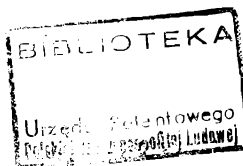


20 marca 1928 r.

CO7C 47/08

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIŚ PATENTOWY

Nr 8316.

Kl. 12 o 9.

J. D. Riedel Aktiengesellschaft
(Berlin-Britz, Niemcy).

Sposób otrzymywania waniliny oraz i-waniliny.

Zgłoszono 9 listopada 1926 r.

Udzielono 24 stycznia 1928 r.

Pierwszeństwo: 10 listopada 1925 r. dla zastrz. 1; 28 stycznia 1926 r. dla zastrz. 2, 3;

17 marca 1926 r. dla zastrz. 4; 14 października 1926 r. dla zastrz. 5, 6 (Niemcy).

Jak wiadomo przy ogrzewaniu safrolu z ługiem alkoholowym albo alkoholowym roztworem alkoholanu alkalicznego do temperatury od 140 do 170°, następuje przy jednoczesnym przekształceniu reszty alilowej, rozszczepienie grupy metyleno-eterowej oraz przyłączenie użytego do reakcji alkoholu.

Dotychczas sądzono, że wspomniane rozszczepienie safrolu prowadzi jedynie do otrzymania jedno-alkoksy-eteru metylowego propenylo-pyrokatechiny, w którym grupa wodorotlenowa, znajdująca się w położeniu meta- względem reszty propenylowej, zawiera resztę alkoksy-metylową.

W rzeczywistości jednak, jak stwierdzono, produktem tej reakcji jest miesza-

nina związków, zawierających grupę alkoksymetylową zarówno w położeniu meta, jak i para, względem grupy propenylowej. Z tego wynika, że w praktyce z safrolu można otrzymywać wanilinę oraz i-wanilinę albo oba produkty osobno następującym sposobem.

A mianowicie działając na produkt, utworzony przez rozszczepienie safrolu względnie i-safrolu, a w razie potrzeby po oddzieleniu niezmiennego materiału wyjściowego, środkami metylującymi jak np. siarczanem dwumetylowym, a następnie ogrzewając z rozcieńczonymi kwasami powstałą mieszaninę eterów, korzystnie w roztworze alkoholowym, otrzymuje się mieszaninę i-eugenolu oraz i-chawibetolu. Miesza-

ninę tę w znany sposób można utlenić na mieszaninę aldehydów, a następnie oddzielić wanilinę od i-waniliny.

Przykład I. 1000 g safrolu i 3 litry 25%-owego metylo-alkoholowego ługu potasowego ogrzewa się przez 20 godzin do temperatury od 130 do 140° w autoklawie mieszalnym. Następnie oddestylowuje się alkohol metylowy, a pozostałość zadaje się 4-ma l wody. W celu usunięcia niezmiennego safrolu roztwór wodny wytrząsa się z benzolem. Po oddestylowaniu benzolu z otrzymanego roztworu benzolowego pozostaje około 30 g i-safrolu.

Po dodaniu 700 cm³ stężonego kwasu solnego do wodno-alkalicznego roztworu w celu zubożenia nadmiaru alkaliów, dodaje się doń, mieszając, 800 g siarczanu dwumetylowego w ten sposób, żeby temperatura nie przekroczyła 40°C. Eter metylowy osadza się w postaci oleju na produkcie reakcji i może być zdekantowany i przeemyty wodą.

Przy destylacji w próżni przechodzi jako olej bezbarwny w temperaturze 160—163° (13 mm). Wydajność 900 g. Z wodno-alkalicznego ługu można przez zakwaszenie odzyskać około 100 g produktu niezmetylowanego. 900 g eteru metylowego ogrzewa się przez 6 godzin z 5.5 l alkoholu, 2.6 l wody i 4 cm³ kwasu solnego pod chłodnicą zwrotną. Następnie oddestylowuje się alkohol, pozostałość zadaje się rozcieńczonym ługiem sodowym i wytrząsa z benzolem w celu usunięcia niezmydlonego eteru metylowego. Z roztworu benzolowego można odzyskać około 20 g niezmydlonego eteru metylowego.

Alkaliczny roztwór zakwasza się, wytrącone fenole oddziela się przez wytrząsanie z benzolem, przemywa się je wodą i suszy. Po oddestylowaniu benzolu pozostaje 650 g mieszaniny, składającej się z i-chawibetolu oraz i-eugenolu. Mieszaninę tę utlenia się w zwykły sposób, a otrzymaną przytem mieszaninę waniliny oraz i-wanili-

ny rozdziela się na składniki np. zapomocą sody.

Można również mieszaninę i-eugenolu oraz i-chawibetolu prawie bez reszty przerobić na bardziej wartościowy i-eugenol względnie na wanilinę. Najprzód więc usuwa się z mieszaniny przez wymrażanie wyżej topliwy i-chawibetol, który przez działanie środkami metylującymi siarczanem dwumetylu, chlorowcometylem i t. d. przeprowadza się w propenilo-weratrol. Przy ogrzewaniu tego związku z alkalkami do temperatury od 100° do 150°C otrzymuje się, jak się okazało, znowu mieszaninę i-eugenolu z i-chawibetolem, z której znowu, jak wyżej, można usunąć główną ilość i-chawibetolu przez wymrażanie. Ilość tę przerabia się opisanym sposobem łącznie z i-chawibetolem wydzielonym z pierwszej mieszaniny następnego ładunku tak, iż stopniowo prawie wszystkich i-chawibetol daje się niemal ilościowo przerobić na i-eugenol.

Przeróbka na czysty i-eugenol produktu, zawartego w przesączach po oddzieleniu i-chawibetolu, odbywa się w ten sposób, że produkt ten przeprowadza się w związek acydylowy, zawierający resztę benzoilową albo jej pochodne, jak np. grupę nitrobenzoilową. Przyczem stosunki rozpuszczalności są tu wprost przeciwne niż przy wolnych fenoloeterach, a mianowicie acydylo-związki i-eugenolu są trudniej rozpuszczalne od acydylo-związków i-chawibetolu. Skutkiem tego np. przez przekryształizowanie benzoilowanego produktu surowego, korzystnie z węglowodorów, można otrzymać zupełnie czysty benzoilo-i-eugenol, który po zmydleniu alkalkami daje i-eugenol.

Przykład II. 208 g mieszaniny i-chawibetolu z i-eugenolem, otrzymanej według przykładu I zadaje się 130 częściami szesćhydrotoluolu. Po kilkugodzinnem staniu w chłodzie odsącza się wykrystalizowany produkt i przemywa go niewielką ilością

sześciohydrotoluolu. Pozostaje 79 g produktu o punkcie topienia 94°C . Ług pokryształiczny uwalnia się do rozpuszczalnika i destyluje w próżni, przyczem otrzymuje się 120 g produktu, wrzącego przy 13 mm ciśnienia w 142° — 146° i składającego się głównie z i-eugenolu. Na produkt ten w rcztworze alkalicznym działa się 105 g chlorku benzoilowego i powstający przytem ilościowo wytwór reakcji przekrystalizowuje się z ligroiny. Otrzymuje się 83 g czystego benzoesu i-eugenolowego o punkcie topienia 99 — 102°C . Ług pokryształiczny po oddestylowaniu rozpuszczalnika i zmydleniu daje mieszaninę i-chawibetolu z i-eugenolem, z której i-chawibetol można oddzielić znowu tak samo przez wymrożenie.

Całą ilość i-chawibetolu można znanym sposobem przez gotowanie w ługu alkoholowym z chlorowcometylem przeprowadzić ilościowo w eter metylowy i-eugenolu, wrzący 150 — 151°C przy 14 mm ciśnienia.

80 części eteru jednometylowego i-eugenolu ogrzewa się z 80 częściami sproszkowanego wodorotlenku potasowego w autoklawie mieszalnym, przez 20 godzin do 140°C (można również do wykonania reakcji stosować roztwór alkaliów w wodzie lub alkoholu). Następnie oddestylowuje się alkohol, zadaje pozostałość wodą i wodnoalkaliczny roztwór wytrząsa się raz lub dwa z benzolem. Roztwór nieco się zakwasza, wytrącony olej usuwa się zapomocą benzolu, wymywa wodą i suszy zapomocą Na_2SO_4 . Po oddestylowaniu benzolu pozostaje masa częściowo oleista, częściowo krystaliczna, która przez wymrożenie, ewentualnie z dodatkiem niewielkiej ilości benzyny, daje się rozdzielić na czysty i-chawibetol i część ciekłą, składającą się głównie z i-eugenolu. Z ostatniego przesącza wyżej opisanym sposobem poprzez benzoesu otrzymuje się znowu i-eugenol.

Surowy i-eugenol można również oczyszczać przeprowadzając go w sól sodową. (patrz niżej).

Okazało się, że sole alkaliczne i-eugenolu w przeciwieństwie do soli alkalicznych i-chawibetolu są trudno rozpuszczalne w wodzie, alkoholu i t. d. Skutkiem tego z roztworu, zawierającego obok wyżej wymienionych fenoli jeszcze dalsze izomery, można, po wymrożeniu głównej ilości i-chawibetolu, strącić i-eugenol w postaci soli sodowej. Otrzymany z niej przez zakwaszenie i-eugenol, wykazuje stopień czystości, nie zaznaczony nigdzie dotychczas w literaturze, gdzie wzmiankowano jedynie, że krzepnie w chłodzie, natomiast i-eugenol otrzymany według wynalazku ma wyraźny punkt topienia 24°C .

Przykład III. 100 g mieszaniny, składającej się z i-eugenolu oraz i-chawibetolu obok eugenolu i chawibetolu, otrzymanej po wymrożeniu i-chawibetolu z produktu, wytworzonego według zastrz. 1, ogrzewa się do temperatury około 70°C z 230 cm^3 12%-wego ługu sodowego. Sól sodowa wykryształizowana po ostygnięciu odsącza się i przemywa roztworem soli kuchennej. W ten sposób otrzymuje się 80 g i-eugenolanu sodowego. Przez rozkład zapomocą rozcieńczonego kwasu siarkowego otrzymuje się czysty i-eugenol o punkcie topienia 24°C .

Z przesącza, pozostałego po oddzieleniu i-eugenolu w postaci soli sodowej, po zakwaszeniu otrzymuje się olej, stanowiący na wagę 20% przerobionego i-eugenolu oraz i-chawibetolu. Po wymrożeniu z tego oleju ostatnich resztek i-chawibetolu, udaje się oddzielić oba etery propenylo-pyrokatechiny, jednakże nie zapomocą zabiegów wyżej opisanych, przy stosowaniu których uzasadnione jest przypuszczenie, że się otrzyma produkt zanieczyszczony dalszymi izomeronami, a mianowicie związkami *cis* i *trans*. Do celu dochodzi się, jak nie spodziewanie wykryto, przez metylowanie powyższej mieszaniny oraz rozszczepienie zapomocą alkaliów na ciepło produktu wyczerpująco zmetylowanego. Z otrzyma-

nej w ten sposób mieszaniny poreakcyjnej można łatwo otrzymać i-chawibetol. Jak również i i-eugenol sposobem opisanym w poprzednim ustępie. Powstaje przytem znowu nie wydzielający żadnych kryształów olej (stanowiący na wagę 20% materiału wyjściowego), który można opisanym sposobem korzystnie razem z nowym ładunkiem przerobić znowu na dwa izomerony. Nie jest konieczne przytem stosowanie samego oleju jako produktu wyjściowego, a nawet jeśli np. metylowanie wykonywa się zapomocą siarczanu dwumetylowego, można jako produkt wyjściowy użyć przesącz po oddzieleniu i-eugenolanu sodowego.

Przykład IV. Po oddzieleniu i-chawibetolu oraz i-eugenolu ze 100 g mieszaniny, zawierającej oba izomerony, sposobem według przykładu III otrzymuje się przesącz, zawierający około 20 g materiału wyjściowego. Do tego przesączu wkrapla się, mieszając, 16 g siarczanu dwumetylowego. Temperatura podnosi się przytem do 35°C, wytwór reakcji osiada w postaci oleju na warstwie wodnej; po przedestylowaniu oddzielonego i przemytego produktu otrzymuje się słabo żółtawo zabarwiony olej, wrzący przy 142—146° przy 13 mm ciśnienia. Wydajność jest prawie ilościowa.

90 g alkaliów, 90 g alkoholu i 90 g eteru dwumetylowego ogrzewa się przez 20 godzin do 140°C w autoklawie mieszalnym. Następnie oddestylowuje się alkohol, pozostałość zadaje się wodą i wodny roztwór przemywa się eterem w celu oddzielenia resztek nie rozszczepionego eteru dwumetylowego. Roztwór ostrożnie się zakwasza i wydzielony olej oddziela się zapomocą eteru. Po oddestylowaniu eteru pozostałość, destylowana w próżni, przechodzi przy 145—152°C przy 13 mm ciśnienia. Wydajność około 80 g. Z destylatu po ostygnięciu krystalizuje i-chawibetol. Trzyma się go przez pewien czas w temperaturze 0°C, a następnie odsącza i-chawibetol

(około 25 g). Do przesączu dodaje się 15% ługu sodowego i po staniu przez pewien czas odsącza się wykrystalizowany i eugenolan sodowy. Przez zawieszenie go w wodzie i zakwaszenie otrzymuje się wolny i-eugenol (około 40 g). Resztę produktu rozszczepienia, pozostałą w ługu pokryształicznym soli sodowej, wytrąca się przez zakwaszenie i zpowrotem włącza do procesu.

Chcąc z safrolu otrzymać wyłącznie i-chawibetol, względnie i-wanilinę, przesącz otrzymamy po wymrożeniu i-chawibetolu z mieszaniny, zawierającej obok jego resztek jeszcze i eugenol, przerabia się wyżej podanym sposobem, a mianowicie przeprowadza się go w eter dwumetylowy i ten ostatni rozkłada się znowu na mieszaninę i-chawibetolu oraz i-eugenolu, przeznaczoną do dalszej wyżej opisanej przeróbki.

Otrzymane powyższym sposobem eteru jednometylowe propenylopyrokatechiny, utleniane znanymi sposobami np. zapomocą ozonu, dają wanilinę, względnie i-wanilinę.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania waniliny oraz i-waniliny, znamienny tem, że na safról albo i-safról działa się w wyższej temperaturze ługiem alkoholowym albo alkoholowym roztworem alkoholu alkaliów, a produkt reakcji traktuje się środkami metylującymi, poczem otrzymaną mieszaninę eterów alkoksymetylowych ogrzewa się z kwasami, następnie znanymi sposobami utlenienia na aldehydy i ostatecznie rozdziela się je również znanym sposobem.

2. Rozwinięcie sposobu według zastrz. 1, znamiennie tem, że w celu wyłącznego otrzymywania i-eugenolu, względnie waniliny, mieszaninę eterów jednometylowych propenylopyrokatechiny, otrzymaną według zastrz. 1, rozdziela się przez wymrożenie na i-chawibetol oraz surowy i-eugenol, z którego przez acydylowanie i zmydlenie otrzymuje się i-eugenol, natomiast

i-chawibetol przez traktowanie środkami metylującymi przeprowadza się w propenylo-
weratrol, przyczem ten ostatni rozszczepia się alkalkami przy podwyższonej temperaturze i otrzymaną mieszaninę poddaje ponownej przeróbce.

3. Rozwinięcie sposobu według zastrz. 1 i 2, znamienne tem, że w celu wyłącznie otrzymywania i-chawibetolu względnie i-waniliny z mieszaniny, wytworzonej według zastrz. 1, łącznie z otrzymaną przez wymrożenie ilością i-chawibetolu, zamiast tego ostatniego surowy i-eugenol przetwarza się według zastrz. 2 poprzez propenylo-
weratrol na mieszaninę i-chawibetolu oraz i-eugenolu, którą się poddaje ponownej przeróbce.

4. Rozwinięcie sposobu według zastrz. 1, znamienne tem, że z mieszaniny eterów jednometylowych propenylopyrokatechiny, wytworzonej według zastrz. 1, usuwa się główną ilość i-chawibetolu przez wymrożenie, poczem zawarte w przesączu etery jednometylowe propenylo-pyrokatechiny przeprowadza się w sole alkalków i w ten spo-

sób usuwa się trudniej rozpuszczalną sól i-eugenolu, dającego się z niej wydzielić za pomocą kwasów.

5. Rozwinięcie sposobu według zastrz. 1 i 4, znamienne tem, że mieszaninę, pozostałą po oddzieleniu i-eugenolanu sodowego według zastrz. 4, metyluje się zwykłym sposobem, poczem z produktu, otrzymanego przez ogrzanie zmetylowanej mieszaniny z ługiem alkoholowym oraz zakwaszenie, oddziela się według zastrz. 4 i-chawibetol oraz i-eugenol oraz mieszaninę, która się poddaje ponownej przeróbce.

6. Odmiana wykonania sposobu według zastrz. 5, znamienne tem, że przy metylowaniu w środowisku wodnistem, jako materiał wyjściowy, stosuje się roztwór soli sodowych, otrzymany bezpośrednio po oddzieleniu i-eugenolanu sodowego.

J. D. R i e d e l
A k t i e n g e s e l l s c h a f t.
Zastępca: I. Myszczyński,
rzecznik patentowy.