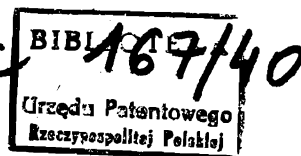


Warszawa, 15 kwietnia 1947 r.

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 33261

Kl. 12 o, 25

N. V. Veenendaalsche Sijet—en Vijfschachtfabriek
voorheen Wed. D. S. van Schuppen & Zoon
(Veenendaal, Niderlandy)

Sposób otrzymania steroli lub ich produktów addycyjnych z substancji zawierających sterole

Zgłoszono 28 stycznia 1946 r.

Udzielono 9 stycznia 1947 r.

Pierwszeństwo: 28 listopada 1941 r. dla zastrz. 1, 5, 6, 8;

1 września 1942 r. dla zastrz. 2, 3, 4, 7, 9 (Niderlandy)

Wynalazek dotyczy sposobu otrzymywania steroli lub ich produktów addycyjnych z substancji zawierających sterole, zmieszane razem z innymi substancjami, metodą prostą i ekonomiczną, z wyjątkowo dobrą wydajnością.

Sposobem według wynalazku można odosabniać np. cholesterol z tłuszczu wełny, z tkanki mózgowej lub z rdzenia pacierzowego, stygmasterol ze soi, sytosterol z kiełków zbożowych, ergosterol z drożdży, fitosterol z oleju drzewnego (otrzymywanego w dużych ilościach przy produkcji celulozy drzewnej) itd.

Sposób według wynalazku polega na

przemianie steroli z solami lub substancjami zdolnymi do tworzenia soli w produkty addycyjne steroli ze wspomnianymi solami i wydzieleniu tych produktów addycyjnych z mieszaniny reagującej. Wydzielanie przeprowadza się przeważnie przy pomocy rozpuszczalników organicznych.

Najbardziej znany dotychczas sposób wydzielenia steroli, np. cholesterolu z tłuszczu wełny, polega na otrzymywaniu produktów addycyjnych z digitoniną. Ze względu na wysoką cenę digitoniny metodę tę można stosować jedynie do celów analitycznych.

Sposób stanowiący przedmiot wynalazku jest znacznie tańszy i daje również dobrą wydajność steroli.

Do zastosowania w sposobie według wynalazku nadają się takie sole, które mogą tworzyć związki z niskocząsteczkowymi alkoholami alifatycznymi albo z fenolami jedno- lub wielowodorotlenowymi.

Według wynalazku można stosować sole, zwłaszcza sole metali, zarówno kwasów nieorganicznych jak i organicznych, a więc np. sole kwasów chlorowcowych, azotany lub siarczany jak też octany, szczawiany, benzoesany, salicylany, sulfoniany itd. Stosować można sole obojętne, kwaśne lub zasadowe, ewentualnie także sole krystaliczne zawierające wodę lub sole w postaci ich kombinacji z alkoholami lub fenolami.

W niektórych przypadkach jest pożądane lub nawet konieczne, w celu uzyskania wyższej wydajności, dodanie pewnej ilości wody, niezależnie od wody krystalizacyjnej, zawartej często w solach krystalicznych. Ilość dodawanej wody zależy od produktów addycyjnych, które pragnie się wyodrębnić. Ważną rolę odgrywa przy tym zawartość sterolu w materiale wyjściowym i rodzaj soli zastosowanej. W praktyce ilość wody, którą należy dodać, ustala się na podstawie kilku wstępnych doświadczeń. W każdym razie ilość ta jest zawsze nieduża, mniej więcej w granicach ilości wody krystalizacyjnej. Dodatek większej ilości wody przeszkadzałby tworzeniu się produktów addycyjnych, powodując rozkład tych produktów.

Stosując sole manganowe, zwłaszcza chlorek manganu, trzeba koniecznie dodać niewielką ilość wody, w celu uzyskania dobrej wydajności, np. około 0,2 do 5% w przeliczeniu na materiał wyjściowy.

W innych przypadkach dodatek wody nie jest potrzebny, nawet przy stosowaniu soli nie zawierających wody krystalizacyjnej; przypadek taki zachodzi np. przy użyciu bezwodnego chlorku cynku.

Stosować można bardzo wiele soli, zwłaszcza sole rozpuszczalne metali ziem alkalicznych łącznie z magnezem, sole glinu, manganu, żelaza, cynku, kadmu i cyny. Dobre wyniki uzyskuje się z solami kwasów chlorowcowych, zwłaszcza z chlorkami wymienionych metali. Sole metali alkalicznych łącznie z solami amonowymi nadają się również do wytwarzania produktów addycyjnych ze sterolami.

Zależnie od warunków proces może przebiegać w temperaturze pokojowej lub w temperaturze wyższej, np. w temperaturze około 100°C.

Sterole, które zamierza się otrzymać, mogą być obecne w substancji wyjściowej w postaci wolnych steroli, zazwyczaj jednak występują one w substancjach naturalnych jako estry wyżejcząsteczkowych kwasów organicznych. Wówczas trzeba przede wszystkim przeprowadzić estry w wolne sterole. Można to skutecznie przez zmydlenie, przy czym sterole pozostają w części niezmydlonej.

W celu uniknięcia o ile możliwości reakcji ubocznych, wskazane jest usunięcie z materiału wyjściowego przed zmydleniem pewnych substancji, np. protein. Jest to szczególnie korzystne przy otrzymywaniu cholesterolu z żółtka jaj, z tkanki mózgowej lub rdzenia pacierzowego, z mączki z krwi, z mięsa i tym podobnych materiałów.

Proces stanowiący przedmiot wynalazku można przeprowadzać w rozmaity sposób. Substancja wyjściowa zawierająca sterole i sól może reagować bez jakichkolwiek innych dodatków, albo też proces można przeprowadzać w obecności jakiegoś rozpuszczalnika organicznego, np. jakiegoś alkoholu.

Najprostszy, a równocześnie bardzo wydajny sposób polega na ogrzewaniu przez pewien czas substancji zawierającej sterol, np. niezmydlającej się części tłuszczu z wełny, z solą metalu, np. z bezwodnym lub krystalicznym chlorkiem wapnia.

W celu wydzielenia utworzonego produktu addycyjnego otrzymaną masę poddaje się działaniu rozpuszczalnika, w którym produkt addycyjny jest całkowicie lub w przeważającej części nierozpuszczalny, podczas gdy zanieczyszczenia w nim się rozpuszczają. W przypadku gdy produkt addycyjny stanowi cholesterol z chlorkiem wapnia, odpowiednim rozpuszczalnikiem jest np. aceton.

Reakcję tworzenia się produktu addycyjnego można przeprowadzić także w roztworze, np. dodając sól do alkoholowego roztworu substancji wyjściowej lub działając roztworem soli na substancję zawierającą sterol, przy czym tworzący się nierozpuszczalny związek addycyjny wydziela się z mieszaniny reagującej.

Reakcja steroli z solami w roztworach organicznych może przebiegać w temperaturze pokojowej lub w temperaturze podwyższonej. W pierwszym przypadku czas reakcji jest znacznie dłuższy.

Produkty addycyjne steroli i soli są bardzo nietrwałe, co utrudnia wielce ich otrzymywanie w stanie czystym. Dodatek większej ilości wody powoduje rozkład tych produktów. Inne związki zawierające jony wodorotlenowe oddziałują podobnie.

Rozpuszczalność produktów addycyjnych różni się bardzo znacznie od rozpuszczalności obu ich składników. Na tej różnicy w rozpuszczalności polega oddzielanie produktów addycyjnych od substancji wyjściowej, np. jak wspomniano poprzednio przy produkcie addycyjnym z chlorkiem wapnia.

Niektóre produkty addycyjne są rozpuszczalne w takich rozpuszczalnikach, w których składniki nie rozpuszczają się. Jako przykład mogą służyć produkty addycyjne z solami chromowymi, które rozpuszczają się w benzynie, dając charakterystyczną zieloną barwę związków chromowych. Sole chromowe natomiast są w benzenie całkowicie nierozpuszczalne.

Ważną właściwością produktów addycyjnych, otrzymywanych według wynalazku, jest to, że obecność drobnych ilości pewnych substancji wpływa w dużym stopniu na ich rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych. Czyste produkty addycyjne są na ogół słabo rozpuszczalne w wielu czystych rozpuszczalnikach organicznych. Obecność takich substancji, jak alkohole z tłuszczu wełny i pewne pochodne tych alkoholi lub innych wyższych cząsteczkowych alkoholi, dalej mydła kwasów tłuszczowych z tłuszczu wełny albo innych wyższych cząsteczkowych kwasów tłuszczowych, zwiększa rozpuszczalność produktów addycyjnych w rozpuszczalnikach organicznych. Naprzykład produkt addycyjny z chlorkiem manganu nie rozpuszcza się w czystym izooktanie, rozpuszcza się natomiast częściowo w izooktanie, zawierającym alkohole z tłuszczu wełny.

Przy wyodrębnianiu i oczyszczaniu produktów addycyjnych należy zwrócić uwagę na to, aby niezmydlający się materiał wyjściowy był wolny od alkoholi z tłuszczu wełny oraz od mydeł kwasów tłuszczowych z tłuszczu wełny.

Czasami odwrotnie korzystne jest zwiększenie rozpuszczalności produktów addycyjnych lub uzyskanie ich całkowitej rozpuszczalności. W tych przypadkach należy dodać pewną ilość związku chemicznego, zwiększającego rozpuszczalność.

Produkty addycyjne, otrzymywane sposobem według wynalazku, można łatwo rozłożyć np. przez dodatek wody lub wodnych roztworów albo przez destylację cząsteczkową. Cholesterol wyodrębniony w ten sposób z produktu addycyjnego zawiera przeważnie zanieczyszczenia i można go poddać dalszemu oczyszczeniu.

Dalsze oczyszczenie wyodrębnionego sterolu można przeprowadzić niekoniecznie przez ponowne wytwarzanie produktów addycyjnych. Sterole można np. oczyścić drogą przekrystalizowywania z odpowied-

nich rozpuszczalników. Tak np. do oczyszczenia cholesterolu przez przekrystalizowanie nadaje się octan etylu, chlorek allylu lub alkohol etylowy.

Można również użyć dwóch rozpuszczalników, które wzajemnie nie mieszają się lub mieszają się tylko w nieznacznym stopniu, przy czym jeden rozpuszczalnik posiada większą zdolność rozpuszczania zanieczyszczeń, drugi zaś jest lepszym rozpuszczalnikiem steroli.

Przykład I. 166 g sproszkowanego chloru manganu ($Mn Cl_2 \cdot 4 H_2O$) i 15 cm³ wody dodaje się do 1000 g alkoholi z tłuszczu wełny, zawierających 32,3% cholesterolu i 0,2% popiołu (w przeliczeniu na $CaSO_4$). Mieszaninę tę ogrzewa się na łaźni olejowej, mieszając stale, przez pół godziny w temperaturze 90° C. Po ostygnięciu produkt reakcji wprowadza się mieszając do 5000 cm³ izooktanu lub nafty, wolnej od związków aromatycznych, a następnie odwirowuje się. Resztę przemywa się przez jednorazowe wymieszanie z 1000 cm³ izooktanu i odwirowanie.

Produkt addycyjny rozkłada się wodą uzyskując 279 g substancji, zawierającej 89,4% cholesterolu, co odpowiada wydajności 77,3%.

Jednorazowe przekrystalizowanie z alkoholu daje produkt zawierający 97% cholesterolu.

Przykład II. 2500 g oleju drzewnego (liczba zmydlania 150) zmydla się gotując przez 2 godziny z roztworem 500 g KOH (86%) w 8000 cm³ wody. Roztwór mydła poddaje się stopniowej ekstrakcji benzyną i eterem, przy czym większa część steroli (fitosterolu) rozpuszcza się w eterze. Odparowując eter, uzyskuje się 130 g niezmydlającej się substancji, zawierającej 37,7% sterolu.

Do 100 g tej niezmydlającej się substancji dodaje się 19,3 g sproszkowanego chloru manganu i 1,5 cm³ wody, po czym ogrze-

wa się mieszaninę na łaźni parowej przez pół godziny, mieszając stale.

Po ostygnięciu mieszaniny wytrząsa się ją z 500 cm³ octanu etylowego, a uzyskany osad oddziela się na wirówce, przemywa 200 cm³ octanu etylowego i suszy.

Rozkładając produkt addycyjny wodą uzyskuje się 34,1 g substancji zawierającej 92,8% sterolu, co odpowiada wydajności 84,2%. Przekrystalizowanie z etanolu daje czysty fitosterol o temperaturze topności 135° C.

Przykład III. Roztwór 180 g bezwodnego chloru wapnia w 500 cm³ alkoholu etylowego wlewa się do roztworu 1000 g alkoholi z tłuszczu wełny, o zawartości 29,1% cholesterolu, w 1000 g alkoholu etylowego. Mieszaninę pozostawia się przez 24 godziny w temperaturze pokojowej. Niezależnie od tego czy wytworzył się już produkt addycyjny, dodaje się 4000 cm³ acetonu. Uzyskany osad oddziela się przez ssanie, przemywa acetonem i suszy. Otrzymuje się w ten sposób 465 g surowego produktu addycyjnego o zawartości 44% cholesterolu, co odpowiada wydajności 70,2% w przeliczeniu na cholesterol.

• Dodając wody w ilości 2 litrów uzyskuje się cholesterol 55%, z ilościową wydajnością. Ponowna reakcja z chlorkiem wapnia, w sposób poprzednio opisany, daje 75% cholesterol, który oczyszcza się dalej przez przekrystalizowanie z alkoholu etylowego.

Przykład IV. 250 g krystalicznego chloru wapnia ($Ca Cl_2 \cdot 6H_2O$) dodaje się do 1000 g alkoholi z tłuszczu wełny, zawierających 29,1% cholesterolu. Mieszaninę ogrzewa się przez pół godziny na łaźni parowej, mieszając stale. Wiskoza masy reagującej, która przedstawia początkowo ciecz o niskiej wiskozie, wzrasta dzięki powstawaniu produktu addycyjnego. Przez oziębienie otrzymuje się substancję prawie stałą, którą miesza się z 4000 cm³ acetonu. Uzyskany osad odsacza się ewentualnie

przy pomocy pompki ssącej, przemywa acetonem i suszy. Otrzymuje się 801 g surowej substancji, co odpowiada wydajności 95% w przeliczeniu na cholesterol. Produkt addycyjny rozkłada się wodą, uzyskując substancję o zawartości 42% cholesterolu z ilościową wydajnością.

„Produkt addycyjny można oczyścić przed rozłożeniem, np. przez rozpuszczenie w octanie metylowym, co wymaga podgrzania. 800 g rozpuszcza się w 4000 cm³ rozpuszczalnika. Roztwór oziębia się i poddaje ekstrakcji, działając nań dekalina w przeciwnym kierunku bez względu na utworzony już osad. Uzyskany tą drogą rozdział składników jest bardzo dobry.

Po ekstrakcji roztwór dekalinowy zagęszcza się do około 1000 cm³ i przemywa masę wodą, aż do zaniku chlorku w wodzie. Resztę dekaliny usuwa się przez destylację, następnie rozpuszcza się pozostałość w alkoholu i odbarwia węglem. Z roztworu tego wykryształizowuje się 220 g cholesterolu, co odpowiada wydajności 80% w przeliczeniu na zawartość cholesterolu w produkcie addycyjnym. Temperatura topności wynosi 148° C.

Przykład V. Skoncentrowany wyciąg acetonowy z 10 kg świeżej tkanki mózgowej wołowej zmydla się w zwyczajny sposób. Część niezmydlającą się rozpuszcza się w takiej ilości 96% alkoholu etylowego, aby uzyskać 10% roztwór. Dodaje się do niego 250 g azotanu glinowego i ogrzewa do wrzenia. Mieszaninę pozostawia się następnie w spokoju przez 24 godzin, w którym to czasie produkt addycyjny wykryształizowuje. Odsącza się go przez ssanie i rozkłada wodą w sposób analogiczny, jak podano w przykładzie III. Uzyskuje się 210 g 90% cholesterolu, który przekryształizowuje się ostatecznie z alkoholu etylowego.

Przykład VI. 200 cm³ alkoholowego roztworu cholesterolu, zawierającego około 10% cholesterolu ogrzewa się do wrzenia

przez pół godziny z roztworem 24,1 g kryształicznego chlorku glinowego ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$) w 150 cm³ alkoholu etylowego. Po oziębieniu następuje wykryształizowanie 18,7 g produktu addycyjnego o wzorze chemicznym $AlCl_3 \cdot 3 C_{27}H_{45}OH$. Zawartość cholesterolu wynosi 89,9%, teoretyczna zaś 89,7%.

Przykład VII. 110 g drobno sproszkowanego bezwodnego chlorku cynku dodaje się do 1000 g alkoholi z tłuszczu wełny o zawartości 30,8% cholesterolu i ogrzewa mieszaninę przez pół godziny na łaźni parowej, mieszając bezustannie. Po oziębieniu masę reakcyjną miesza się z 5000 cm³ alkoholu etylowego i odwirowuje. Osad przemywa się przez jednorazowe wymieszanie z 1000 cm³ alkoholu etylowego i odwirowanie. Przez rozkład produktu addycyjnego za pomocą wody uzyskuje się 350 g substancji o zawartości 61,2% cholesterolu, co odpowiada wydajności 60,6%.

Dalsze oczyszczenie można uzyskać drogą ponownej reakcji z $ZnCl_2$, rozkładu wodą i przekryształizowania z alkoholem.

Przykład VIII. 185 g chlorku cynu ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$) dodaje się do 1000 g alkoholi z tłuszczu wełny o zawartości 32,4% cholesterolu i ogrzewa mieszaninę przez pół godziny na łaźni parowej, mieszając nieustannie. Po oziębieniu mieszaninę reakcyjną wprowadza się mieszając do 5000 cm³ izooktanu lub nafty wolnej od związków aromatycznych i odwirowuje. Osad przemywa się przez wymieszanie z 1000 cm³ izooktanu i odwirowanie, po czym suszy się go.

Rozkładając produkt addycyjny wodą, otrzymuje się 316 g substancji, zawierającej 64,7% cholesterolu; wydajność wynosi 63,1%. Jednorazowe przekryształizowanie z alkoholu metylowego daje już bardzo czysty produkt o temperaturze topności 143° C. Dalsze oczyszczenie można uzyskać przez ponowne przekryształizowanie.

Przykład IX. 230 g chlorku żelazowego

($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) dodaje się do 1000 g alkoholu z tłuszczu wełny o zawartości 32,4% cholesterolu. Mieszaninę ogrzewa się, mieszając stale, przez pół godziny na łaźni parowej. Po oziębieniu mieszaninę reakcyjną wprowadza się do 5000 cm³ izooktanu, miesza i odwirowuje. Osad przemywa się przez jednorazowe wymieszanie z 1000 cm³ izooktanu, odwirowuje i suszy.

Rozkład produktu addycyjnego przy pomocy wody daje 230 g substancji o zawartości 66,2% cholesterolu; wydajność wynosi 47,0%. Surowy produkt przekrystalizowuje się z alkoholu etylowego.

Przykład X. 2 g krystalicznego chlorku chromowego ($CrCl_3 \cdot 10H_2O$) ogrzewa się, mieszając silnie, z 2 g sytosterolu i 20 g alkoholu cetylowego na łaźni olejowej i w atmosferze azotu. Przy temperaturze łaźni 100° — 110° C stopiona masa staje się jednolita, dzięki zachodzącej reakcji. Masa jest wówczas ciemnozielona. Temperaturę 100° — 110° C utrzymuje się przez pół godziny. Przez utworzenie się produktu addycyjnego chlorek chromowy przechodzi w taki stan, w którym jest więcej lub mniej rozpuszczalny w licznych rozpuszczalnikach organicznych. Roztwór w benzenie, cykloheksanie, pentanie, octanie metylowym itd. posiada charakterystyczną zieloną barwę.

Produkt ten jest słabo rozpuszczalny w metanolu i cetenie.

Przykład XI. 2 g krystalicznego chlorku chromowego ($CrCl_3 \cdot 10H_2O$) poddaje się z 2 g ergosterolu i 20 g alkoholu cetylowego analogicznej reakcji, jak w przykładzie X. Oziębiony produkt reakcji jest łatwiej rozpuszczalny niż produkt z przykładu X. Można go rozpuścić w benzenie, cykloheksanie, pentanie, octanie metylowym, acetonie, eterze itd. z charakterystyczną zieloną barwą związków chromowych. Rozpuszcza się słabo w cetenie i mrówczanie metylowym.

Przykład XII. 190 g chlorku kobaltu

($CoCl_2 \cdot 6H_2O$) dodaje się do 1000 g alkoholu z tłuszczu wełny o zawartości 32,4% cholesterolu i ogrzewa mieszaninę przez pół godziny na łaźni parowej, mieszając stale. Po oziębieniu mieszaninę reakcyjną wprowadza się, mieszając, do 5000 cm³ octanu etylowego i odwirowuje. Osad przemywa się przez jednorazowe wymieszanie z 1000 cm³ octanu etylowego, odwirowuje i suszy.

Rozkładając produkt addycyjny wodą, uzyskuje się 357 g substancji o zawartości 54,2% cholesterolu; wydajność wynosi 70,7%. Produkt można oczyścić przez przekrystalizowanie z alkoholu.

Przykład XIII. 192 g chlorku kadmu ($CdCl_2 \cdot 2,5H_2O$) dodaje się do 1000 g alkoholu z tłuszczu wełny, zawierających 32,4% cholesterolu i ogrzewa się mieszaninę przez pół godziny na łaźni parowej, mieszając stale. Po oziębieniu mieszaninę reakcyjną wprowadza się, mieszając, do 5000 cm³ alkoholu etylowego i odwirowuje. Osad przemywa się przez jednorazowe wymieszanie z 1000 cm³ alkoholu etylowego i odwirowanie. Przez rozkład produktu addycyjnego wodą otrzymuje się 170 g substancji, zawierającej 81,3% cholesterolu; wydajność wynosi 42,7%. Jednorazowe przekrystalizowanie z alkoholu metylowego podnosi temperaturę topnienia do 140° C. Sterol poddaje się dalszemu oczyszczeniu przez ponowne przekrystalizowanie.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania steroli lub ich produktów addycyjnych z substancji zawierających sterole, znamienny tym, że substancje zawierające sterole poddaje się reakcji z solami z metali, zdolnymi do tworzenia produktów addycyjnych z niskocząsteczkowymi alkoholami alifatycznymi albo fenolami jedno- lub wielowodorotlenowymi, po czym utworzone produkty addycyjne steroli z solami metali wydziela się z

mieszaniny reakcyjnej np. przy pomocy selektywnego rozpuszczalnika organicznego i ewentualnie oczyszcza je oraz rozkłada uzyskując wolne sterole.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że dodaje się do mieszaniny reagującej lub do jej składników małe ilości wody; około 0,2 — 5% w stosunku do materiału wyjściowego.

3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, znamieny tym, że reakcje substancji zawierającej sterol z odpowiednią solą, ewentualnie z dodatkiem małej ilości wody, przeprowadza się w temperaturze podwyższonej.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamieny tym, że reakcję substancji zawierającej sterol z odpowiednią solą, ewentualnie z dodatkiem małej ilości wody, przeprowadza się w rozpuszczalniku organicznym, zwłaszcza w roztworze alkoholowym.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamieny tym, że stosuje się sole metali z drugiej grupy układu periodycznego, zwłaszcza sole wapniowe.

6. Sposób według zastrz. 1 — 4, zna-

mienny tym, że stosuje się bezwodny chlorek cynku.

7. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamieny tym, że stosuje się sól manganową, zwłaszcza chlorek manganu z dodatkiem 0,5 — 2,5% wody.

8. Sposób według zastrz. 1 — 7, znamieny tym, że produkt addycyjny, ewentualnie po oczyszczeniu, rozkłada się przy pomocy wody, a uzyskany sterol poddaje się ewentualnie dalszemu oczyszczeniu.

9. Sposób według zastrz. 1 — 8, znamieny tym, że w celu zwiększenia rozpuszczalności produktów addycyjnych w rozpuszczalnikach organicznych, dodaje się niewielką ilość wyżejcząsteczkowego alkoholu, np. alkoholu z tłuszczu wełny, lub mydła wyżejcząsteczkowego kwasu tłuszczowego, np. kwasu tłuszczowego z tłuszczu wełny.

N. V. Veenendaalsche Sijet—
en Vijfschachtfabriek voor—
heen Wed. D. S.
van Schuppen & Zoon.

Zastępca: Inż. Leon Skarżeński

rzecznik patentowy