

STANISŁAW PROSINSKI I ZEFIRYN ADAMSKI

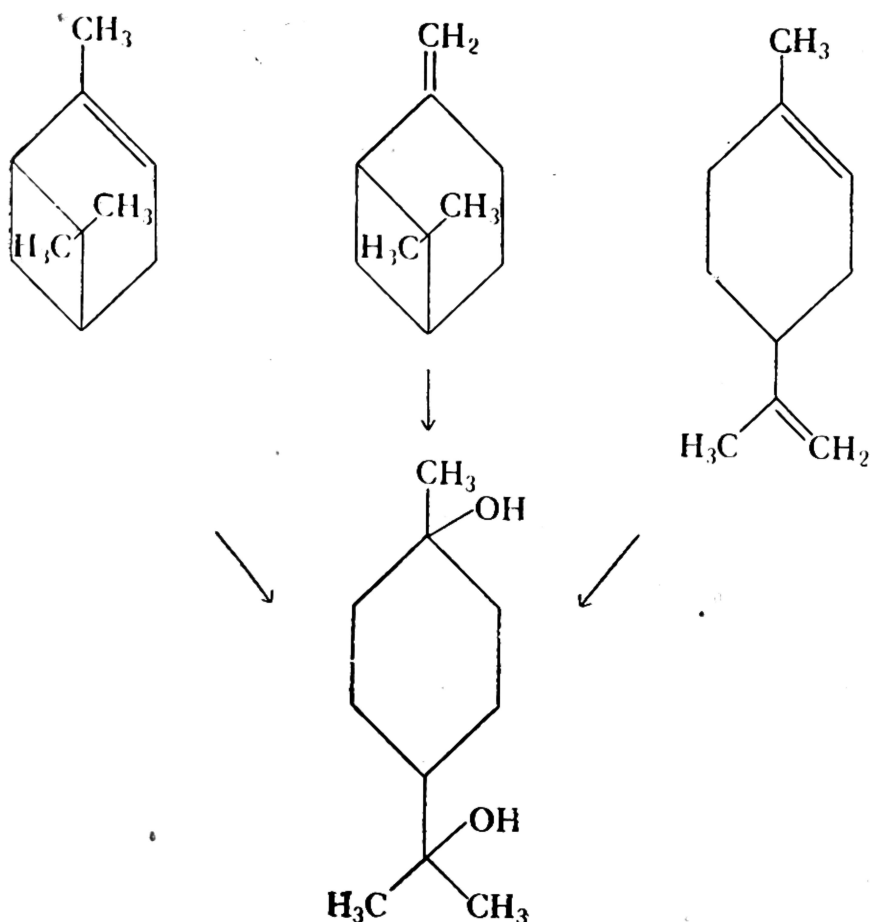
### Z badań nad otrzymywaniem terpineolu z krajowego olejku terpentynowego

#### WSTĘP

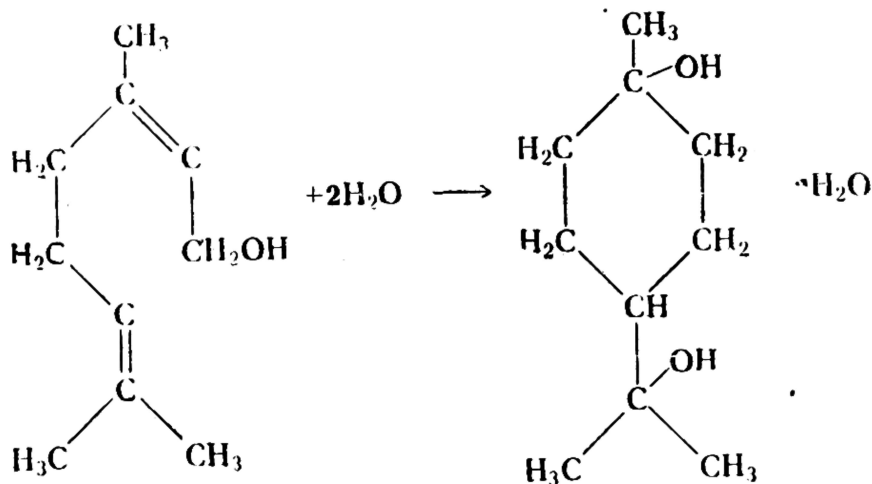
Terpineol jest nienasyconym alkoholem jednopierścieniowym o wzorze sumarycznym  $C_{10}H_{18}O$ . Otrzymuje się go przez częściowe odwodnienie wodzianu terpinu  $C_{10}H_{18}(OH)_2 \cdot H_2O$  uzyskanego na drodze hydratacji olejku terpentynowego.

Terpin występuje w dwóch izomerycznych odmianach. Odmiana cis o temperaturze topnienia  $104-105^{\circ}C$  przechodzi bardzo łatwo w wodzian terpinu o temperaturze topnienia  $116-117^{\circ}C$ . Druga odmiana trans o temperaturze topnienia  $158-159^{\circ}C$  nie tworzy wodzianu.

Terpin powstaje podczas hydratacji  $\alpha$ -pinenu,  $\beta$ -pinenu i limonenu:



Terpin można również otrzymać z geraniolu wytrząsając go z 5-procentowym kwasem siarkowym, przy czym geraniol pobiera dwie cząsteczki wody i przechodzi prawie ilościowo w wodzian terpinu:



Według Szumejki [2] wodzian terpinu otrzymuje się w następujący sposób: 150—200 części wagowych 60 do 65-procentowego kwasu siarkowego oziębia się do temperatury  $-15^\circ\text{C}$ . Następnie dodaje się stopniowo w czasie 3—6 godzin, ciągle mieszając, 100 części wagowych terpentyny. Po wkropleniu miesza się całość dodatkowo przez 2 godziny. W czasie mieszania temperatura nie powinna przekroczyć  $-5^\circ\text{C}$ . Następnie dodaje się do mieszaniny taką ilość lodu, aby stężenie kwasu siarkowego wynosiło 45—47%. Po oddzieleniu się nieprzereagowanej terpentyny, spuszcza się dolną warstwę do takiej ilości wody, aby stężenie kwasu wynosiło około 25%. Po 24—48 godzinach wykrystalizowuje wodzian terpinu, który oddziela się od kwasu, neutralizuje 10-procentowym roztworem sody, przemywa wodą i odwirowuje. W ten sposób otrzymuje się 45—55% technicznego wodzianu terpinu.

W innej metodzie przeprowadza się hydratację 9 częściami objętościowymi 31-procentowego kwasu siarkowego i 3 częściami objętościowymi 45-procentowego wodnego roztworu kwasu paratoluenosulfonowego. Tok postępowania jest analogiczny jak w metodzie poprzedniej. Wydajność jest większa i wynosi od 50—60% w stosunku do użytego pinenu. Zaletą tej metody jest to, że nie wymaga ona tak silnego chłodzenia jak metoda poprzednia.

Wodzian terpinu można również otrzymać na drodze hydratacji kwasem siarkowym o mniejszym stężeniu. W tym celu [7] 500 części terpentyny rozpuszcza się powoli, ciągle mieszając, w 2000 części 25-procentowego kwasu siarkowego z dodatkiem emulgatora. Mieszanie powinno trwać przez okres 50 godzin w temperaturze  $10-15^\circ\text{C}$ . Temperatura w żadnym wypadku nie może przekroczyć  $35^\circ\text{C}$ . Dla ułatwienia krystalizacji można dodać nieco kryształków wodzianu terpinu. Powstały wodzian odsącza się i przemywa roztworem sody oraz wodą.

Wodzian terpinu znajduje zastosowanie w medycynie do leczenia dróg oddechowych oraz służy do przerobu na terpineol.

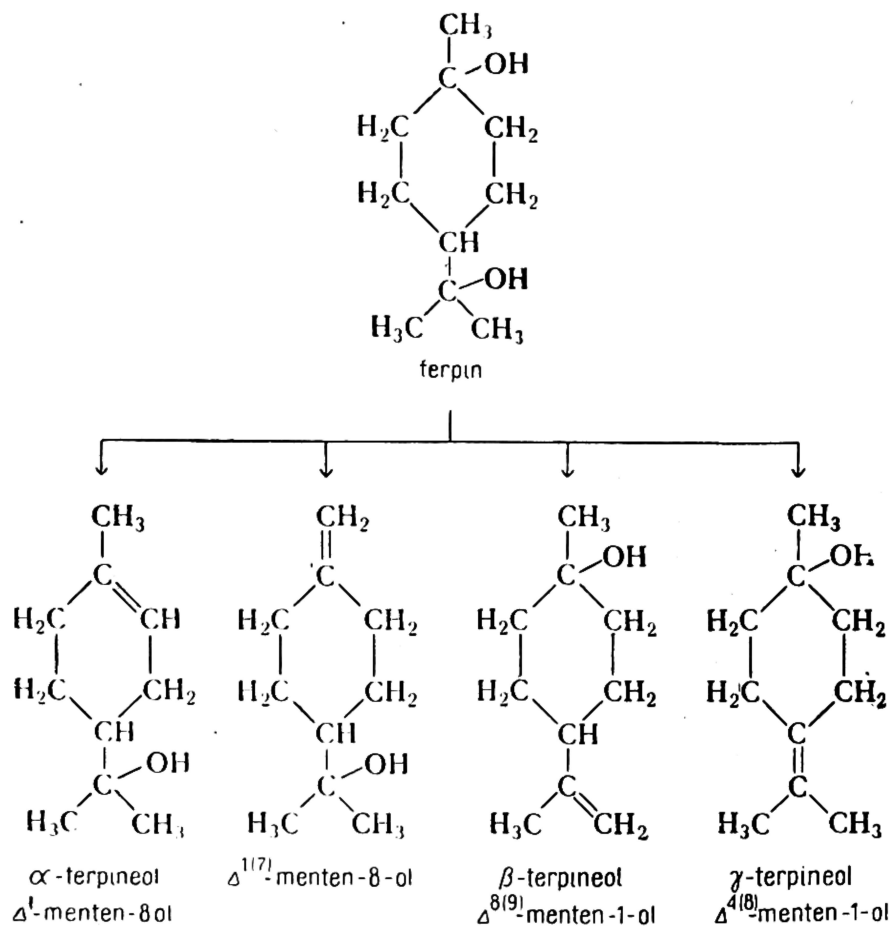
Obydwie odmiany terpinu (cis i trans) mało różnią się od siebie pod względem własności chemicznych. Cis terpin rozpuszcza się w 200 częściach

objętościowych zimnej wody, 22 częściach objętościowych wrzącej wody, alkoholu i innych rozpuszczalnikach; nie rozpuszcza się w ligroinie i pentanie.

Działając na terpin substancjami utleniającymi w podwyższonej temperaturze otrzymuje się takie produkty jak: kwas szczawiowy, octowy i inne. Kwasy chlorowcowodorowe zmieniają grupy hydroksylowe terpinu na chlorowcowe.

Pod wpływem czynników odwadniających zarówno odmiana cis jak trans tracą wodę i przechodzą w terpineol z domieszką węglowodorów, z których najważniejszym jest dwupenten (limonen).

Częściowe odwodnienie terpinu prowadzi do otrzymania mieszaniny  $\alpha$ -,  $\beta$ - i  $\gamma$ - terpineoli.



W przyrodzie spotykamy  $\alpha$ -terpineol w olejku kamforowym, geraniowym i innych. Terpineol można uzyskać na drodze odwadniania wodzianu terpinu przy pomocy kwasu fosforowego, siarkowego lub szczawiowego.

Metoda z kwasem szczawiowym [1] polega na ogrzewaniu jednej części wodzianu terpinu z dwoma częściami (wagowo) 5-procentowego kwasu w temperaturze 100°C. Powstałą żółtą oleistą warstwę cieczy oddziela się od kwasu i poddaje destylacji. Frakcja 200—219°C zawiera terpineol. Uzyskiwana przy tym wydajność terpineolu wynosi około 89% wydajności teoretycznej.

Można również poprowadzić dehydratację wodzianu terpinu kwasem wobec rozpuszczalnika organicznego nie mieszającego się z wodą. Utworzony w czasie reakcji terpineol rozpuszcza się w rozpuszczalniku [6]. Do 100 części oczyszczonego wodzianu terpinu dodaje się 500 części 5-procentowego kwasu siarkowego oraz 100 części benzyny. Powyższą mieszaninę ogrzewa

się pod chłodnicą zwrotną w temperaturze 75°C tak długo, aż po ochłodzeniu nie będzie wydzielać się wodzian terpinu. Po zakończeniu reakcji oddziela się warstwę benzynową zawierającą rozpuszczony terpineol, myje wodą i oddestylowuje benzynę. Oddzielony kwas, jak też oddestylowana benzyna, mogą być użyte ponownie, co powoduje zwiększenie wydajności terpineolu.

Tak uzyskany terpineol składa się z mieszaniny trzech izomerycznych odmian. Rafinację surowego terpineolu można przeprowadzić w drodze destylacji próżniowej wobec alkaliów [5]. Destylację przeprowadza się następująco: do 200 g surowego terpineolu zawierającego 85% trzeciorzędowych alkoholi, 14% węglowodorów i 1% fenoli i kwasów dodaje się 1 g 50-procentowego wodorotlenku sodu. Następnie prowadzi się destylację pod ciśnieniem 6 mmHg, przy czym przy temperaturze 86°C oddestylowuje frakcja węglowodorów, a przy temperaturze 94°C czysty terpineol.

Zależnie od stopnia czystości terpineol może występować w postaci płynnej lub krystalicznej. W sprzedaży spotyka się zazwyczaj terpineol płynny. Produkt ten powinien być przezroczysty, o charakterystycznym zapachu bzu [2]. Wilgotność nie powinna przekraczać 0,3%. Ciężar właściwy przy 15°C winien wynosić 0,935—0,940 G/cm<sup>3</sup>, współczynnik załamania światła 1,479—1,485. Początek destylacji przy ciśnieniu 760 mmHg powinien następować przy temperaturze 210°C. Terpineol techniczny winien zawierać nie mniej niż 80% alkoholi i powinien być związkiem obojętnym. Krystaliczny terpineol można uzyskać przez rozfrakcjonowanie i wymrożenie odpowiednich frakcji.

Własności fizyczne poszczególnych terpineoli są następujące [4]:

a) lewoskrętna odmiana  $\alpha$ -terpineolu: punkt topnienia 32°C, temperatura wrzenia 215—218°C, skręcalność właściwa  $[\alpha]_D = -117,5^\circ$ .

b) prawoskrętna odmiana  $\alpha$ -terpineolu: punkt topnienia 38—40°C, temperatura wrzenia 219—221°C, ciężar właściwy  $\gamma_{15} = 0,938$  G/cm<sup>3</sup>, współczynnik załamania światła  $n_D^{18} = 1,4832$  skręcalność właściwa  $[\beta]_D = +95,9^\circ$ .

c) optycznie nieczynna odmiana  $\alpha$ -terpineolu: punkt topnienia 35°C, temperatura wrzenia 217—218°C (98—99°C/10 mm), ciężar właściwy  $\gamma_{15} = 0,935—0,940$  G/cm<sup>3</sup>, współczynnik załamania światła  $n_D^{20} = 1,4827$ .

d)  $\beta$ -terpineol: punkt topnienia 32—33°C, temperatura wrzenia 209—210°C (752 mmHg), współczynnik załamania światła  $n_D^{20} = 1,4747$ , ciężar właściwy  $\gamma_{20} = 0,919$  G/cm<sup>3</sup>.

e)  $\gamma$ -terpineol: punkt topnienia 68—70°C.

Terpineole  $\alpha$  i  $\gamma$  posiadają zapach bzu, natomiast  $\beta$ -terpineol ma zapach hiacyntu.

Własności chemiczne terpineolu według B. N. Nikitina [4] są następujące.

Działając na  $\alpha$ -terpineol bromem otrzymuje się ciekły dwubromomentanol, który może reagować z bromowodorem przechodząc w trójbromomentan.

Podczas działania na  $\alpha$ -terpineol kwaśnym siarczanem potasu następuje dehydratacja, przy czym tworzy się głównie dwupenten. Dehydratacja  $\alpha$ -terpineolu pod wpływem kwasu mrówkowego i szczawiowego daje w wyniku przede wszystkim terpinolen.

W obecności rozcieńczonych kwasów mineralnych następuje hydratacja  $\alpha$ -terpineolu do terpinu.

Działaniem chlorku nitrozyłu otrzymuje się nitrozochlorek terpineolu, którego temperatura topnienia dla odmiany d i l- $\alpha$ -terpineolu wynosi 107—108°C, dla odmiany racemicznej terpineolu 120—122°C.

Estry terpinolu można łatwo otrzymać metodą *Isagulliana* i *Smolani* [4] przez acetylowanie w niskiej temperaturze. Kwaśne estry ftalowe  $\alpha$ -terpineolu mają temperaturę topnienia 117—118°C.

Terpineol znajduje zastosowanie przede wszystkim do nadania zapachu produktom w przemyśle mydlarskim, kosmetycznym i perfumeryjnym. Stosuje się go również jako plastyfikator przy wyrobie lakierów.

#### CZĘŚĆ DOSWIADCZALNA

Do przeprowadzenia badań laboratoryjnych jako surowców wyjściowych użyto terpentyny i oleju sosnowego o następujących własnościach, określonych według Polskich Norm [8].

Terpentyna:

- a) początkowa temperatura wrzenia: 149,5°C
- b) ilość terpentyny destylującej do 170% — 87%
- c) ilość terpentyny destylującej do 180% — 92%
- d) frakcja do 158° C — 4%
- frakcja do 160° C — 15%
- frakcja do 162° C — 39%
- frakcja do 163° C — 52%
- frakcja do 170° C — 87%
- e) ciężar właściwy terpentyny w temperaturze 18°C — 0,8713 G/cm<sup>3</sup>
- f) liczba bromowa terpentyny — 183,2
- g) liczba kwasowa terpentyny — 0,14.

Olej sosnowy:

- a) ciężar właściwy w temperaturze 18° C — 0,932 G/cm<sup>3</sup>
- b) początkowa temperatura wrzenia: 158° C
- c) frakcja do 170° C — 4%
- frakcja do 175° C — 8%
- frakcja do 180° C — 13%
- frakcja do 190° C — 29%
- frakcja do 200° C — 45%

*Metodyka otrzymywania wodzianu terpinu.* Wodzian terpinu otrzymywano na drodze hydratacji 100 ml terpentyny przy użyciu 300 ml kwasu siarkowego, stosując zmienne stężenie kwasu, temperaturę oraz czas mieszania. Mieszanie przeprowadzono dwoma sposobami: za pomocą mieszadła elektrycznego w naczyniu otwartym oraz wytrząsarką w zamkniętych butlach, z których jedne w czasie wytrząsania nie były otwierane w ogóle, a inne otwierano często. Utworzony wodzian terpinu odsączano, przemywano 10-procentowym roztworem sody, wodą i przekryształizowano z wody. Wydajność obliczano w odniesieniu do frakcji terpentyny 158—162° C.

Warunki przeprowadzania poszczególnych prób (wyniki podano jako średnią z 3 doświadczeń) były następujące.

*Próba 1.* Stężenie kwasu 26%, czas wytrząsania 49 godzin, temperatura 18—20° C. W czasie wytrząsania otwierano i zamykano butlę co pół go-

dziny. Początek tworzenia się kryształków wodzianu terpinu po 28 godzinach. Wydajność 24,3%.

**Próba 2.** Stężenie kwasu 26%. W czasie wytrząsania w temperaturze 15—19° C nie otwierano butli. Wytrząsano przez 98 godzin bez rezultatu. Po tym czasie otwierano i zamykano butlę kilkakrotnie, wytrząsając zawartość przez godzinę, w wyniku czego utworzył się osad wodzianu terpinu. Wydajność 26,0%.

**Próba 3.** Stężenie kwasu 26%, czas wytrząsania z częstym otwieraniem 72 godziny, temperatura 16—18° C. Wydajność 27,1%.

**Próba 4.** Przesącz z próby 3 zadano 50 ml 26-procentowego kwasu i wytrząsano przez 9 godzin. Uzyskano dodatkowo 1,1% wodzianu terpinu.

**Próba 5.** Stężenie kwasu 10%, czas wytrząsania w temperaturze 18—20° C z częstym otwieraniem butli — 49 godzin. Utworzyła się cienka błonka wodzianu terpinu na pograniczu warstwy terpentyny i kwasu.

**Próba 6.** Stężenie kwasu 26%, czas mieszania mieszadłem — 50 godzin, temperatura 18—20° C. Po 30 godzinach zaczęły się tworzyć kryształki wodzianu terpinu. Wydajność 23,1%.

**Próba 7.** Stężenie kwasu 35%, czas mieszania 60 godzin. Wytrącanie się wodzianu terpinu nastąpiło po 41 godzinach. Wydajność 21,4%.

**Próba 8.** Stężenie kwasu 26%, czas wytrząsania w temperaturze 16—19° C z częstym otwieraniem, wobec 3 g żelatyny jako emulgatora, wynosił 50 godzin. Początek wytrącania się po 25 godzinach. Wydajność 30,8%.

**Próba 9.** Stężenie kwasu 50%, temperatura 18—21° C. W czasie wytrząsania często otwierano butlę. Próba nie dała pozytywnego rezultatu.

**Próba 10.** Stężenie kwasu 26%, czas mieszania 60 godzin, temperatura od —6 do —4° C. Próba nie dała pozytywnego rezultatu.

**Próba 11.** Próbę przeprowadzano ze 100 ml oleju sosnowego. Stężenie kwasu 26%, czas mieszania 51,5 godzin, temperatura 18—20°C. Po 38 godzinach wydzieliał się wodzian terpinu. Wydajność w stosunku do wyjściowej ilości oleju wynosiła 11,52%.

**Próba 12.** Do 300 ml 50-procentowego kwasu siarkowego mieszanego mieszadłem elektrycznym wkraplało 100 ml terpentyny przez 4 godziny, po czym całość mieszano jeszcze w ciągu 2 godzin. Temperatura reakcji wahała się od —7 do —5° C. Następnie dodawało taką ilość lodu, że stężenie kwasu wynosiło 25%. Po 36 godzinach wydzielił się wodzian terpinu, który po odsączeniu i przemyciu roztworem sody i wodą — suszono. Wydajność 31,7%.

*Metodyka otrzymywania terpineolu.* Przemianę wodzianu terpinu w terpineol przeprowadzono dwoma sposobami. W jednym z nich do dehydratacji stosowano tylko kwas szczawiowy o zmiennym stężeniu, w drugim kwas siarkowy z dodatkiem rozpuszczalników organicznych. Wydajność pozyskiwanego terpineolu określano w procentach wydajności teoretycznej.

**Próba 1.** 5 g wodzianu terpinu i 20 ml 0,5-procentowego kwasu szczawiowego ogrzewano w kolbie kulistej przez 4 godziny na wrzącej łaźni wodnej, pod chłodnicą zwrotną. Utworzoną żółtą, oleistą warstwę terpineolu oddzielano od kwasu i przemycano wodą. Wydajność 75,3%. Współczynnik załamania światła  $n_{15} = 1,4840$ .

Próba 2. Próbę przeprowadzano jak wyżej, lecz z 5-procentowym kwasem szczawiowym; wydajność 76,1%,  $n_{15} = 1,4845$ ; zapach mniej przyjemny niż w próbie 1.

Próba 3. 10 g wodzianu terpinu zadawano w kolbie kulistej 50 ml 5-procentowego kwasu siarkowego oraz 50 ml benzyny (frakcja do 130°C). Zawartość kolby ogrzewano na łaźni wodnej o temperaturze 85°C pod chłodnicą zwrotną, tak długo, dopóki po ochłodzeniu nie wydzielał się już wodzian terpinu, co trwało 4,5 godzin. Tworzący się terpineol rozpuszczał się w benzynie zabarwiając ją na kolor żółty. Po zakończeniu reakcji oddzielano warstwę benzyny od kwasu i po przemyciu wodą oddestylowywano benzynę. Wydajność 77,7%,  $n_{15} = 1,4790$ .

Próba 4. Próbę przeprowadzano analogicznie jak próbę nr 3. 10 g wodzianu terpinu zadano 50 ml 5-procentowego kwasu siarkowego i 50 ml benzyny. Benzyna i kwas pochodziły z próby nr 3. Czas ogrzewania 4,5 godziny, temperatura łaźni 85°C. Wydajność 78,6%,  $n_{15} = 1,4780$ .

Próba 5. 10 g wodzianu terpinu, 50 ml 5-procentowego kwasu siarkowego i 30 ml eteru naftowego (30—80°C) ogrzewano w łaźni o temperaturze 85°C w ciągu 6 godzin. Wydajność 76,8%,  $n_{15} = 1,4800$ .

Próba 6. 10 g wodzianu terpinu, 50 ml 5-procentowego kwasu siarkowego i 50 ml benzenu ogrzewano w łaźni o temperaturze 85—90°C w ciągu 5 godzin. Wydajność 74,7%,  $n_{15} = 1,4805$ .

#### OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Najlepszą wydajność wodzianu terpinu uzyskano w próbie 12. Niedogodną cechą tej metody jest konieczność stosowania temperatury poniżej 0°C.

W temperaturze pokojowej najlepszą wydajność osiągnięto przy zastosowaniu 26-procentowego kwasu siarkowego w ilości 3:1, przy czym reakcja zachodziła najlepiej przy użyciu żelatyny jako emulgatora.

Zbyt niskie i zbyt wysokie stężenie kwasu nie dało pozytywnych rezultatów w reakcjach prowadzonych w temperaturze pokojowej. Próba hydratacji terpentyny przy użyciu 26-procentowego kwasu siarkowego w temperaturze —6°C nie dała wyników.

Podczas wytrząsania mieszaniny terpentyny i kwasu zarówno w próbach wstępnych, jak i zasadniczych stwierdzono, że na wydzielanie się wodzianu terpinu wpływa przyspieszająco częste otwieranie naczynia, w którym wytrząsano mieszaninę. Obserwacje te dowodziłyby, że kontaktowanie się masy reagującej z powietrzem wpływa dodatnio na przebieg hydratacji.

Przemiana wodzianu terpinu w terpineol zachodzi najlepiej przy użyciu rozpuszczalnika organicznego oraz 5-procentowego kwasu siarkowego.

W przypadku stosowania zarówno rozpuszczalnika, jak i kwasu używanego już poprzednio do dehydratacji wodzianu terpinu, wydajność otrzymanego terpineolu była najwyższa i wynosiła w przeliczeniu na wodzian terpinu 78,6%.

Terpineol uzyskany w próbie nr 1 przy zastosowaniu 0,5-procentowego kwasu szczawiowego był produktem o przyjemniejszym i łagodniejszym zapachu, aniżeli terpineol otrzymany w próbie nr 2 przy użyciu 10-krotnie

mocniejszego kwasu, w której prawdopodobnie tworzą się produkty ubocznych reakcji.

Ze stosowanych rozpuszczalników organicznych najlepsze wyniki pod względem jakości produktu uzyskano przy użyciu eteru naftowego oraz benzenu.

## WNIOSKI

1. Najlepszy do hydratacji terpentyny okazał się kwas siarkowy 26-procentowy.

2. Mieszanie terpentyny z substancją powodującą hydratację należy przeprowadzać przy dostępie powietrza, które przyspiesza wydzielanie się wodzianu terpinu.

3. Dodatek emulgatora (żelatyny) sprzyja przebiegowi hydratacji, skracając jej czas i zwiększając wydajność produktu.

4. Obniżenie temperatury hydratacji poniżej 0°C wymaga zwiększenia stężenia kwasu, a nie wpływa specjalnie na przyspieszenie samego procesu.

5. Z uwagi na techniczne możliwości przeprowadzania hydratacji terpentyny i ze względu na oszczędność kwasu siarkowego należy stosować temperaturę pokojową choćby z niewielkim przedłużeniem czasu reakcji.

6. Pod względem wydajności, odwadnianie wodzianu terpinu przy użyciu rozpuszczalników organicznych lub bez nich daje wyniki zbliżone. Użycie rozpuszczalnika organicznego wpływa jednak korzystniej na jakość otrzymanego terpineolu, prawdopodobnie na skutek tego, że utworzony terpineol, przechodząc do rozpuszczalnika, w mniejszym stopniu ulega wtórnemu działaniu kwasu.

7. Kwas szczawiowy 0,5-procentowy stosowany jako odwadniacz daje lepszy jakościowo terpineol aniżeli kwas szczawiowy 5-procentowy.

## LITERATURA

1. Acharya, B. Wheeler T. — Chem. Zbl. 1, 4654 (1938).
2. Gordon L. B. i inni. — Technologie lesochimiczeskich proizvodstv. Moskwa—Leningrad 1953.
3. Karrer P — Lehrbuch der organischen Chemie, Leipzig 1937.
4. Nikitin B. M. — Chimia tierpienow i smolanych kislot. Moskwa—Leningrad 1952.
5. Opis patentowy amerykański Nr 2052743, 4.12.35.
6. Opis patentowy amerykański Nr 2088030, 1.2.36.
7. Opis patentowy francuski Nr 869729, 4.2.41.
8. Terpentyna (olejek terpentynowy). Polskie normy C-97007, Warszawa 1951.