

URZĄD PATENTOWY



C07c 5/24²

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 22559.

Kl. 12 o, 25.

Schering - Kahlbaum A. G.
(Berlin, Niemcy).

Sposób katalitycznego przekształcania nopinenu lub pinenu w inne terpeny.

Zgłoszono 16 marca 1931 r.

Udzielono 20 grudnia 1935 r.

Pierwszeństwo: 15 kwietnia 1930 r. (Niemcy).

Wiadomo, że przy oddziaływaniu kwasów chlorowcowodorowych na pinen do pinenu przyłączają się kwasy, wytwarzając estry kwasowe alkoholów terpenowych. Do ilościowego przeprowadzenia reakcji potrzeba jednego równoważnika kwasu. Wykryto obecnie, że pineny (nopinen i pinen) można przekształcać w inne terpeny w drodze katalitycznej, stosując jako katalizatory pewne kwasy nieorganiczne lub organiczne, albo zespolone kwasy nieorganicznie organiczne, które z pinenami wiążą się jedynie w produkty nietrwałe, o ile wogóle się wiążą. Zamiast kwasów można również stosować ich sole kwaśne. Ilość stosowanych katalizatorów winna być

mniejsza od ilości, równoważnej przetwarzanym pinenom.

Jako katalizatory do wymienionego celu nadają się

1) kwasy nieorganiczne, jak np. kwasy borowe, tytanowe, krzemowe, wanadowe, arsenowe, molibdenowe, antymonowe, wolframowe,

2) kwasy zespolone, jak np. kwasy boro-wolframowe, wolframo-krzemowe, wanado - krzemowe, boro - fosforowe, cyno-fosforowe, wolframowo-fosforowe, molibdeno-fosforowe, molibdeno-arsenowe, boro-octowe, glino-szczawiowe, chromowo-szczawiowe,

3) sole kwaśne, jak np. kwaśne sole

kwasów wolframo-fosforowych, kwaśne magnezo-fosforany, kwaśne manganofosforany, kwaśne uranofosforany.

Nopinien i pinen zanikają ostatecznie w mieszaninie reakcyjnej. Z nopinenu powstaje w fazie pierwszej pinen, a następnie przy dalszym oddziaływaniu katalizatorów — w stadium drugim — kamfen, obok drobnej ilości innych węglowodorów oraz niewielkich ilości alkoholi terpenowych. Przetwarzanie nopinenu na pinen odbywa się szybciej, niż pinenu na kamfen.

Ilości stosowanych katalizatorów zależą od rodzaju katalizatora, a przy tym samym katalizatorze — od temperatury reakcji. Katalizatory można, ewentualnie, stosować również w odpowiednich mieszaninach ze sobą.

W charakterze materiału wyjściowego można zamiast nopinenu lub pinenu posługiwać się, oczywiście, również i olejami, zawierającymi nopinien i pinen.

Przykład I. 1 kg nopinenu ogrzewa się do 100°, poczem, mieszając energicznie i stale, wprowadza się dawkami po 0,5 g w przerwach 15 minutowych kwas meta-wanadowy. Temperaturę utrzymuje się stale na poziomie 100°. Dodawanie kwasu wanadowego przerywa się, skoro tylko cała ilość nopinenu, jak również i powstały zeń w pierwszej fazie pinen, znikną z mieszaniny reakcyjnej. Potrzeba do tego do 5% wagowych (w stosunku do nopinenu) kwasu wanadowego. Gdyby pomimo to pinen był jeszcze obecny, można go usunąć bez dalszego dodawania kwasu wanadowego przez dłuższe zwykłe mieszanie w temperaturze 100°C, ewentualnie przez zastosowanie nieco wyższej temperatury.

Następnie reakcję przerywa się i przeróbkę prowadzi nadal jakimkolwiek sposobem znanym. Otrzymuje się obok innych terpenów kamfen.

Przykład II. 1 kg pinenu ogrzewa się do 120°, poczem, mieszając stale i dokładnie, dodaje potrochu, w przybliżeniu po

0,3 g, w odstępach półgodzinnych kwasu antymonowego. Temperaturę reakcji utrzymuje się stale na poziomie 120°C. Po dodaniu około 5% wagowych (w stosunku do pinenu) katalizatora miesza się w temperaturze 120°C dopóty, aż wszystek pinen zniknie z mieszaniny reakcyjnej.

Następnie mieszaninę chłodzi się i przerabia w sposób zwykły. Otrzymuje się kamfen, nieco innych węglowodorów i niewielkie ilości alkoholi terpenowych.

Przykład III. Ogrzewa się 1 kilogram pinenu do wrzenia. Po dodaniu 1 g (0,1%) kwasu tytanowego (otrzymanego z tytanianu sodowego zapomocą kwasu octowego na zimno) gotuje się w ciągu 20 — 30 godzin pod chłodnicą zwrotną. Kamfen wyosabnia się w drodze destylacji cząstkowej.

Przykład IV. 1 kg pinenu miesza się dokładnie w temperaturze 20°C. Mieszając stale, dodaje się w odstępach mniej więcej półgodzinnych po 0,1 g kwasu fosforowo-molibdenowego dopóty, aż masa reakcyjna będzie zawierała około 4% wagowych (w stosunku do pinenu) katalizatora. Miesza się jeszcze dalej w temperaturze 30°C, aż pinen przekształci się całkowicie.

Wówczas ochładza się i przerabia dalej.

Przykład V 1 kg destylowanego oleju terpentynowego ogrzewa się do wrzenia. Wprowadza się od razu 12 g (1,2%) drugorzędowego fosforanu manganowego i gotuje aż do całkowitego zaniknięcia pinenu. Otrzymuje się głównie kamfen.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób katalitycznego przekształcania nopinenu lub pinenu w inne terpeny, a zwłaszcza w kamfen, znamienny tem, że na materiały wyjściowe oddziaływa się ilościami, mniejszemi od równoważnych, bądź kwasów nieorganicznych, organicz-

nych albo zespolonych kwasów nieorganicznie organicznych, które z pinenami nie dają żadnych lub co najwyżej nietrwałe tylko produkty przekształcenia, bądź też kwaśnych soli tych kwasów.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tem, że katalizator wprowadza

się stopniowo małemi dawkami do materiału wyjściowego.

Schering-Kahlbaum A. G.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.