



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 27.09.72 (P. 157941)

Pierwszeństwo: 15.03.72 Wielka Brytania

Zgłoszenie ogłoszono: 01.06.73

Opis patentowy opublikowano: 15.04.1978

MKP C12c 3/00
C12c 9/02

Int. Cl.² C12C 3/00
C12C 9/02

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Nadaje bezpłatnie odcisk

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Bush Boake Allen Limited, Londyn (Wielka
Brytania)

Sposób izomeryzacji α -kwasów zawartych w ekstrakcie chmielowym

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób izomeryzacji α -kwasów zawartych w ekstrakcie chmielowym.

W znanych procesach, podczas warzenia piwa gotuje się chmiel razem z nie przefermentowanym piwem, to jest brzeczka, w celu wyekstrahowania pewnych trudno rozpuszczalnych, miękkich żywic, znanych pod nazwą α -kwasów czyli humulonów. W wrzącej brzeczce α -kwasu ulegają częściowej przemianie w izo- α -kwasu czyli izohumulony, które są łatwiej rozpuszczalne niż humulony i stanowią główny czynnik nadający piwu żądany smak gorzkawy, to jest goryczkę.

Proces izomeryzacji α -kwasów pod wpływem wrzącej brzeczki zachodzi jednak ze stosunkowo małą wydajnością, co powoduje niedostateczne wykorzystanie kosztownego chmielu. W celu uniknięcia tych niedogodności proponowano prowadzenie ekstrakcji α -kwasów z chmielu za pomocą organicznych rozpuszczalników i otrzymany ekstrakt ogrzewać z wodnym roztworem alkaliu, w celu spowodowania izomeryzacji α -kwasów, a następnie dodawać izomeryzowany ekstrakt do brzeczki lub fermentowanego piwa.

Jednakże metoda ta ma również szereg wad, a mianowicie stosowane rozpuszczalniki ekstrahują wiele składników chmielu niepożądanych w procesie warzenia piwa, proces izomeryzacji w obecności alkaliu jest powolny i nie przebiega ilościowo. Z drugiej zaś strony, w przypadku przedłużania procesu izomeryzacji alkalicznej jakość izo- α -kwasów

2

ulega pogorszeniu, to też trzeba na korzyść jakości rezygnować z przedłużania tego procesu, a tym samym i z ilościowej izomeryzacji α -kwasów.

Dodatkową wadą tego znanego procesu jest to, że otrzymany tym sposobem ekstrakt chmielowy zawiera różne nierozpuszczalne lub trudno rozpuszczalne żywice, w tym również β -kwasu, zwane lupulonami, które utrudniają dyspergowanie lub rozpuszczanie ekstraktu w piwie. Z tego też powodu, α -kwasu powinny być oddzielone od tych żywic, korzystnie przed procesem izomeryzacji. Problem ten jest jednak trudny do rozwiązania ze względu na ścisłą współzależność kwasowości i rozpuszczalności pożądanego i niepożądanego żywicy.

Z opisu patentowego nr 58 304 znany jest sposób, polegający na stosowaniu nie mieszających się z wodą organicznych rozpuszczalników do oddzielenia α -kwasów od innych składników ekstraktu chmielowego. W opisie tym proponuje się również stosowanie pewnych zasad, takich jak tlenek wapnia lub tlenek magnezu, do strącania α -kwasów przed lub po procesie izomeryzacji, w celu ich późniejszego stężenia. Jednakże i w tym procesie, tak jak i w innych znanych procesach, izomeryzację α -kwasów prowadzi się w wodnym środowisku alkalicznym. Na przykład, jeżeli wytrąca się sól wapniową lub magnezową α -kwasów, to przed izomeryzacją rozpuszcza się ją w metanolu i usuwa wapń lub magnez i następnie prowadzi izomeryzację w wodnym środowisku alkalicznym. Jeżeli

zaś stosuje się nie mieszający się z wodą rozpuszczalnik, wówczas z wyciągu ekstrahuje się α -kwas silnie alkalicznym roztworem wodnym lub odparowuje z wyciągu rozpuszczalnik i pozostałość traktuje wodnym roztworem alkali, prowadząc proces izomeryzacji.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że proces izomeryzacji α -kwasów może być korzystnie prowadzony w rozpuszczalniku nie mieszającym się z wodą, przy czym przemiana α -kwasów w izo- α -kwasy zachodzi znacznie szybciej i z większą wydajnością niż w procesach znanych i praktycznie bez przemiany α -kwasów w nieużyteczne produkty.

Cechą sposobu według wynalazku jest to, że zawierający α -kwas ekstrakt chmielu w organicznym rozpuszczalniku nie mieszającym się z wodą, miesza się w stosunku stechiometrycznym z zasadą, taką jak tlenek, wodorotlenek lub węglan metalu ziem alkalicznych albo cynku i otrzymaną mieszaninę, zawierającą sól α -kwasów z użytym metalem ogrzewa się aż do wytworzenia roztworu soli izo- α -kwasów z tym metalem, po czym sól tę ewentualnie przeprowadza się w wolne kwasy i wyosobnia je.

Proces według wynalazku można prowadzić w wielu rozpuszczalnikach i przy użyciu różnych zasad, ale prędkość reakcji zależy od rodzaju użytego rozpuszczalnika i rodzaju wybranej zasady. Ze względów gospodarczych korzystnie stosuje się mieszaninę zapewniającą szybki przebieg reakcji bez niepożądanych reakcji ubocznych lub występowania zjawisk rozkładu. Jako rozpuszczalniki korzystnie stosuje się toluen, benzen, ksylen lub węglowodory parafinowe, ale reakcja może zachodzić również przy użyciu innych nie mieszających się z wodą rozpuszczalników, estrów, takich jak octan etylu, ketonów, takich jak keton metylo-izobutyłowy, chlorowcowanych węglowodorów, takich jak CH_2Cl_2 , CHCl_3 , $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ albo $\text{CCl}_2=\text{CHCl}$ oraz eterów, takich jak eter dwuetylowy.

Możliwe jest również prowadzenie reakcji sposobem według wynalazku w obecności rozpuszczalnika mieszającego się z wodą, na przykład glikolu etylenowego, butanolu, acetonu i glikolu propylenowego. Istnieje również możliwość prowadzenia reakcji w rozpuszczalnikach zasadowych, takich jak pirydyna. Wprawdzie można stosować jako środowisko reakcji również metanol i etanol, ale rozpuszczalniki te są znacznie mniej korzystne, gdyż wówczas jest znacznie trudniej kontrolować przebieg reakcji i zapobiegać uszkodzeniom produktu w tych rozpuszczalnikach.

Przeprowadzone badania wykazały jednak, że szczególnie korzystnym rozpuszczalnikiem do przeprowadzenia procesu według wynalazku jest mieszanina rozpuszczalnika węglowodorowego i niższego alkoholu. Stosować można np. mieszaninę toluenu, benzenu, ksylenu, nafty, izooktanu, cykloheksanu lub heksanu z metanolem, etanolem lub izopropanolem. Korzystnie stosuje się taką mieszaninę, która zawiera przynajmniej 30% a najkorzystniej 60—40% wagowych węglowodoru, na przykład 50%. Jako węglowodór korzystnie stosuje się toluen lub naftę o temperaturze wrzenia 110—

120°, zaś jako alkohol korzystnie stosuje się przede wszystkim metanol lub etanol.

Jako zasadę w procesie prowadzonym sposobem według wynalazku stosuje się dowolną zasadę o mocy wystarczającej dla utworzenia rozpuszczalnej soli α -kwasów. Stosuje się np. tlenki, wodorotlenki lub węglany baru, strontu, litu, sodu, potasu, cynku lub glinu, a także mocne zasady organiczne. Reakcja zachodzi powoli również w słabo rozpuszczającej α -kwasu pirydynie.

Prędkość reakcji zależy w pewnych przypadkach od obecności wody. Na przykład, podczas gdy wodorotlenek wapnia reaguje z toluenowym roztworem ekstraktu chmielu bez dodatku wody, to wodorotlenek magnezu w takich samych warunkach reaguje bardzo powoli, o ile nie doda się śladowych ilości wody. W innych przypadkach dodatek wody może wywierać niepożądane skutki.

Zgodnie z wynalazkiem reakcję izomeryzacji można prowadzić przy użyciu czystych lub częściowo oczyszczonych, naturalnych lub syntetycznych α -kwasów, lecz szczególnie zaletę sposobu według wynalazku stanowi możliwość stosowania nieoczyszczonego ekstraktu chmielu w rozpuszczalniku, zawierającego wszystkie lub prawie wszystkie składniki wyekstrahowane z chmielu rozpuszczalnikami organicznymi.

W przypadku prowadzenia reakcji w obecności niepolarnych rozpuszczalników izo- α -kwasu ulegają w przeważającej mierze wytrąceniu w postaci soli, które można ponownie rozpuszczać w rozpuszczalniku, takim jak etanol lub metanol, z usunięciem jonu metalu przez dodatek odpowiednio mocnego kwasu, np. kwasu solnego. W innych przypadkach sole pozostają w roztworze, a jon metalu usuwa się wprost przez dodanie odpowiednio mocnego kwasu. Otrzymane tą drogą izo- α -kwasu lub ich sole można oddzielić od większości innych nierozpuszczalnych w wodzie żywic i kwasów tłuszczowych łatwiej niż oryginalne α -kwasu, dzięki ich wyższej kwasowości i różnej rozpuszczalności. Zielony lub suszony chmiel rozdrabnia i ekstrahuje się korzystnie zwykłym sposobem za pomocą organicznych rozpuszczalników.

Jako rozpuszczalnik stosuje się dowolny ciekły węglowodór, chlorowcowany węglowodór, alkohol, keton lub inny rozpuszczalnik odpowiedni dla α -kwasów, na przykład naftę, benzen, dwuchlorometan, metanol lub aceton. Z rozpuszczalnika odzyskuje się ekstrakt np. przez odparowanie, a następnie przed izomeryzacją rozpuszcza się ekstrakt w odpowiednim rozpuszczalniku. Korzystnie proces izomeryzacji prowadzi się z zastosowaniem roztworu nieoczyszczonego ekstraktu w pierwotnym rozpuszczalniku ekstrakcyjnym. Jako nie mieszający się z wodą rozpuszczalnik korzystnie stosuje się węglowodór, np. eter naftowy, benzen, toluen lub ksylen. Roztwór ekstraktu można zatężyć przez odparowanie do stężenia 1—20% wagowych α -kwasów.

Jako zasady korzystnie stosuje się zasadowy związek wapnia lub magnezu, na przykład tlenek lub wodorotlenek. W przypadku użycia wodorotlenku wapnia proces zachodzi zarówno w środowisku uwodnionym, jak i bezwodnym, lecz w przy-

padku zastosowania wodorotlenku lub tlenku magnezu, albo tlenku wapnia, pożądana jest obecność pewnej ilości wody, biorącej udział w reakcji. Bar, stront, glin i inne metale o zbliżonym charakterze chemicznym są do pewnego stopnia czynne w reakcjach prowadzonych sposobem według wynalazku, lecz mniej korzystne na skutek toksyczności, ceny, lub mniejszej efektywności działania. Można stosować wodorotlenki lub węglany metali alkalicznych, np. litu, sodu lub potasu, ale działanie ich jest zazwyczaj mniej korzystne niż innych słabszych środków zasadowych.

Korzystnie stosuje się stechiometryczne ilości zasady w przeliczeniu na zawartość α -kwasów. W przypadku stosowania ilości niższych od stechiometrycznych nie jest możliwe osiągnięcie ilościowej izomeryzacji α -kwasów, a otrzymuje się tylko ilość α -kwasów odpowiadającą stechiometrycznie użytej ilości zasady. Z drugiej zaś strony stosowanie nadmiaru zasady nie jest niekorzystne dla przebiegu reakcji lub jakości produktu, lecz nie jest pożądane ze względów handlowych i praktycznych.

Proces izomeryzacji przebiega po dodaniu zasady do roztworu zawierającego α -kwasu bardzo powoli w temperaturze pokojowej, lecz prędkość reakcji wzrasta ze wzrostem temperatury. Dla osiągnięcia w zasadzie ilościowej izomeryzacji korzystnie podgrzewa się mieszaninę do temperatury wrzenia i nadal kontynuuje podgrzewanie aż do zakończenia reakcji. Czas ogrzewania nie stanowi parametru krytycznego, jeżeli proces prowadzony jest w rozpuszczalnikach wykazanych jako korzystne, przy czym można poprzestać na krótszym ogrzewaniu jeżeli dopuszczalne są niższe stopnie konwersji. Dłuższe ogrzewanie nie jest wprawdzie korzystne ze względów ekonomicznych ale jest dopuszczalne, dzięki małemu niebezpieczeństwu rozkładu soli izo- α -kwasów.

Po przeprowadzeniu procesu izomeracji w nie mieszającym się z wodą rozpuszczalniku korzystnie jest otrzymywać izo- α -kwasu w postaci rozpuszczalnej w wodzie i nie zawierające niepożądanych składników chmielu. Z tego też względu, w celu zapewnienia optymalnej wydajności oczyszczonych izo- α -kwasów, koniecznym jest stosowanie odpowiedniej procedury ekstrakcyjnej. Mianowicie, korzystne jest ponowne rozpuszczanie osadu in situ przez dodanie bezpośrednio do zawiesiny rozpuszczalnika dla soli izo- α -kwasów.

Jako najbardziej korzystne rozpuszczalniki stosuje się rozpuszczalne w wodzie alkohole, a zwłaszcza metanol. Po dodaniu dostatecznej ilości rozpuszczalnika, w celu ponownego rozpuszczenia zawiesiny substancji organicznej, można usunąć zasadę przez dodanie wodnego roztworu mocnego kwasu. Można stosować dowolny kwas mocniejszy od izo- α -kwasów i nie powodujący ich rozkładu. Stwierdzono, że szczególnie zadawalające wyniki osiąga się stosując kwas solny, lecz nie wyklucza się możliwości stosowania innych nadających się do tego celu kwasów. Korzystnie stosuje się niewielki nadmiar kwasu.

Usunięta zasada tworzy z dodanym kwasem sól i bądź ulega wytrąceniu, bądź też przechodzi do

fazy uwodnionego metanolu. Zależnie od rodzaju stosowanego kwasu można ją bezpośrednio odsadzić lub wyodrębnić przez oddzielenie cieczy.

Uwolnione izo- α -kwasu przechodzą do fazy nie mieszającej się z wodą. W każdym przypadku fazę wodną z alkoholem oddziela się od nie mieszającej się z wodą fazy zawierającej izo- α -kwasu.

Izo- α -kwasu oddziela się od nie mieszającego się z wodą rozpuszczalnika korzystnie na drodze ekstrakcji wodnym roztworem związku alkalicznego, zwłaszcza o wartości pH 7—8. W tym celu korzystnie stosuje się wodne roztwory węglanów lub wodorowęglanów metalu alkalicznego. W celu uzyskania produktu rozpuszczalnego w wodzie korzystnie stosuje się związki zasadowe, w których metalem alkalicznym jest potas. Izo- α -kwasu przechodzą do fazy wodnej w postaci soli metali alkalicznych. Jeżeli wartość pH nie przekracza 8, to większa część niepożądanych składników chmielu, a między innymi większa część związanych olejków, olejków podstawowych, kwasów tłuszczowych i β -kwasów oraz innych mniej kwasowych miękkich i twardych żywic, pozostaje w fazie nierozpuszczalnego w wodzie rozpuszczalnika.

Wodny roztwór izo- α -kwasów można zatężyć w dowolnym stopniu np. przez odparowanie pod zmniejszonym ciśnieniem lub korzystnie przez ekstrakcję przy użyciu polarnego, nie mieszającego się z wodą rozpuszczalnika, np. sposobem znanym z brytyjskiego opisu patentowego nr 1 187 789. Korzystnie jest, aby produkt końcowy stanowił wodny roztwór soli potasowych izo- α -kwasów o stężeniu 10—60% izo- α -kwasów, zasadniczo wolny od β -kwasów, ksantohumolu, trwałego oleju i kwasów tłuszczowych. Otrzymany produkt można dodawać do brzezki lub korzystnie do fermentowanego piwa.

Jeżeli stosuje się na przykład wapń, cynk lub korzystnie magnez, można z mieszaniny reakcyjnej usuwać rozpuszczalnik na przykład przez destylację, w celu uzyskania nie oczyszczonego izomeryzowanego ekstraktu, zawierającego sole izohumulonów z metalami, który można dodawać do piwa lub brzezki w otrzymanej postaci lub jako zawiesiny wodne.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że sposobem według wynalazku można dokonywać izomeryzacji surowego ekstraktu chmielu i dodawać izomeryzowany surowy ekstrakt do brzezki. Sposób ten wykazuje pewne zalety, pod warunkiem, że ekstrakt dodawany jest do brzezki w końcowym okresie normalnego gotowania i bezpośrednio przed fermentacją. Surowy izomeryzowany ekstrakt korzystnie dodaje się w momencie jak najbardziej zbliżonym do końca procesu gotowania brzezki, aby dalsze gotowanie zapewniało dostateczne zdyspergowanie ekstraktu w piwie i trwało 1/2—2 minut, korzystnie 1 minutę. Pożądanym jest, aby ekstrakt nie był gotowany dłużej niż w ciągu 5 minut po dodaniu do brzezki.

Surowy ekstrakt izomeryzuje się przy użyciu na przykład tlenku magnezu. Produkt może być poddawany destylacji z parą wodną lub pod zmniejszonym ciśnieniem, w celu usunięcia śladowych ilości rozpuszczalników i stosowany w postaci nie-

oczyszczonej soli magnezowej, bądź też można go zakwaszać, na przykład kwasem solnym i oddzielać fazę wodną zawierającą magnez, z pozostawieniem nieoczyszczonej fazy organicznej zawierającej izo- α -kwasu. Tę ostatnią można alkalizować, na przykład za pomocą roztworu węglanu potasu i odparowywać dla odprędnienia rozpuszczalników organicznych, bądź też odparowywać bezpośrednio uzyskując surowy izomeryzowany ekstrakt zawierający izo- α -kwasu.

Sposób według wynalazku umożliwia więc uzyskiwanie surowego izomeryzowanego ekstraktu zawierającego magnezowe sole izo- α -kwasów, β -kwasów, i olejków chmielowych.

Sposób ten daje również możliwości nadania piwu gorzkiego smaku. Proces taki polega na dodawaniu nieoczyszczonego ekstraktu chmielowego zawierającego izo- α -kwasu lub ich sole z metalami alkalicznymi lub metalami ziem alkalicznych, β -kwasu i olejki chmielowe do brzeczki w ciągu 5 minut po zakończeniu etapu warzenia piwa polegającego na gotowaniu, a przed procesem fermentacji.

Niżej podane przykłady ilustrują przedmiot wynalazku.

Przykład I. 50 g surowego ekstraktu chmielu otrzymanego przez ekstrakcję chmielu benzenem i zawierającego 34,8% wagowych α -kwasów rozpuszcza się w 200 ml toluenu. Do roztworu dodaje się 3 g wodorotlenku magnezu i 1 ml wody. Stale mieszając mieszaninę ogrzewa się do temperatury wrzenia i kontynuuje gotowanie w ciągu 1 minuty. Następnie mieszaninę chłodzi się do temperatury 50°C, nie przerywając mieszania, po czym do mieszaniny dodaje się 150 ml metanolu i 50 ml 5N kwasu solnego. Mieszanie kontynuuje się w ciągu 5 minut, a następnie pozwala na rozdzielenie się faz. Dolną warstwę odprowadza się, a następnie ekstrahuje 3-krotnie porcjami po 5 ml toluenu. Roztwory toluenowe łączy się (sumaryczna objętość wynosi 400 ml) i poddaje analizie metodą rozdzielu przeciwnoobrotowego. Analiza ta wykazuje zawartość 4,14% wagowych izo- α -kwasów w roztworze. Oznacza to 95% wydajności konwersji α -kwasów zawartych w początkowym ekstrakcie chmielu w izo- α -kwasu zawarte w roztworze toluenowym.

Połączone roztwory toluenowe ekstrahuje się 4 porcjami 3,5% roztworu wodnego kwaśnego węglanu potasu, o objętości 250, 100, 100 i 50 ml i temperaturze 60°C. Połączony alkaliczny roztwór wodny przemywa się z powrotem 50 ml toluenu, a następnie ekstrahuje 3 porcjami (150, 100 i 50 ml) ketonu metylo-izo-butyloвого. Połączony roztwór organiczny pozbawia się rozpuszczalnika za pomocą wody i uzyskuje jasny, ruchliwy ekstrakt wodny potasowych soli izo- α -kwasów. Produkt końcowy waży 35 g i zawiera 22% izo- α -kwasów, co oznacza, że ogólny współczynnik konwersji wynosi 82%.

Przykład II. 50 g surowego ekstraktu chmielu uzyskanego przez ekstrakcję chmielu benzenem i zawierającego 34,8% wagowych α -kwasów, rozpuszcza się w 200 ml eteru naftowego o temperaturze wrzenia 75–95°C i czystości S.B.P.2. Do tego roztworu dodaje się mieszając 6 wodorotlenku wapnia i mieszaninę ogrzewa w temperaturze wrze-

nia w ciągu 30 minut. W czasie gotowania powstaje osad złożony w głównej mierze z soli wapniowych izo- α -kwasów. Mieszaninę chłodzi się do temperatury 50°C i dodaje 150 ml oraz 50 ml kwasu solnego. Mieszanie kontynuuje się aż do rozpuszczenia całości osadu. Następnie pozwala się na rozdzielenie faz. Warstwę dolną odbiera się i poddaje wtórnej ekstrakcji eterem naftowym o czystości S.B.P.2, porcjami po 50 ml. Roztwory benzynowe łączy się (całkowita objętość 400 ml).

Analiza rozkładu przeciwnoobrotowego wykazuje, że zawierają one 4,0% izo- α -kwasów. Oznacza to 90% wydajności konwersji α -kwasów zawartych w wyjściowym ekstrakcie chmielu, w izo- α -kwasu zawarte w roztworze benzynowym. Roztwory benzynowe ekstrahuje się 3 porcjami (250, 150 i 100 ml) 2% roztworu wodnego kwaśnego węglanu potasu o temperaturze 60°C. Zebrany roztwór wodny alkaliczny przemywa się ponownie 50 ml benzyny, a następnie ekstrahuje 3 porcjami octanu etylu o objętości 200, 150 i 100 ml. Połączony roztwór organiczny uwalnia się od rozpuszczalnika za pomocą wody i otrzymuje jasny, ruchliwy ekstrakt wodny potasowych izo- α -soli. Produkt końcowy waży 45,5 g i zawiera 24,5% izo- α -kwasów, a sumaryczny stopień konwersji wynosi 64%.

Przykład III. 50 g surowego ekstraktu chmielu ogrzewa się z 6 g wodorotlenku wapnia w obecności 200 ml rozpuszczalników różnego rodzaju i określa prędkość i specyficzność reakcji izomerycznej. Wyniki prób przeprowadzonych tą metodą przedstawione są w tablicy I. W następnej serii doświadczeń ekstrakt rozpuszcza się w toluenie i ogrzewa z różnymi zasadami i obserwuje prędkość i specyficzność reakcji izomeryzacji. Wyniki prób przeprowadzonych tym sposobem zebrane są w tab. II.

Tablica I

Rozpuszczalnik	Prędkość	Temperatura wrzenia °C	Uwagi
1	2	3	4
Toluen	b. prędką	98	Nie ma produktów ubocznych
Eter naftowy 60/80	powolna	65	Po 45' reakcja niezakończona. Odrzucone części nierozpuszczalne
900 oktan	powolna	98	Prawie zakończona po 45'. Części nierozpuszczalne odrzucone. Brak kwasu humulinowego.
Octan etylu	prędką	72	Powstawanie kwasu humulinowego.

cd. tablicy I

1	2	3	4
Metanol	powolna	65	Reakcja niedokończona po 45'. Części nierozpuszczalne odrzucone, powstaje kwas humulinowy.
Butanol	b. prędką	91	Ślady kwasu humulinowego.
Aceton	b. powolna	57	Reakcja prawie pomijalna
Keton metylenowo-izobutylo-owy	b. prędką	102	Ślady kwasu humulinowego
Cykloheksanon	b. prędką w temp. 100°C	Nie ogrzewa się do temp. wrzenia 40	Brak produktów ubocznych
Chlorek metylenu	umiarkowana		Ilościowo po 45' brak produktów ubocznych.
Chloroform	umiarkowana	62	Brak produktów ubocznych
Dwuchlorek etylenu	umiarkowana	80	Brak produktów ubocznych
Trójhlo-roetylen	prędką	84	Ilościowa po 5', brak produktów ubocznych
Eter dwuetylowy	b. powolna	35	Reakcja prawie niezachodzi
Glikol etylenowy	b. prędką w temperaturze 100°C	Nie ogrzewa się do temp. wrzenia	Brak produktów ubocznych
Glikol propylenowy	prędką w temperaturze 100°C	"	Ilościowa po 20', brak produktów ubocznych
Piryden	b. prędką	95	Brak produktów ubocznych
Spirytus skażony	powolna	77	Nie ilościowa po 45' części nierozpuszczalne odrzucone, powstaje kwas humulinowy

cd. tablicy I

1	2	3	4
5 „Ysclon 113”	powolna	52	Niekompletna po 45' części nierozpuszczalne odrzucone.

10

Tablica II

(We wszystkich przypadkach stosowany toluen)

	Zasada	Prędkość	Uwagi
	1	2	3
15	Wodorotlenek wapnia	b. prędką	
20	Wodorotlenek magnezu	b. prędką	Niezbędne ślady wody
	Tlenek magnezu	b. prędką	Niezbędne ślady wody
25	Uwodniony tlenek strontu	b. prędką	
	Uwodniony tlenek baru	b. prędką	
30	Bezwodny tlenek baru	b. prędką	
	Węglan wapnia	powolna	Reakcja niekompletna po 45 minutach
35	Węglan magnezu	powolna	Reakcja niekompletna po 45 minutach
	Węglan baru	powolna	Reakcja niekompletna po 45 minutach
40	Uwodniony wodorotlenek litu	powolna	Reakcja niekompletna po 45 minutach
45	Wodorotlenek sodu	powolna	Reakcja niekompletna nawet po dodaniu wody
	Węglan sodu	prędką	Reakcja kompletna, nie powstaje kwas humulinowy, lecz intensywne powstawanie smoły
50	Węglan potasu	prędką	
55	Wodorotlenek potasu	powolna	Reakcja niekompletna po 45', nawet po dodaniu wody
60	Kwaśny węglan potasu	zero	
	Kwaśny węglan sodu	zero	
65	Tlenek cynku (bezwodny)	powolna	Reakcja niekompletna po 45'

cd. tabeli II

1	2	3
Tlenek cynku i woda	powolne	Reakcja niekompletna po 45'
Węglan cynku	prędka	
Tlenek glinu i woda	powolna	Reakcja niekompletna po 45'
Wodorotlenek glinu	powolna	Reakcja niekompletna po 45'
Trójetanoloamina	powolna	Reakcja niekompletna po 45'.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób izomeryzacji α -kwasów, zawartych w ekstrakcie chmielowym, **znamienny tym**, że zawierający α -kwasowy ekstrakt chmielu w organicznym rozpuszczalniku nie mieszającym się z wodą, miesza się w stosunku stechiometrycznym z zasadą, taką jak tlenek, wodorotlenek lub węglan metalu ziem alkalicznych albo cynku i otrzymaną mieszaninę, zawierającą sól α -kwasów z użytym metalem, ogrzewa się aż do wytworzenia roztworu soli izo- α -kwasów z tym metalem, po czym sól tę ewentualnie przeprowadza się w wolne izo- α -kwasy i wyosobnia je.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ekstrakt zawierający α -kwasowy rozpuszcza się w toluenie, benzenie, ksylenie albo eterze naftowym.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wytwarza się sól α -kwasów z wapniem albo magnezem.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że w przypadku wytwarzania soli magnezowej α -kwasów reakcję prowadzi się w obecności śladowych ilości wody.

5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w obecności śladowej wody.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się organiczny rozpuszczalnik nie mieszający się z wodą zawierający dodatek niższego alkoholu albo w czasie reakcji do mieszaniny dodaje się niższy alkohol.

7. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że stosuje się mieszaninę zawierającą 40—60% wagowych niższego alkoholu.

8. Sposób według zastrz. 6 albo 7, **znamienny tym**, że jako niższy alkohol stosuje się metanol albo etanol.

9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że po procesie izomeryzacji w nie mieszającym się z wodą rozpuszczalniku i po dodaniu alkoholu z mieszaniny wyosobnia się wolne izo- α -kwasowy przez dodanie wody, zakwaszenie mieszaniny i oddzielenie wytworzonej warstwy wodnoalkoholowej od warstwy nie mieszającej się z wodą, zawierającej izo- α -kwasowy.

10. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że surowy produkt izomeryzacji wyosobnia się z warstwy nie mieszającej się z wodą przez jej odparowanie.

11. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że warstwę nie mieszającą się z wodą miesza się z wodnym roztworem alkali przy wartości pH mieszaniny dostatecznej do spowodowania przejścia soli metalu alkalicznego do fazy wodnej, ale niedostatecznej do spowodowania przejścia β -kwasów i ich soli alkalicznych do tej fazy.