

# KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU

Klasa 12 (5)



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Izdan 1. Jula 1931.

## PATENTNI SPIS BR. 8077

Dr. Pauly Hermann, profesor i Feuerstein Kurt, Würzburg,  
Nemačka.

Postupak za dobijanje vanilina.

Prijava od 17. augusta 1929.

Važi od 1. augusta 1930.

Traženo pravo prvenstva od 27. septembra 1928. (Nemačka).

Pronalazak se odnosi na dobijanje vanilina iz inkrustovanih biljnih vlakana i proizvoda, koji iz njih vremenom postaju, kao treset, lignit, mrki ugalj, kao iz njih na veštački ili prirodni način nagrađenih lignina, ili tehničkih otpadaka u kojima su ovi rastvoreni.

Pokazalo se je, da se iz ovakvih materija blagom oksidacijom na umerenim temperaturama može dobiti vanilin u dovoljnom prinosu za tehničko dobivanje i dosta čist. Istina poznato je već oksidisanje ovakvih materija. Ali se pritom uvek dobijala oksalna kiselina zato što su se uvek upotrebila oksidaciona sredstva u višku ili se ostavilo da suviše energično dejstvuju. Naime višak oksidacionih sredstava razorava već nagrađeni vanili. Da bi se dobio vanilin potrebno je prema tome onoliko oksidacionog sredstva uzeti koliko odgovara količini vanilina, koji pri tom radu treba da se dobije, tako da se razoravanje vanilina izbegne.

Potrebna količina oksidacionog sredstva celishodno se za svaki slučaj empirijski određuje, jer se iz pojedinih materija ne mogu dobiti jednake količine vanilina.

Praktično se ovaj postupak tako izvodi, da se oksidaciono sredstvo u ograničenoj količini ostavi da blagodejstvuje. Jedno podesno oksidaciono sredstvo je rastvor hromne kiseline u glacionoju sirćetnoj ki-

selini. Ali se može upotrebiti permanganat, hromna kiselina, aktivni kiseonik, ozon i tome slično ili njihove smeše.

Dalje se neočekivano pokazalo, da ako se oksidovani material posle potpunog ekstrahovanja nagrađenog vanilina naknadno hidrolizuje na primer sa jakim kiselinama, ponovo se dobije vanilin i to ponekad u dvaput većim količinama od prvobitno dobivenih. Iz ovog izlazi do sada nepoznata činjenica, da se materija, koja daje vanilin verovatno u glukosidnoj vezi u zaštićenom stanju nalazi u inkrustovanim biljnim vlaknima. Prema tome važno je izbeći hidrolizu za vreme oksidovanja da bi se glukosidna veza a time i zaštita vanilina, koji se gradi, što duže održala.

Postupak je podesan za inkrustovana biljna vlakna svake vrste, na primer za maovinu, trave, slamu, esparto, lan, kudelju, jutu, ramiju, razne vrste drva kao i za proizvode njihovog ugljenisanja kao što je treset, lignit, mrki ugalj, za na prirodni ili veštački način izolovane lignine iz tehničkih rastvora otpadaka, koji sadrže lignina, fenol-lignina, lignin, koji sadrži vode posle iskuvavanja slame, rastvori, koji preostaju pri fabricaciji celuloze posle oslobađanja vlakana od smole i inkrustovane supstance, kao lignosulfokiseline i tome slično.

Primeri izvođenja.

1.100 kgr strugotina (drvenih) nakvasiti sa 40 kg glacijalne sirćetne kiseline u ovu smešu sprovesti 3% ozona sve dok se drvo skoro potpuno ne obezboji. Zatim se u smešu dodaje 1.2 kg, sumporne kiseline i 5 sati hidrolizuje, odvojiti drvo od rastvora i od ovog 350 kgr odstilovati. Ostatak razblažiti sa 300 l vode a nagrađeni vanilin na poznat način ekstrahovati i dalje preraditi. Prosečno se dobije 2 kg vaniline.

Ne prekine li se odvođenje ozona blagovremeno nego se sprovodi dalje do potpunog obezbojavanja drveta, postaje sve u većim količinama oksalna kiselina na štetu vanilina.

2. 100 kgr sprasšenog suvog iresela oksidovali 15 časova na temperaturi od 40° sa 30 kg hromne kiseline rastvorenih u 700 kg glacijalne sirćetne kiseline. Od vlakana oslobođena tečnost ukuva se u vakumu, da na malu zepreminu sa rastvorom kuhinske soli, razblaži do prvobitne zapremine i ekstrahuje etrom. Od etarskog ekstrakta dobiva sa 0.9 kg sirovog vanilina.

Oksidovana vlakna se izlože jedno 8—10

časova hidrolizi i ponovo ekstrahuje. Iz ovog ekstrakta dobivaju je daljih 1.2 kg vanilina, tako da iz destilovanog rastvarača ponovo dobivenog vanilina, celokupan prinos iznosi 2.5 kg.

3. Smeši lignosulfo kiseline sa 450 l voda i 8 kg sulfanilne kiseline dodaje se mešajući pri hlađenju rastvor od 15 kg hromne kiseline a 50 l vode. Nekoliko sati meša a zatim zagreje do 50°. Nato se doda 10 kg sumporne kiseline i 6 časova hidrolizuje. Kada se tečnost ohladi ekstrahuje se benzolom na uobičajan način. Prinos 1.7 kg. vanilina.

### Patentni zahtevi:

1. Postupak za dobijanje vanilina, naznačen time, što se inkrustovana biljna vlakna ili proizvodi, koji su iz njih prirodnim putem ili veštački način dobiveni, kao lignini, ili rastvori koji ove sadrže kao tehnički otpatci lignina, blago oksiduju odnosno što se izbegne štetan višak oksidacionih sredstava.

2. Postupak po patentnom zahtevu 1, naznačen time, što se posle oksidovanja hidrolizuje.

Primeri izvođenja.

1.100 kgr strugotina (drvenih) nakvasiti sa 40 kg glacijalne sirćetne kiseline u ovu smešu sprovesti 3% ozona sve dok se drvo skoro potpuno ne obezboji. Zatim se u smešu dodaje 1.2 kg, sumporne kiseline i 5 sati hidrolizuje, odvojiti drvo od rastvora i od ovog 350 kgr odstilovati. Ostatak razblažiti sa 300 l vode a nagrađeni vanilin na poznat način ekstrahovati i dalje preraditi. Prosečno se dobije 2 kg vaniline.

Ne prekine li se odvođenje ozona blagovremeno nego se sprovodi dalje do potpunog obezbojavanja drveta, postaje sve u većim količinama oksalna kiselina na štetu vanilina.

2. 100 kgr sprasšenog suvog iresela oksidovali 15 časova na temperaturi od 40° sa 30 kg hromne kiseline rastvorenih u 700 kg glacijalne sirćetne kiseline. Od vlakana oslobođena tečnost ukuva se u vakumu, da na malu zepreminu sa rastvorom kuhinske soli, razblaži do prvobitne zapremine i ekstrahuje etrom. Od etarskog ekstrakta dobiva sa 0.9 kg sirovog vanilina.

Oksidovana vlakna se izlože jedno 8—10 časova hidrolizi i ponovo ekstrahuje. Iz ovog ekstrakta dobivaju je daljih 1.2 kg vanilina, tako da iz destilovanog rastvarača ponovo dobivenog vanilina, celokupan prinos iznosi 2.5 kg.

3. Smeši lignosulfo kiseline sa 450 l voda i 8 kg sulfanilne kiseline dodaje se mešajući pri hlađenju rastvor od 15 kg hromne kiseline a 50 l vode. Nekoliko sati meša a zatim zagreje do 50°. Nato se doda 10 kg sumporne kiseline i 6 časova hidrolizuje. Kada se tečnost ohladi ekstrahuje se benzolom na uobičajan način. Prinos 1.7 kg. vanilina.