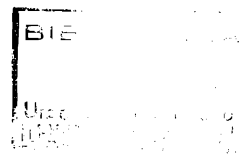


URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 19528.

Kl. 12 o, 9.

F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft
(Bazylea, Szwajcaria).

Sposób wytwarzania oksyaldehydów aromatycznych.

Zgłoszono 20 grudnia 1932 r.

Udzielono 21 grudnia 1933 r.

Znanym jest, że izoeugenol i inne fenole, które w pozycji orto lub para do grupy hydroksylowej zawierają resztę propenylową, mogą być przeprowadzone przez utlenienie nitrobenzenem ich soli potasowcowych w odpowiednie aldehydy w obecności nadmiaru alkaliów w wyższej temperaturze (szwajcarski druk patentowy Nr 132305).

Utlenianie odbywa się w ten sposób, że sole potasowcowe, suche lub z niewielkim dodatkiem wody lub stężonego ługu, ogrzewa się z nitrobenzenem do temperatury powyżej 100°C. Należy przytem łagodźć mniej lub więcej gwałtownie przebiegającą reakcję przez mieszanie, duży nadmiar nitrobenzenu i przez ostrożne ogrzewanie (odsunięcie źródła ciepła przy rozpoczęciu reakcji).

Znaleziono, że wszystkie te trudności mogą być usunięte w najprostszy sposób, jeżeli do utleniania użyje się takich pochodnych aromatycznych nitrozwiązków, które wskutek posiadania grup SO_3H lub $COOH$ dają rozpuszczalne w wodzie sole alkaliczne.

Reakcję w wodnym klarownym roztworze można zatem pozostawić samej sobie bez potrzeby dozoru, mieszania i stosowania dużego nadmiaru związków nitrowych. Wystarczy np. gotować przez pewien czas roztwór soli sodowej kwasu nitrobenzenosulfonowego z izoeugenolanem sodu, ażeby otrzymać wanilinę w bardzo dobrej wydajności.

Zamiast fenoli z resztą propenylową w pozycji orto lub para do grupy hydroksylo-

wej, można też użyć fenoli, które w pozycji orto lub para do grupy hydroksylowej posiadają grupę karbinolową.

Jeżeli alkohole oksybenzylowe. otrzymuje się w znany sposób przez kondensację aldehydu mrówkowego z fenolami w alkalicznym roztworze, wystarczy gotowanie produktu kondensacji z dodatkiem np. soli sodowej kwasu nitrobenzenosulfonowego, aby otrzymać oksyaldehydy.

W ten sam sposób udaje się przeprowadzić w odpowiednie dwualdehydy oksybenzylowe alkohole, które posiadają dwie grupy karbinolowe, np. dwumetylo-*p*-krezol.

Przykład I. 164 części izoeugenolu i 240 części soli sodowej kwasu nitrobenzeno-*m*-sulfonowego zalewa się 1200 częściami 10% ługu sodowego i ogrzewa. Po 3 godzinnem gotowaniu zakwasza się czerwono-bronзовый roztwór. Otrzymaną wanilinę wyciąga się eterem i roztwór eterowy wytrząsa z roztworem kwaśnego siarczynu sodowego. Przez rozkład roztworu siarczynu kwasami otrzymuje się 136 części waniliny o punkcie topnienia $78^{\circ} - 79^{\circ}$, którą w stanie zupełnie czystym otrzymuje się przez jednorazowe przekrystalizowanie z wody.

Zamiast wyjść z samego izoeugenolu, można użyć stopu, otrzymanego z eugenolu lub olejku gwoździkowego i alkaliów.

Przykład II. 42 części izoeugenolu, 70 części kwasu *p*-nitrobenzoowego i 55 części sody żrącej rozpuszcza się w 800 częściami wody i gotuje pod chłodnicą zwrotną 6 godzin. Utworzoną wanilinę otrzymuje się w podobny sposób, jak w przykładzie I.

Przykład III. 164 części izoeugenolu, 340 części kwasu 1-chloro-4-nitrobenzeno-2-sulfonowego i 160 części sody żrącej rozpuszcza się w 1500 częściami wody i dalej traktuje w sposób, opisany w przykładzie I. Otrzymuje się wanilinę w bardzo dobrej wydajności.

Przykład IV. 89 części kwasu 2-oksy-3-propenylobenzoowego, 150 części soli sodowej kwasu *m*-nitrobenzenosulfonowe-

go, 500 cm³ 20% ługu sodowego i 300 cm³ wody ogrzewa się na kąpeli parowej przez 4 godziny. Następnie zakwasza się, wyciąga eterem i otrzymany kwas 2-oksy-3-aldehydobenzoowy wytrąca się z eteru zapomocą roztworu kwaśnego siarczynu. Po rozłożeniu roztworu kwaśnego siarczynu zapomocą kwasu otrzymuje się kwas 2-oksy-3-aldehydobenzoowy w postaci prawie białych kryształów o punkcie topnienia $174^{\circ} - 176^{\circ}$. Po przekrystalizowaniu z wody punkt topnienia wzrasta do $178^{\circ} - 179^{\circ}$.

Przykład V. 15 części alkoholu wanilinowego rozpuszcza się w 120 częściami 10% ługu sodowego, dodaje 25 części soli sodowej kwasu *m*-nitrobenzenosulfonowego i gotuje przez 4 godziny pod chłodnicą zwrotną. Następnie zakwasza się kwasem siarkowym i wyciąga eterem. Ług kwaśnego siarczynu wyciąga z eteru wanilinę, otrzymaną w bardzo dobrej wydajności.

Przykład VI. 45 części objętościowych rozcieńczonego roztworu nitrobenzenosulfonowego (zawierającego 34,2% kwasu nitrobenzenosulfonowego) zobojętnia się 48 częściami objętościowymi 20% ługu sodowego i dodaje jeszcze 70 części objętościowych 20% ługu sodowego. Ogrzewając na kąpeli wodnej, dodaje się jeszcze 13,6 części gwajakolotrójchlorometylokarbinolu i gotuje pod chłodnicą zwrotną jeszcze 14 godzin. Po zakwaszeniu cieczy wyciąga się produkty utlenienia eterem, a otrzymaną wanilinę oddziela się przez przekrystalizowanie z benzenu i wody od wytworzonego obok kwasu 4-oksy-3-metoksybenzoylokarbonowego.

Przykład VII. 9,4 części fenolu rozpuszcza się w 150 częściami objętościowych 3,3% ługu sodowego i dodaje 8,5 części wagowych 40% aldehydu mrówkowego. Po dłuższym staniu rozpuszcza się w tym płynie 10 g sody żrącej, dodaje 12 g soli sodowej kwasu nitrobenzenosulfonowego i gotuje 1½ godziny pod chłodnicą zwrotną.

Po zakwaszeniu płynu reakcyjnego eks-

trahuje się go eterem, a otrzymane aldehydy wyciąga roztworem kwaśnego siarczynu. W eterze pozostaje niezmieniony fenol, podczas gdy po przerobieniu roztworu kwaśnego siarczynu obok niewielkiej ilości aldehydu salicylowego otrzymuje się przeważnie *p*-oksybenzaldehyd.

Przykład VIII. 4 części dwumetylo-*p*-krezolu rozpuszcza się w 40 częściach 10% ługu sodowego, dodaje 10 części soli sodowej kwasu *m*-nitrobenzenosulfonowego i ogrzewa na kąpeli wodnej przez 2 godziny, przyczem wypada sól sodowa otrzymanego 4-oksyvitinoaldehydu. Po odessaniu tej soli rozkłada się ją kwasami na czysty 4-oksyvitinoaldehyd o punkcie topnienia 133° (porównaj Berichte der Deutschen Chem. Ges. 42. 1909, t. II, str. 2545).

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania aromatycznych oksyaldehydów przez utlenianie związków potasowcowych odpowiednich propenylo- lub karbinolo-pochodnych przy pomocy nitrozwiązków, znamienny tem, że fenole, zawierające w pozycji orto lub para grupę propenyłową lub karbinolową, utlenia się w wodnym alkalicznym roztworze takimi związkami nitrowemi, które posiadają grupę SO_3H lub $COOH$ i dzięki temu są rozpuszczalne w wodzie, zawierającej alkalja.

F. Hoffmann-La Roche & Co.
Aktiengesellschaft.
Zastępca: Inż. Cz. Raczyński,
rzecznik patentowy.