

LA VANILLINA I LA SEVA PREPARACIÓ SINTETICA

A. M. S.

LA vanillina es troba en el fruit de la vainilla, planta de la família de les orquídies, (*Epidendrum vanilla*, *Vanilla plantifolia*, *Vanilla lutescens*... etc.), originàries de Mèxic on creixen espontàniament. No és sols la vainilla la planta que conté vanillina, ja que aquest mateix producte ha estat trobat en la remolatxa per SCHEIBLER, i per JANNISCH i RUMP en el benjuí de Siam. VON LIPMANN ha assolit extreure vanillina de l'orquídia *Nigritella suaveolens*, i assenyalà la seva presència en la *Scorzonera hispanica* i en alguns sucres.

El primer que la descrigué fou HERNÁNDEZ amb el nom *Thlixachill*; altres autors l'anomenaren *Aracus aromaticus* i després *Benjanelles*, fins que els espanyols, que l'introduïren en el mercat europeu després de la conquesta de Mèxic, li donaren el nom que avui porta. Actualment el seu cultiu es troba molt extès; les vainilles comercials més preuades són les del Brasil, Antilles, Java, Ceylan i Mèxic. En 1817 es començà a conrear a la illa de la Reunió, d'on passà a la de Maurici, obtenint-se una qualitat que no desmereix pas de la de Mèxic.

TIEMANN, mitjançant l'extracció per l'èter i la combinació bisulfítica, ha determinat les quantitats de vanillina que contenen les diferents vainilles naturals. Els resultats són els següents: la de Mèxic, tot i essent la més apreciada, és la que en conté menys, 1'69 %; la de Reunió, 1'91 - 2'48 %; la de Java, 2'75 %, etc. Com es veu, els límits oscil·len entre 1'5 i 2'75 %.

* * *

Ja en els primers temps, es va notar que les parets interiors de les caixes metàl·liques dintre de les quals s'enviava la vainilla, eren recobertes d'uns cristalls blancs (anomenats gebre de vainilla), la naturalesa i composició dels quals fou motiu de molts estudis i de no pocs errors.

Mentre BUCHOLZ i VOGEL creïen que els cristalls esmentats eren d'àcid benzoic o cinàmic, a WITTSTEIN li semblà reconèixer la comarina, i VEE, que investigà els punts de fusió, declarà que es tractava d'un cos de funció àcid. Més tard, el químic GOBLEY li assignà la fórmula $C_{20}H_6O_4$, mentre

que l'alemany STOLKEBY indicà com a més probable la $C_{34}H_{22}O_{20}$ a l'ensens que l'anomenava àcid vanílic.

Com es veu, la divergència de parers feia que la qüestió continués tant o més intrincada que abans, fins que, últimament, CARLES trobà la fórmula exacta, $C_8H_8O_3$, estudiant alguns dels seus derivats; es deu, però, als treballs de TIEMANN i HAARMANN el coneixement de la seva constitució o sigui l'estructura molecular.

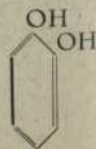
De l'acció de la potassa sobre la vanillina en resulta l'àcid protocatèquic, $C_7H_6O_2$, el qual per destil·lació seca en presència de calç, dóna la pirocatequina, $C_6H_6O_2$; d'aquests fets es dedueix clarament que la vanillina conté un nucli bencènic.

La reducció del licor de Fheling i del nitrat de plata amoniàcal per la vanillina, la fàcil formació de la combinació bisulfítica, d'una semicarbazona, una fenilhidrazona, una oxima, totes ben cristallitzades, revelen una funció aldehyd.

També té una funció fenol, car amb el Cl_3Fe dóna una coloració verda i, a més, fenats solubles en aigua. Sabent que la fórmula condensada és $C_8H_8O_3$, i tenint una funció fenol i una altra aldehyd, no pot existir en aquesta molècula cap funció àcid, per tal com això requeriria, almenys, quatre oxigens. L'oxigen que queda ha de formar un OH fenòlic.

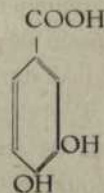
Si fem actuar sobre la vanillina l'àcid clorhídric concentrat, hi ha desaparició d'un CH_3 en forma de clorur de metil CH_3Cl ; el cos resultant és l'aldehyd protocatèquic. Aquesta reacció demostra que un dels grups fenòlics té un hidrogen substituït per CH_3 i l'altre lliure, essent aquest darrer el que dóna amb la potassa i la sosa els fenats solubles. El no admetre més que un sol grup acetil per l'anhídrid acètic i un sol bencil pel clorur de bencil, ve a confirmar el dit anteriorment,

Hem vist que la vanillina pot donar la pirocatequina,

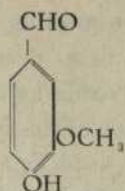


i sabem que aquesta té els OH fenòlics en posició *orto*, l'un respecte l'altre; així, doncs, també els hi tindrà la vanillina, i atès que aquesta també

dóna l'àcid protocatèquic



és evident que la constitució serà la següent:



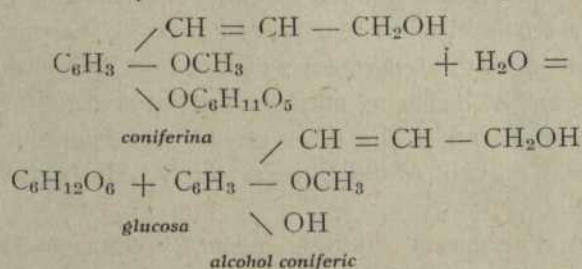
* * *

Abans de passar a les síntesis de la vanillina, donarem una sucinta explicació de la seva extracció de la vainilla; aquesta operació es redueix a tractar per èter, en quantitats cada vegada més petites, el fruit de la planta; totes les solucions etèrees són reunides i després destil·lades fins a un volum aproximat de 200 cc, els quals es barregen amb una solució de bisulfít sòdic, amb el que formen la combinació bisulfítica fàcilment descomposable per l'àcid sulfúric diluït. Queda la vanillina que redissolta en èter i destil·lat aquest a temperatura suau, cristallitza ¹.

No és pas llunyà el dia en què la indústria natural del cultiu de la vainilla es veurà suplantada per les preparacions sintètiques, que ja actualment són moltes; els perfums naturals seguiran el mateix camí, el de l'oblit, que seguiren les plantacions que ens proporcionaven el blau de tina i l'alitzarina, i el mateix que seguiran els *Hevees* i *Castilloes* el dia que l'isoprèn, matèria primera per a l'obtenció del cautxú, pugui fabricar-se a baix preu.

SÍNTESIS DE LA VANILLINA

Amb la Coniferina ². - Aquest glucòsid, com a tal, és desdoblable pels àcids diluïts i també per un ferment, l'emulsina, segons la reacció:



Aquesta operació es fa de la manera indicada per TIEMANN, com segueix: s'escalfa durant 6 o 8 dies i a una temperatura de 30-36°, una barreja formada per una part de coniferina, 100 d'aigua i 0'4 d'emulsina.

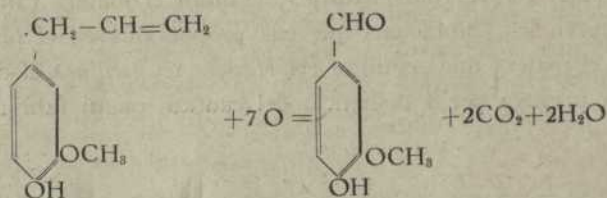
¹ Aquest mètode, portat amb la pulcritud que requereix l'anàlisi, pot servir per al dosatge de la vanillina.

² Es troba en algunes coníferes, com la *Jarix europea*, *Abies excelsa*, *Pinus strobus*, existents en els boscos de l'Alemanya del Nord.

Quan tota la coniferina ha estat desdoblada, es tracta repetides vegades per èter i després es destilla quedant un residu blanc que és l'alcohol coniferic. Aquest s'oxida amb àcid sulfúric i bicromat potàssic. Els rendiments en aquest cas són febles a causa de la resinificació de l'alcohol per l'àcid.

HAARMANN sosté l'opinió de què el resultat és molt millor oxidant directament la coniferina. Es tira poc a poc i amb precaució una solució de 10 parts de coniferina en aigua calenta, dins la barreja, mitjanament calenta, de 80 d'aigua, 10 de bicromat potàssic ³ i 15 d'àcid sulfúric. Això fet, es porta a l'ebullició unes tres hores. Una vegada freda la massa, s'afegeix èter el qual s'empara de la vanillina, es concentra i es forma la combinació bisulfítica, soluble en l'aigua. Així es separa i últimament es descomposa per àcid sulfúric. La vanillina és purificada per successives cristallitzacions.

Amb l'eugenol.—En 1876 LAIRE anuncià la síntesi de la vanillina partint de l'eugenol; quasi al mateix temps TIEMANN, a Anglaterra, treia una patent de la dita preparació. Els químics esmentats oxidaven l'eugenol ⁴, amb el permanganat; com que l'oxidació d'una cadena lluny de l'enllaç doble és difícil, els rendiments eren excessivament minsos.



La ruptura esdevé fàcil amb l'isoeugenol. Industrialment s'isomeritza l'eugenol i l'oxidació es porta a terme sobre el producte resultant. Aquesta operació no és costosa, car es redueix a escalfar l'eugenol amb potassa càustica sòlida o en el seu lloc l'amilat de sodi (HASSAMANN). Es fan bullir, durant unes 24 hores, 28 gr d'eugenol i 23 gr de sodi que s'han dissolt en 230 gr d'alcohol amilic. S'elimina mitjançant el vapor d'aigua l'excés d'alcohol. Es deixa refredar i es tira sobre glaç; l'isoeugenol, que es troba a l'estat d'isoeugenat de sodi, és descomposat per SO_4H_2 i destil·lat fraccionadament.

L'oxidació de l'isoeugenol requereix algunes precaucions, per tal com no es pot portar l'acció oxidant més enllà de la formació de l'aldehid i, cosa important, és necessari sostreure a la influència del reactiu emprat, el OH; per a això, segons un mot francès, se'l *bloca*, mitjançant l'anhidrid

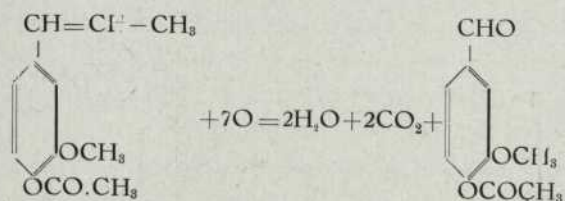
³ Si s'empra com oxidant el MnO_4K , operi's a baixa temperatura.

⁴ Obtingut tractant l'essència de girofla, que pot contenir fins 90-92 % d'eugenol, amb NaOH ; es forma la sal sòdica que es descomposada per SO_4H_2 i queda l'eugenol en solució. S'extreu mitjançant l'èter el qual és destil·lat.

acètic o bé el clorur d'acetil, escalfant-lo dues hores amb refrigerant ascendent.

L'isoeugenolacètic obtingut es presta a l'oxidació, la qual pot fer-se amb els raigs ultravioleta, amb permanganat potàssic, bicromat potàssic més àcid sulfúric, peròxids alcalins, etc.

Si es fa ús del permanganat, es deixa caure aquest gota a gota per un embut de bromi, dins la solució composta d'una part d'acetilisoeugenol i deu de H₂O:



Després cal solament saponificar per KOH; la vanillina resta.
Una forma més original que les esmentades per a l'oxidació de l'isoeu-

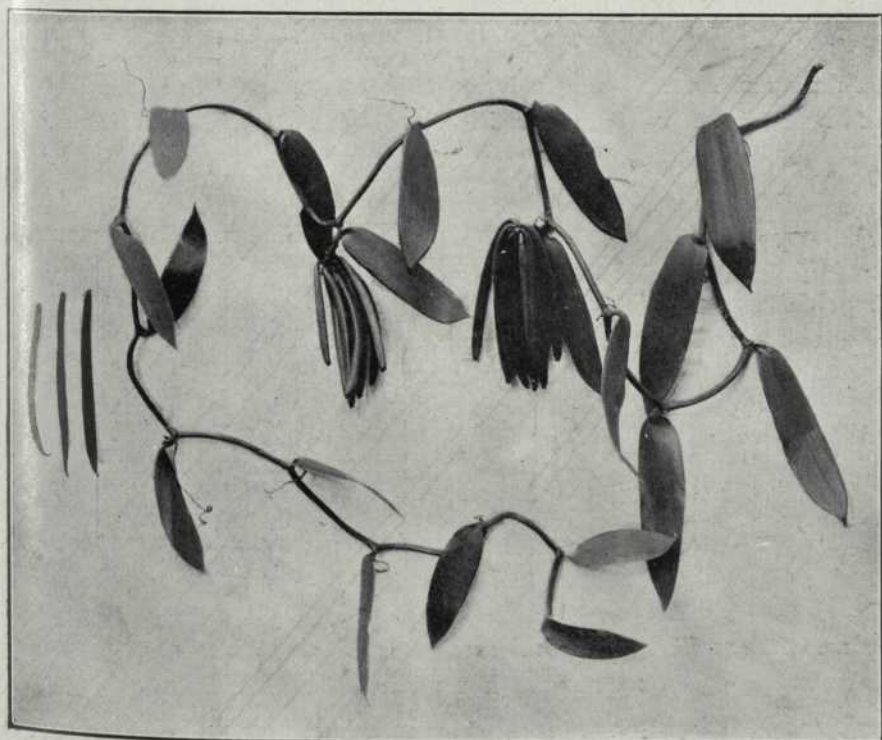


Fig. 1
La Vainilla

genol és la que indica OTTO, fruit dels seus estudis referents a l'ozon que li serviren per preparar la seva tesi a la Facultat de París. Aquesta operació, per cert no gens complicada, es pot fer en el laboratori de la manera que anem a descriure: Sobre mil parts d'àcid acètic es dissolen 100 d'isoeugenol i una vegada ben barrejats es fa passar un corrent d'aire ozonitzat. Tot i que l'O₃ actua ja en fred, és convenient treballar a bany maria; una vegada acabada l'oxidació es destilla l'excés d'àcid acètic, es tracta per èter i darrerament es forma la combinació bisulfítica

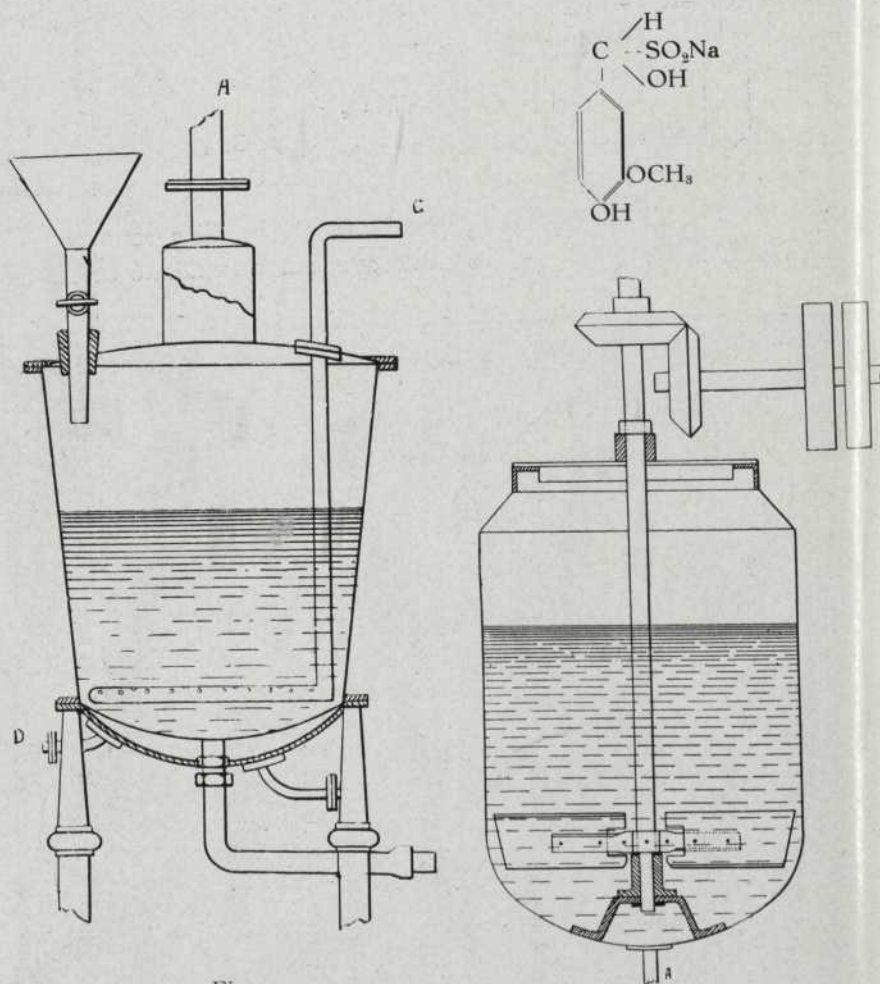


Fig. 2
Aparell per al tractament de l'isoeugenol per l'ozon
C, arribada de l'aire ozonitzat; A un refrigerant ascendent; D, entrada de vapor per escalfar. Aquest aparell va dispostat molt sovint en sèrie per a l'aprofitament de l'ozon

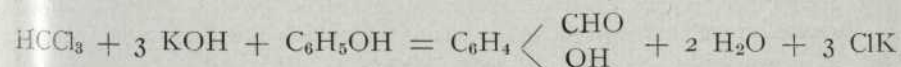
Fig. 3
Aparell amb remenador mecànic per descomposar l'isoeugenat de potassi per l'àcid sulfúric. Pel tub A surt l'isoeugenol

la qual es descomposada per SO_4H_2 diluït en el seu volum d'aigua; es separa una capa menys densa que no és altra cosa que la vanillina.

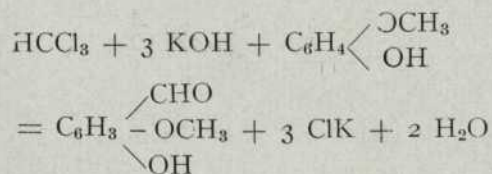
Aquest és el mètode que per la seva simplicitat (no és necessari *blocar* el OH com per als altres oxidants) és el més indicat per a l'obtenció industrial de la vanillina, ja que les operacions queden reduïdes a la més simple expressió: oxidació, formació, i descomposició de la combinació bisulfítica i cristallització. Actualment, a França hi han algunes fàbriques que treballen com descriu OTTO; és interessant de fer notar que el preu de la vanillina, que costava uns 700 francs el quilo, en aparèixer aquesta fabricació baixà en 1908 fins a 50-55 frs.

Del mateix autor són dues noves preparacions de la vanillina per electròlisi; l'una amb una solució alcalina d'isoeugenat de sodi, i l'altra per oxidació directa de l'eugenol o isoeugenol mitjançant l'electròlisi d'una solució aquosa lleugerament alcalina de sosa. Els rendiments, tot i essent bons, no són comparables als obtinguts per oxidació amb l'ozon.

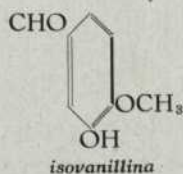
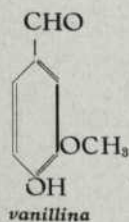
Obtenció amb el gaiacol.—L'acció del cloroform sobre una solució alcalina de fenol dona l'aldehid salicilic (REIMER):



Aquesta reacció, que es produeix amb el fenol ordinari, és extensible a tots els cossos de funció fenol i, naturalment, al gaiacol, el qual dona la vanillina (TIEMANN):

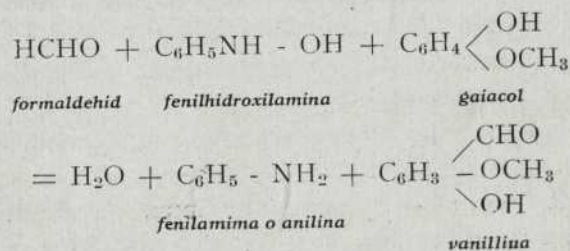


El grup CO es col·loca en posició *para* en relació al OH; però també es forma la varietat *orto* i resulta finalment que s'obté la vanillina junt amb l'isovanillina:



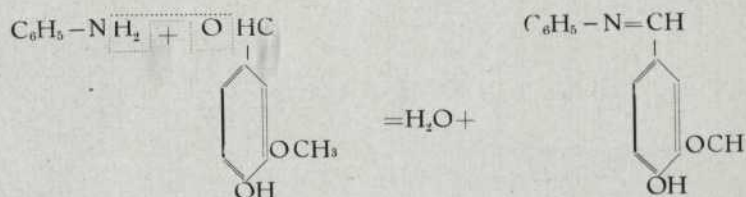
Si sobre aquest conjunt fem passar un corrent de vapor d'aigua, la isovanillina serà arrossegada, quedant inalterable la vanillina. Per evitar, en

lo possible, la formació de la isovanillina, es substitueix l'aigua per l'alcohol; en aquestes condicions, el $-\text{CHO}$ té preferències per a la posició *para*. El CO que forma el $-\text{CHO}$ en les reaccions anteriors, prové de l'acció del cloroform, CHCl_3 i de la potassa, els quals poden ésser substituïts per altres cossos com esdevé en el procediment GEIGY, en el qual es posen en presència el gaiacol, HCHO i $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}-\text{OH}$.

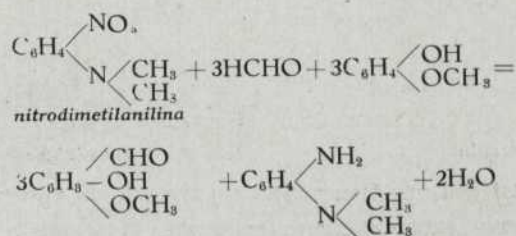


Pràcticament, la fenilhidroxilamina es prepara en el moment de la reacció reduint per l'hidrogen el nitrobenzè $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$. Industrialment, en el lloc d'aquella es posa una barreja d'àcid sulfúric, ferro i nitrobenzè.

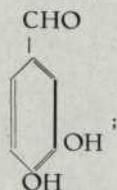
Aquest procediment té el gros inconvenient de què l'hidrogen pot reduir el nitrobenzè a anilina, la qual, amb la vanillina formada, donaria el compost de condensació,



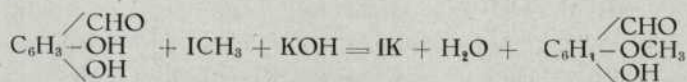
Un mètode que recorda els anteriors, i del qual en desconec els detalls, és l'actualment en ús a les fàbriques de la Societat *Usines du Rhone* i que consisteix en l'acció de la nitrodimetilanilina i el formaldehid sobre el gaiacol segons la reacció:



Recordem la fórmula de l'aldehid protocatèquic ⁵,

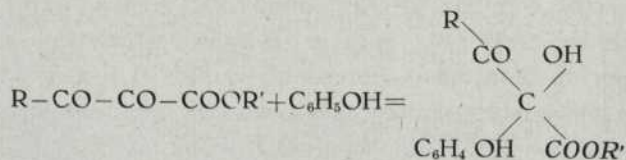


com veiem, si un dels hidrògens fenòlics el substituïm per un CH₃, obtindrem la vanillina. Aquest és el fonament del mètode ALEMANY, el qual es redueix a eterificar en calent una funció fenol amb iodur de metil en presència de potassa càustica;

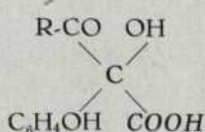


Teòricament, aquesta reacció no pot ésser més senzilla, però en la pràctica es complica per l'existència de dues funcions fenols que poden donar lloc a la formació de la isovanillina i metilvanillina a més de la vanillina. Per evitar aquest contratemps, que migra tant el rendiment, es pot posar la quantitat justa de CH₃I.

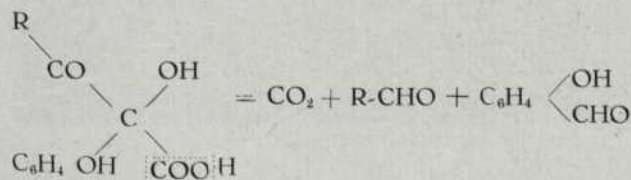
Els químics GUYOT i GRY demostraren que els fenols i amines aromàtiques es condensen amb el èters α- i β-cetònics, com per exemple:



El qual saponificat donarà

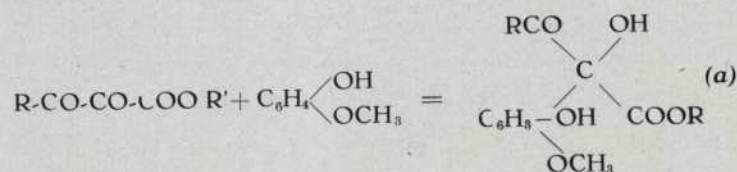


Si tractem aquest àcid per la piridina o bé per la paradimetiltoluidina es desdobla i queda,

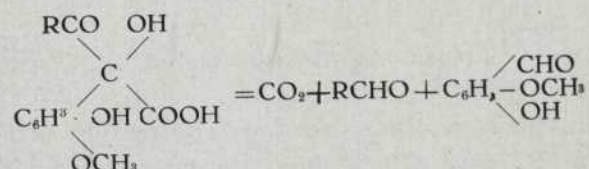


⁵ S'obté per l'acció del CHCl₃ i KOH sobre la pirocatequina.

Si en lloc d'emprar el fenol ordinari emprem el gaiacol, la reacció que es verificarà és



Saponifiquem el compost (a); després d'acidificar es porta a l'ebullició, i, aleshores, s'afegeix més o menys el mateix pes de p-dimetil-toluidina. La reacció és acabada quan deixa de desprendre's CO_2



A causa de no formar-se en aquestes reaccions productes secundaris, els rendiments d'aquest mètode són satisfactoris, ja que poden atènyer fins 75 % del teòric.

Podríem enumerar, si no fos allargar excessivament aquestes ratlles, moltes més preparacions sintètiques de la vanillina; però amb la somera explicació feta de les principals, creiem haver donat ja una idea de l'empenta amb què es treballa actualment en la química dels perfums, la qual ofereix a l'industrial productes de tanta vàlua com el que hem estudiat en el present article, un derivat seu el pipèronal, l'essència de roses i liles, el mentol i molts altres.

ENRIC REBÉS I CASTELLA

*Enginyer químic
i Diplomata I. Q. S.*

Seu d'Urgell, 24-12-26.