4ª, en el que se recristaliza el compuesto de cumarina obtenido por dicha destilación.

20 6ª.- UN PROCEDIMIENTO PARA PURIFICAR CUMARINA O CUMARINA ALCOHILADA CONTAMINADA.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

25

Esta Memoria consta de doce hojas escritas
a máquina por una sola cara.

5

Madrid,

P.A.

24 MAR. 1975

Oscar de Elizaburu
For No. 1

21-2-75

- 12 -

ECV.