

144669

MEMORIA DESCRIPTIVA

de una

PATENTE DE INVENCION, por VEINTE AÑOS, a nombre de I.G. FARBENINDUSTRIE A.G. residente en Frankfurt a.Main (Alemania), por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN HIDROCARBURO CICLICO".



CLARKE, MOSEY & CO

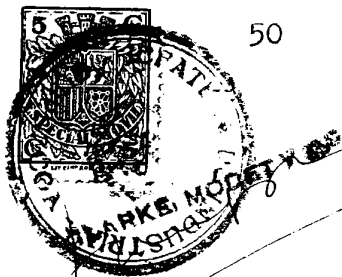
====oo00oo====

Es un hecho conocido que se pueden obtener productos de polimerización de hidrocarburos terpénicos exponiendo, en condiciones adecuadas, los hidrocarburos fundamentales monomoleculares de la fórmula general $C_{10}H_{16}$ a la actuación de sustancias de acción polimerizante. Como tales sustancias pueden mencionarse, ante todo, los cloruros

metálicos como los del aluminio, del cinc o del estaño. La
polimerización puede efectuarse manteniendo en ebullición
junto con la sal metálica, el hidrocarburo a polimerizar,
10 o se puede llevar dicho hidrocarburo, a una temperatura
entre 175 y 500 °, a través de un catalizador de cloruro me-
tálico. Siguiendo ambos procedimientos, se polimeriza sola-
mente cierta parte de la materia inicial y la parte no trans-
formada se somete, después de ser destilada, otra vez a la
15 reacción iniciada. Los productos resultantes de la polimeriza-
ción del dipenteno, aceite de trementina ó de pino, que se ob-
tienen según éstos procedimientos citados, están integrados,
en su mayor parte, por diterpéno de la fórmula $C_{20}H_{32}$. Se
obtiene, con gran ventaja, un diterpeno puro de la fórmula an-
20 terior, si se calientan los hidrocarburos terpénicos mono o
bi-cíclicos de la fórmula $C_{10}H_{16}$ en presencia de ácido fosfó-
rico o de pentóxido fosfórico que hayan sido aplicados sobre
un soporte apropiado. Como materias de partida se prestan to-
dos los terpenos cíclicos no saturados como son, por ejemplo,
el dipenteno, el pineno alfa o beta, y además sus mezclas na-
turales, como es el aceite de trementina balsámica o las mezclas
artificiales, como es el llamado aceite " T A L L " (producto
residual de la fabricación de la celulosa a base de una espe-
cie de pino sueco y de sulfato sódico) o los aceites residua-
30 les de la preparación del alcanfor. Como materias de soporte
se pueden utilizar, por ejemplo, carbón activo, la harina
fósil y la lana de vidrio.



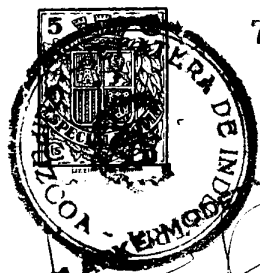
Ahora bien, se ha descubierto que el diterpeno de la fórmula $C_{20}H_{32}$, obtenido por calentamiento en presencia de catalizadores a partir de hidrocarburos terpénicos mono- o bi-cíclicos puede deshidrogenarse fácilmente, en la industria y con un rendimiento casi cuantitativo, para formar un hidrocarburo cíclico de la fórmula $C_{20}H_{28}$, si se calienta el diterpeno a temperaturas superiores a unos 200° pero sin exceder de 350°, en presencia de sustancias superficialmente activas como son el carbón activo, la harina fósil o el gel de silicio que hayan sido activados mediante sales metálicas, y otros catalizadores similares. Es particularmente sencillo y práctico emplear como catalizador el carbón A activado mediante ácido fosfórico que se aplica para la obtención del diterpeno a partir de los monoterpenos cíclicos. Es muy sorprendente el hecho de que la deshidrogenación no alcanza hasta el punto final teóricamente posible sino que se detiene después de haber sido eliminados 4 átomos de hidrógeno. Es notorio que el nuevo hidrocarburo que resulta de la deshidrogenación en presencia de sustancias superficialmente activas, o del carbón activado mediante ácido fosfórico, no se deja deshidrogenar ulteriormente, ni tampoco en presencia de carbón de paladio y a una temperatura elevada. El nuevo hidrocarburo se presenta como un aceite denso e incoloro de una fluorescencia azul y de peso específico 0,94 que destila sin desdoblarse a una temperatura de 150-160° y a una presión de 4 mm.. El nuevo cuerpo puede utilizarse particularmente como materia de partida para colorantes y agentes auxiliares para la indus-



tria textil. Para la obtención del nuevo hidrocarburo, no es preciso aislar previamente el diterpeno $C_{20}H_{32}$, en estado de pureza antes de la deshidrogenación. También es posible deshidrogenar de la manera antes indicada y con un resultado igualmente satisfactorio el producto crudo que además contiene los elementos superiores de la polimerización. A continuación, de la mezcla resultante de la deshidrogenación se puede aislar, por destilación fraccionada en el vacío, el hidrocarburo de la fórmula $C_{20}H_{28}$, o se puede utilizar directamente la mezcla en estado crudo obtenida de la deshidrogenación.

E J E M P L O
=====

El diterpeno que sirve como sustancia de partida se obtiene de la manera siguiente : El carbón A se mezcla, agitando durante algún tiempo a la temperatura ordinaria, con ácido fosfórico puro, luego se escurre por aspiración la masa resultante y se elimina el exceso del ácido por lavaje con un disolvente orgánico indiferente. A continuación, se hacen reaccionar 100 partes en peso de dipenteno con 1 parte en peso de carbón A así preparado, calentándolos y agitándolos bien. La polimerización se inicia a una temperatura inferior a la del punto de ebullición y por consiguiente es preciso controlarla, mediante una refrigeración adecuada, a fin de que se desarrolle en la forma conveniente. Es recomendable mantener la temperatura de la reacción suficientemente alta para que el dipen-



teno siga hirviendo suavemente. Transcurridas unas horas la reacción está terminada. Se separan del producto resultante, por destilación, primeramente 20 partes en peso de
90 dipenteno y luego se obtienen, por destilación en el vacío, 74,8 partes en peso de diterpeno puro de la fórmula $C_{20}H_{32}$ además de 5,2 partes en peso de productos superiores de polimerización.

100 partes en peso de dicho diterpeno se calientan, a unos 300°, juntamente con 3 partes en peso del carbón A tratado con ácido fosfórico hasta que no se observe ninguna separación de hidrógeno. Una vez eliminado el carbón, el aceite deshidrogenado se somete a la destilación en el vacío. Finalmente se obtienen 95 partes en peso del nuevo hidrocarburo de la fórmula $C_{20}H_{28}$.

REIVINDICACIONES

105 1ª.- Procedimiento para la obtención de un hidrocarburo eficiente caracterizado porque el diterpeno que se obtiene por calentamiento de hidrocarburos terpénicos mono o bi-cíclicos en presencia de catalizadores, se deshidrogena luego calentándolo a temperaturas comprendidas entre unos 200 y 350° C en presencia de sustancias superficialmente activas.

110 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el diterpeno obtenido en presencia de sustancias superficialmente activas tratadas con ácido fos-



fórico o pentóxido de fósforo, se calienta, en presencia de dichas substancias activadas a temperaturas comprendidas entre unos 200° y 350° C.

115

3ª.- Procedimiento para la obtención de un hidrocarburo cíclico con arreglo a las reivindicaciones anteriores.



22 June 1958
CLARK, MOSEY & CO

====00000====