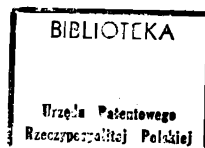


Warszawa, 18 grudnia 1933 r.



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY *COFc 51/00*

Nr 18961.

Kl. 12 o, 25.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
(Frankfurt n. M., Niemcy).

COFc 51/00
M

Sposób wytwarzania organicznych związków bizmutu.

Zgłoszono 17 marca 1932 r.

Udzielono 18 września 1933 r.

Pierwszeństwo: 21 marca 1931 r. (Niemcy).

Stwierdzono, że otrzymuje się cenne związki bizmutu, działając solami bizmutu na nienasycony kwas o wzorze $C_9H_{14}O_2$. Kwas ten otrzymuje się jako odpadkowy produkt przy utlenieniu kwasem chromowym technicznie czystych alkoholi terpenowych, na przykład borneolu, izoborneolu lub alkoholu fenchylowego, i nienasyconych cyklicznych terpenów o wzorze $C_{10}H_{16}$, zawartych także jako zanieczyszczenia w powyższych alkoholach, na przykład kamfenu lub fenchenu. Utlenianie takie zachodzi, na przykład, przy technicznym wytwarzaniu syntetycznej kamfory. Przy znanym wytwarzaniu kamfory z terpentyny lub z jej głównej części składowej, pinenu, utlenia się

technicznie czysty kamfen, borneol lub izoborneol, otrzymywane przy wymienionym sposobie jako produkty pośrednie. Następnie przemycza się oddzieloną warstwę benzenową, zawierającą kamforę i inne produkty utlenienia, zapomocą wodnego roztworu alkaliów, na przykład ługu sodowego; przez rozdzielenie przemyczonej warstwy benzenowej, zawierającej kamforę, otrzymuje się wodny roztwór alkaliczny. Po ewentualnym usunięciu pozostałych w roztworze nieznacznych ilości benzenu i kamfory i innych lotnych części składowych, na przykład zapomocą destylacji parą, zakwasza się pozostały wodny roztwór, na przykład zapomocą kwasu solnego, przez

co wydziela się zdołu olej. Olej ten można łatwo oddzielić od pozostałej cieczy, na przykład zapomocą lewara. Z otrzymanego oleju drogą cząstkowej destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymuje się nienasycony kwas $C_9H_{14}O_2$. Dokładny wzór strukturalny kwasu tego jest jeszcze nieznan. Kwas ten stanowi żółtożółty olej, wrzący pod ciśnieniem 1 mm w temperaturze między 120° i $125^\circ C$; jego ciężar właściwy wynosi 1,0057; ester metylowy tego kwasu wrze pod ciśnieniem 4 mm w temperaturze $70^\circ C$.

Nowe związki bizmutu, które otrzymuje się przez działanie soli bizmutu na nienasycony kwas $C_9H_{14}O_2$, przedstawiają żółtawe bezkształtne substancje, nie posiadające wyraźnego punktu topnienia. Nowe te związki są nierozpuszczalne w wodzie, natomiast rozpuszczalne w eterze, chloroformie i olejach i posiadają przy nieznacznym działaniu trującym wybitne bakterjobójcze działanie, zwłaszcza przeciwko bakterjom spiryllae.

Sposób według wynalazku przeprowadza się najlepiej tak, że nienasycony kwas $C_9H_{14}O_2$ rozpuszcza się w roztworze węglanu sodowego albo zawiesza go w wodzie, a potem do tej zawiesiny dodaje się roztworu węglanu sodowego dopóty, dopóki otrzyma się roztwór obojętny. Do otrzymanego w ten sposób roztworu dodaje się najlepiej małymi porcjami roztwór wodny azotanu albo tróchlorku bizmutu, do którego dodano ewentualnie gliceryny. Dobrze jest dodawać do roztworu kwasu wodnego roztworu soli kwasu organicznego, na przykład wodnego roztworu octanu sodowego. Przy dodaniu roztworu soli bizmutu strąca się nowy związek bizmutu. Otrzymany osad można oczyścić, na przykład, zapomocą przemycania wodą, rozpuszczenia przemycanego osadu w rozpuszczalniku organicznym, na przykład w chloroformie, usunięcia wody z roztworu i oddzielenia związku bizmutu od wysuszonego roztworu chlo-

roformowego, na przykład przez wyparowanie chloroformu.

Zamiast nienasyconego kwasu $C_9H_{14}O_2$ można poddać przeróbce według wynalazku również i olej surowy, zawierający kwas ten, otrzymywany jako odpadkowy produkt przy wytwarzaniu kamfory. Przez traktowanie tego oleju surowego według podanego sposobu otrzymuje się nowe związki bizmutu, posiadające te same właściwości, jak związki, otrzymywane z nienasyconego kwasu o wzorze $C_9H_{14}O_2$, wydzielonego w postaci czystej z oleju surowego.

Zamiast nienasyconego kwasu $C_9H_{14}O_2$ lub zamiast surowych olejów, zawierających ten kwas, można też stosować kwas nasycony $C_9H_{16}O_2$ lub zawierającego oleje surowe. Ten kwas nasycony można łatwo otrzymać przez katalityczne uwodornienie kwasu nienasyconego lub zawierających go olejów surowych. Związki bizmutu, otrzymane z kwasu nasyconego $C_9H_{16}O_2$, posiadają te same właściwości bakterjobójcze, jak pochodne kwasu nienasyconego.

Przykład I. Nienasycony kwas o wzorze $C_9H_{14}O_2$ otrzymuje się jako odpadkowy produkt przy wytwarzaniu syntetycznej kamfory w sposób następujący: benzenowy roztwór kamfory, otrzymany przez utlenienie technicznie czystego kamfenu, borneolu lub izoborneolu w roztworze benzenowym zapomocą kwasu chromowego i siarkowego, przemycywa się wodnym roztworem alkaliów i rozdziela się. Wodny alkaliczny roztwór zakwasza się, a powstały olej poddaje się cząstkowej destylacji. Otrzymany w ten sposób kwas $C_9H_{14}O_2$ destyluje pod ciśnieniem 1 mm w temperaturze około $120^\circ - 125^\circ C$ i posiada ciężar właściwy 1,0057; ester metylowy kwasu tego wrze pod ciśnieniem 4 mm w temperaturze $70^\circ C$.

13,86 g tego kwasu nienasyconego zawieszają się w 50 cm^3 wody i dokładnie zobojętnia zapomocą roztworu sody. Do otrzymanego roztworu dodaje się roztwór 14,55 g krystalicznego azotanu bizmutu $[Bi(NO_3)_3]$.

. $5H_2O$] i 30 cm^3 gliceryny w 60 cm^3 wody, a równocześnie dodaje się jeszcze powoli roztwór $7,38\text{ g}$ odwodnionego octanu sodowego w 50 cm^3 wody. Powstaje żółtawy osad, który rozrabia się dokładnie z wodą, a następnie rozpuszcza się go w chloroformie. Otrzymany roztwór chloroformowy suszy się zapomocą bezwodnego siarczanu sodu. Z roztworu tego otrzymuje się przez wyparowanie chloroformu nowy związek bizmutu w postaci żółtawej, bezkształtnej substancji, nierozpuszczalnej w wodzie, natomiast łatwo rozpuszczalnej w eterze, chloroformie i olejach.

Przykład II. $14,04\text{ g}$ nasyconego kwasu o wzorze $C_9H_{16}O_2$ (otrzymanego przez katalityczną redukcję nienasyconego kwasu, stosowanego w przykładzie I) rozpuszcza się w 50 cm^3 wody z dodatkiem takiej ilości sody, że otrzymany roztwór posiada odczyn obojętny, poczem do roztworu dodaje się pokolei roztwór $14,55\text{ g}$ krystalicznego azotanu bizmutu w 60 cm^3 wody i 30 cm^3 gliceryny oraz roztwór $7,38\text{ g}$ octanu sodowego w 50 cm^3 wody. Powstały osad rozpuszcza się, po dokładnem przemyciu wodą, w chloroformie. Z wysuszonego roztworu chloroformowego otrzymuje się zapomocą wyparowania chloroformu sól bizmutową nasyconego kwasu $C_9H_{16}O_2$, nierozpuszczalną w wodzie, łatwo rozpuszczalną w eterze, chloroformie i olejach.

Przykład III. $10,7\text{ g}$ trójskorku bizmutu rozpuszcza się w $8,5\text{ cm}^3$ stężonego

kwasu solnego i 25 cm^3 wody, a otrzymany roztwór dodaje się do roztworu $15,7\text{ g}$ nienasyconego kwasu $C_9H_{14}O_2$, $8,5\text{ g}$ wodorotlenku sodowego i 30 cm^3 wody. Powstały osad odsącza się pod ciśnieniem i rozpuszcza w chloroformie. Po sklarowaniu i wysuszeniu roztworu odparowuje się chloroform. Pozostaje sól bizmutu, która jest identyczna z solą, opisaną w przykładzie I.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania organicznych związków bizmutu, znamienny tem, że nienasycony kwas o wzorze $C_9H_{14}O_2$ lub zawierające go oleje surowe, powstające jako odpadkowy produkt przy utlenieniu cyklicznych terpenów lub ich pochodnych, zobojętnia się węglanem lub wodorotlenkiem alkalicznym w roztworze wodnym, poczem roztwór zadaje się roztworem soli bizmutu.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że nienasycony kwas o wzorze $C_9H_{14}O_2$, względnie zawierające go oleje surowe, powstające jako odpadkowy produkt przy utlenieniu cyklicznych terpenów lub ich pochodnych, poddaje się uprzednio redukcji na kwas o wzorze $C_9H_{16}O_2$.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.