



PATENTNI SPIS ŠT. 3407

Dr. GEZA AUSTERWEIL, BOULOGNE S. SEINE, FRANCIJA.

Postupak za izdelovanje terpenovih alkoholov.

Prijava z dne 18. septembra 1924.

Velja od 1. februarija 1925.

Zahtevana prvenstvena pravica z dne 19. septembra 1923. (Nemčija).

Znano je da se pri učinkovanju kislin na terpentinovno olje tako dvojna sveža pinenovega obroča, kakor tudi mostna zveza potom tvorbe bolj ali manj stalnih kislinskih estrov razdereta in da nastanejo, z ozirom na to, ali se to učinkovanje izvrši, v prvem slučaju bornilovi, oziroma izobornilovi derivati, v drugem slučaju pa pred vsem terpineolovi derivati.

Znano je tudi, da potekata obe učinkovanji vzporedno in da vsled nestalnosti terpineolovih derivatov ti skoro takoj preidejo v monociklične terpene.

Opazilo pa se je nepričakovano, da se izvrši pri β pinenu, sestavini franc. terpentinovnega olja, dodatna reakcija kisline (ali, pri razredčeni kislini, vode) mnogo hitreje nego pri navadnem terpentinovem olju, zmesi iz α in β pinena in da moreta tudi pri β pinenu pri primernem izboru poizkusnih pogojev v enem slučaju tako dodatek na mostno zvezo, kakor tudi v drugem slučaju dodatek na semiciklično dvojno zvezo koja nadomesti pri β pinenu ciklično dvojno zvezo α pinena siliti močno v ospredje, pri čemur se izvrši tvorba monocikličnih terpenov v veliko manjši meri. To se zgodi med drugim s pomočjo primernih katalizatorjev.

Ako se pri izdelovanju terpineola namesto terpentinovnega olja uporablja β pinen, nastane iz 100 kgr. β pinena nad 110 kgr. terpinovega hidrata, dočim dobimo pri navadnem terpentinovem olju pod istimi pogoji jedva več nego 90–92 kgr. istega produkta. Ako se β pinen obdelava s HCl plinom v

istih okoliščinah, kakor pri normalnem izdelovanju bornilovega hlorida iz terpentinovnega olja, je donos iz β pinena vedno za 15% do 25% večji. Ako pa se β pinen delj časa segreva z organsko aromatično, v vodi težko raztopljivo ali neraztopljivo substituirano kislino pri temperaturi vodne kopeli v navzočnosti v terpenu raztopljivega anorganičnega katalizatorja (n. pr. že pri antrahinovih derivatih uporabljani mešani anhidrid borove kisline — kisove kisline, raztopljen v ledenem kislu), pri čemur se katalizator počasi dodaje, tedaj nastane pri donosu nad 65% bornilov, oziroma izobornilov ester dotične kisline. Ako se težko raztopljiva kislina nadomesti z organsko, v vodi lahko raztopljivo kislino, na primer octovo kislino, masleno kislino, tedaj nastane pod istimi pogoji, pod katerimi je zgoraj nastal bornilov ester, sedaj terpenilov ester, oziroma terpineol.

Izvedbeni primer: 1 mol. β pinena, 1.1 mol. salicilove kisline (ali dihlorobenzoove kisline itd.) se segrevajo okoli 7–8 ur v vodni kopeli in med tem puščamo, da pride k reakcijski zmesi 10%-na raztopina kake $\frac{1}{3}$ mol. anhidrida borove-octove kisline v ledenem kislu. Po končani reakciji (ako število estrov več ne narašča), se ledeni kis oddestilira v vakuum, usedlina se zlije v koncentrirano sodovo raztopino in olje se odloči po dobrem pranju s sodovo raztopino. Monociklični terpeni se iz tega izločijo z vodno paro, preostali bornilov ester se namili z natronovim lugom, borneol pa se tudi izloči z vodno paro. Iz sodove raztopine se regenerira octova kislina in borova kislina,

iz kisle natronove raztopine organska kislina; donos 63%.

Patentne lastitve:

1. Postopek za dobivanje terpenovih alkoholov iz terpenov, označen s tem, da se uporablja bolj ali manj čist β pinen kot izhodna tvarina.

2. Postopek za izdelovanje terpenovih alkoholov iz β pinena, označen s tem, da se reakcijski masi dodajo katalizatorji.

3. Postopek za izdelovanje terpenovih alkoholov iz β pinena, označen s tem, da se reakcijski masi dodajo v terpenih raztopljivi anorganični katalizatorji, kakor anhidrid boro-octove kisline itd.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za dobivanje formaldehida iz terpenovih alkoholov, označen s tem, da se uporablja bolj ali manj čist β pinen kot izhodna tvarina.

Postupak shodno zahteva 1. naznačen s tem, da se uporablja bolj ali manj čist β pinen kot izhodna tvarina.

PATENTNI SPIS ST. 3407

5. Postupak shodno zahteva 1. naznačen s tem, da se uporablja bolj ali manj čist β pinen kot izhodna tvarina.

Dr. GEZA AUSTERWEIL, BOULOGNE S. SEINE, FRANCIA

Prijava z dne 18. septembra 1924. Velja od 1. februarja 1925.

Zahtevana povelstvena pravica z dne 19. septembra 1923. (Nemčija).

Iskati okolnosti, kakor pri normalnem izdelovanju bornilovega klorida iz terpeninovega olja, je donos iz β pinena vedno za 15% do 25% večji. Ako pa se β pinen deli časa segrevanja z organsko atomatno, v vodi tekočo raztopljivo ali neraztopljivo substituirano kislino pri temperaturi vodne kopeli v navzočnosti terpena raztopljivega anorganičnega katalizatorja (npr. β pinen pri anhidridu boro-octove kisline, mešani anhidrid boro-octove kisline — kislave kisline, raztopljen v ledenem kislavi), pri čemer se katalizator počasi dodaja, nastane pri donosu nad 85% bornilov, oziroma izbornilov ester, dotične kisline. Ako se tekočo raztopljivo kislino nadomesti z organsko, v vodi lahko raztopljivo kislino, na primer octovo kislino, masleno kislino, tedaj nastane pod istimi pogoji, pod katerimi je zgoraj nastal bornilov ester, sedaj terpenilov ester, oziroma terpenol.

Izvedbeni primer: 1 mol β pinena, 1.1 mol salicilove kisline (ali dihidrobenzoove kisline itd.) se segrevajo okoli 7—8 ur v vodni kopeli in med tem postopoma, da pri teku k reakcijski zmesi 10% na raztopljiva kislina, mol anhidrida boro-octove kisline ne v ledenem kislavi. Po končani reakciji (ako število estrov več ne naraste), se ledeni kislavi oddestilira v vakuum, uzečina se zlije v kondenzirano sodo raztopino in olje se odloči po dobrem pranju s sodo raztopino. Monokični terpeni se iz tega izolirajo z vodno paro, preostali bornilov ester se namlije z natrijevim lugom, bornol pa se tudi izloči z vodno paro. Iz sodeve raztopine se regenerira octova kislina in boro-octova kislina.

Znano je da se pri učinkovanju kislina na terpeninovo olje tako dvojna sveža pinenova obroč, kakor tudi mostna sveža pinenova obroč ali manj stabilni kislinski estri razklati in da nastanejo, z ozirom na to, ali se to učinkovanje izvši v prvem slučaju bornilov, oziroma izbornilov derivat, v drugem slučaju pa pred vsem terpenilov derivat.

Znano je tudi, da potekata obe učinkovanji vzporedno in da vsled nestalnosti terpenilovih derivatov ti skoro takoj pridejo v monokične terpene.

Opazilo pa se je nepričakovano, da se izvši pri pinenu, sestavljeni iz terpenilnovega olja, dodatna reakcija kislina (ali pri razklati kislini, vode) mnogo hitreje nego pri navaden terpeninovem olju, zmes iz β pinena in β pinena, in da moreta tudi pri pinenu pri primernejem izboru poskusnih pogojev v enem slučaju tako dobiti na mostno svežo, kakor tudi v drugem slučaju dobiti na semiklično dvojno svežo, ki jo nadomesti pri pinenu cilično dvojno svežo a pinena siliti močno v ospredje, pri čemer se izvši tvorba monokičnih terpenov v veliko manjši meri. To se zgodi med drugim s pomočjo primernejših katalizatorjev.

Ako se pri izdelovanju terpenola namesto terpeninovega olja uporablja β pinen, nastane iz 100 kgr. β pinena nad 110 kgr. terpenovega hidrata, dočim dobimo pri navaden terpeninovem olju pod istimi pogoji le 90 kgr. istega produkta.

Ako se β pinen obdelava s HCl pinom v