FOLIA FORESTALIA POLONICA

Seria B, zeszyt 13, 1979

WYDZIELANIE KWASU ABIETYNOWEGO I NEOABIETYNOWEGO Z ŻYWICY I KALAFONII SOSNOWEJ*

Zbigniew Rozmej, *Janina Foks*, *Aleksander Kwiatkowski*

Instytut Chemii i Technologii Organicznej oraz Żywnościowej Politechniki Gdańskiej

Synopsis. Opracowano metodę kontroli czystości kwasu abietynowego oraz neoabietynowego przy użyciu chromatografii cienkowarstwowej oraz spektrofotometrii w nadfiolecie. Czysty kwas abietynowy i neoabietynowy najkorzystniej wyodrębnia się metodą Harrisa i Sandersona [8]. Surowcem wyjściowym do otrzymania czystych preparatów wymienionych kwasów powinna być kalafonia. Żywica daje preparaty mniej czyste, natomiast z uwagi na łatwość usuwania z niej resztek kwasów abietynowych oceniona została jako korzystny surowiec do izolacji kwasów pimarowych.

WSTĘP

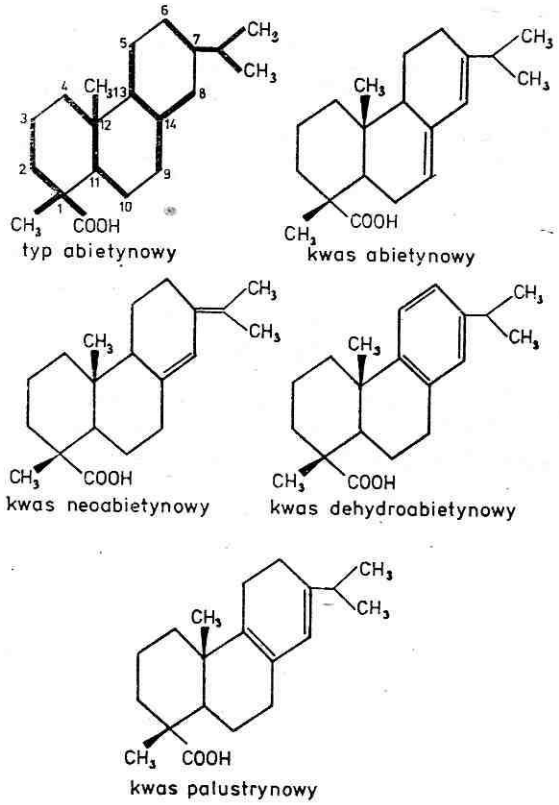
Ogólny skład chemiczny kalafonii znany jest od dawna, przy czym około 90% jej masy stanowią kwasy żywiczne o wzorze sumarycznym $C_{19}H_{29}COOH$, na resztę zaś składają się produkty utleniania kwasów żywicznych (hydroksykwasy), substancje nie zmydlające się, nikłe ilości substancji mineralnych i ewentualnie zanieczyszczenia. Pod koniec XIX wieku stwierdzono [10, 11], że kwasy żywiczne stanowią mieszaninę związków o tym samym wzorze chemicznym, przy czym wyodrębniono kwas lewopimarowy i dekstropimarowy. Z początkiem XX wieku pojawiły się liczne doniesienia o wykryciu kilkudziesięciu izomerów kwasów żywicznych, przy czym później okazało się, iż były to przeważnie mieszaniny kilku kwasów o różnych stopniach czystości, a więc o różnych — pośrednich własnościach. Prace te wskazały jednak na dużą labilność kwasów żywicznych, ich zdolność do izomeryzacji, ogólnie ujmując — nietrwałość po wyodrębnieniu z mieszaniny. W roku 1927 Balas [2] stwierdził, że kwasy żywiczne z aminami tworzą łatwo krystalizujące trwałe sole, w dalszych

* Praca dotowana przez Komitet Technologii Drewna Wydziału V PAN.

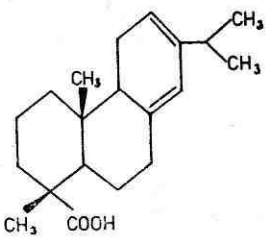
zaś badaniach ujawniono wybiórczą zdolność krystalizacji określonych kwasów żywicznych z pewnymi aminami. Współczesne środki analizy instrumentalnej pozwoliły w ostatnich 20 latach określić budowę kwasów żywicznych, a tym samym umożliwiły przeprowadzenie szczegółowej analizy kalafonii czy żywicy. Prace te są wynikiem badań głównie dwu zespołów: Harrisa i Sandersona (USA) oraz I. Bardyszewa (ZSRR). Do tej chwili jednak doniesienia z różnych ośrodków uzupełniają i częściowo zastępują fundamentalne prace obu wymienionych szkół, umożliwiając pełniejsze poznanie skomplikowanej mieszaniny, jaką w kalafonii tworzą kwasy żywiczne.

W żywicy i kalafonii sosnowej, świerkowej, jodłowej i modrzewiowej występuje około dwudziestu kwasów żywicznych. Każdy z tych kwasów został wyodrębniony przez kilku autorów, jednakże cechy fizyczne podawane przez tych autorów z reguły wykazują różnice. Wzory strukturalne zasadniczych kwasów żywicznych typu abietynowego podano na rysunku 1.

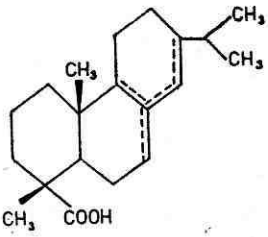
W pracy wcześniejszej J. Foks [6] przedstawiła metodę umożliwiającą określenie procentowej zawartości poszczególnych kwasów żywicznych w kalafonii i żywicy.



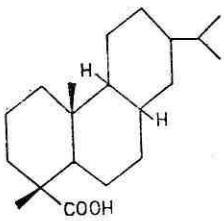
Rys. 1. Kwasy żywiczne typu abietynowego

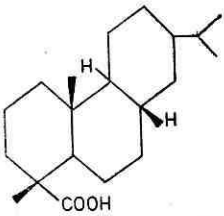


kwas lewopimarowy



kwasy dwuhydroabietynowe





kwasy czterohydroabietynowe
cis trans

Rys. 1a. Kwasy żywiczne typu abietynowego (dok.)

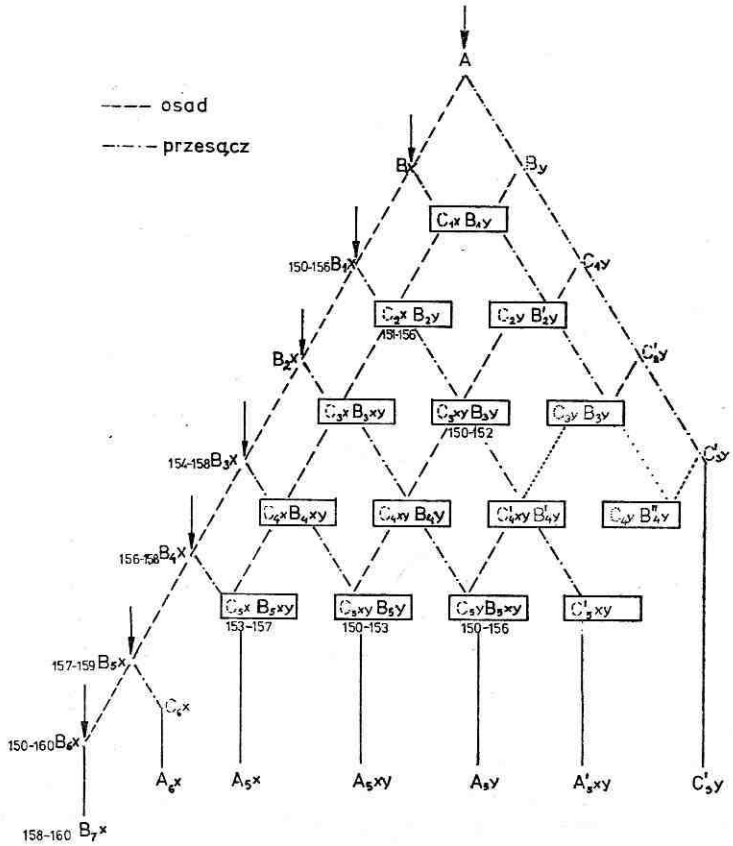
Metoda ta opiera się na rozdziale chromatograficznym oraz kontroli spektroskopowej w nadfiolecie. Badania te okazały się przydatne przy rozwiązywaniu problemu krystalizacji kalafonii, gdyż szybkość krystalizacji może być związana z obecnością określonych kwasów żywicznych.

W pracach badawczych poważnym utrudnieniem w interpretacji chromatogramów był brak wzorców, które pozwoliłyby z całą pewnością identyfikować rozdzielone składniki mieszaniny. Wydzielając kwasy żywiczne według przepisów znalezionych w literaturze stwierdzono na drodze chromatograficznej, że są to na ogół mieszaniny kilku składników. Opierając się na kontroli chromatograficznej i spektrofotometrycznej postanowiono wyodrębnić chociaż niektóre kwasy żywiczne w stanie całkowicie czystym, umożliwiającym stosowanie ich jako wzorców chemicznych.

I. METODYKA PRACY

Rozdział kwasów żywicznych na indywidua prowadzono przez strącanie soli amoniowych odpowiednich amin. Sole te krystalizowano wielokrotnie według schematu trójkątnego (rys. 2). Wytrącone sole A rozpuszczano w minimalnej ilości rozpuszczalnika (strzałka pionowa), uzyskując osad Bx oraz roztwór. Z roztworu uzyskiwano osad B_1y i odciek Cy. Osady rozpuszczano: Bx w porcji świeżego rozpuszczalnika, B_1y w zatężonym odcieku z krystalizacji związku B itd., przy czym

wielokrotna krystalizacja frakcjonowana pozwoliła na wydzielenie licznych frakcji o różnych własnościach fizycznych czy fizykochemicznych. Na rysunku 2 podano temperatury topnienia niektórych wydzielonych soli. Uzyskany tu związek B_7x jest czystą solą dwubutyloamoniową kwasu abietynowego.



Rys. 2. Schemat krystalizacji frakcyjnej soli dwubutyloamoniowych kwasów abietynowych z roztworu w octanie metylu

Kontrola czystości wydzielonych substancji prowadzona była spektrofotometrycznie i chromatograficznie. Kontrolę obecności związków o podwójnym wiązaniu sprzężonym prowadzono na podstawie pomiaru absorpcji promieniowania nadfioletowego w zakresie 200-400 nm. Kwasy żywiczne typu pimarowego, nie mające sprzężonych wiązań, wykazują maksima absorpcji w zakresie fal krótszych, nie rejestrowanych przez zwykły spektrofotometr.

Oznaczenia absorpcji w nadfiolecie prowadzono przy użyciu spektrofotometru „Spektronom 201", używając naważek odpowiadających stężeniu 0,02 g substancji w 1 litrze etanolu.

Chromatografię cienkowarstwową prowadzono na płytkach szklanych, pokrytych żelem krzemionkowym G, używając do rozwijania mieszaniny benzenu z etanolem w stosunku objętościowym 85:15. Obserwacje prowadzono w świetle fioletowym, po wysyceniu płyty parami jodu i po wywołaniu roztworem trójchlorku antymonu w kwasie octowym [7].

W niektórych przypadkach wykonywano widma w podczerwieni (szczególnie dla sprawdzenia nieobecności produktów utleniania), określono też skręcalność czy inne cechy związku. Z uwagi na małą trwałość większości czystych kwasów żywicznych, gdy było to możliwe — posługiwano się solami amin. W razie potrzeby wydzielano czyste kwasy żywiczne i natychmiast poddawano badaniom.

Surowcem wyjściowym w niniejszej pracy była kalafonia balsamiczna produkcji Zakładów Destylacji Żywicy w Zagórzu oraz żywica sosnowa otrzymana z tychże Zakładów. Zasadnicze cechy surowców wykazuje tabela 1.

II. WYODRĘBNIANIE CZYSTYCH KWASÓW ŻYWICZNYCH

1. IZOLACJA KWASU ABIETYNOWEGO

Izolację prowadzono porównawczo czterema metodami, których szczegóły znajdują się w cytowanej literaturze, a w których zastosowano też pewne ulepszenia wynikające z doświadczeń.

Metoda Arbuzowa [1], połączona ze wskazówkami Bardyszewa i Kochomskiej [5], polega na wydzieleniu soli sodowych kwasów żywicznych i następnie przeprowadzeniu ich w sole dwubutyloamoniowe. Mimo wielokrotnej krystalizacji nie udało się nam uzyskać czystego produktu. Główny rzut kryształów, mimo oczyszczania, nie osiągnął temperatury topnienia powyżej 145° C, co odbiega znacznie od temperatury 160° C podawanej w literaturze [1].

Metoda Arbuzowa zastosowana do wyodrębniania kwasu abietynowego z żywicy — zgodnie z przepisem autora — prowadzi do wytrącenia całej ilości kwasu abietynowego i neoabietynowego. Otrzymana sól dwubutyloamoniowa kwasu abietynowego, mimo wielokrotnej krystalizacji, osiąga temperaturę topnienia znacznie niższą od cytowanej przez autora metody (w naszych badaniach 140-143° C wobec 160° C u Arbuzowa). Ponieważ przesącz jest tutaj względnie czysty (krzywa UV nie

Tabela 1

Cechy surowców wyjściowych

Surowiec	Liczba kwasowa	Liczba zmydlania	Części obojętne %	Zawartość hydroksykwasów %	Temperatura mięknienia KS °C
Żywica	111	124	9	1,9	—
Kalafonia	178	183	4,1	—	75

Tabela 2

Sole amoniowe kwasu abietynowego

Autor metody	Amina	Temperatura topnienia soli °C	Wydajność frakcji %	Skręcalność właściwa °
Arbuzow + Bardyszew (kalafonia)	dwubutylo-	136-145	46	−51
Arbuzow (żywica)	dwubutylo-	140-143	12	−46
Harris, Sanderson	dwubutylo-	150-160	65	−67,3
		135-145	11	—
Bardyszew	dwuacetono-	140-150	65	—
		158-160	4,5	—
Bardyszew	bornylo-	166-168	0,5	—
Wg Arbuzowa [1]	dwubutylo-	159-160	—	−69

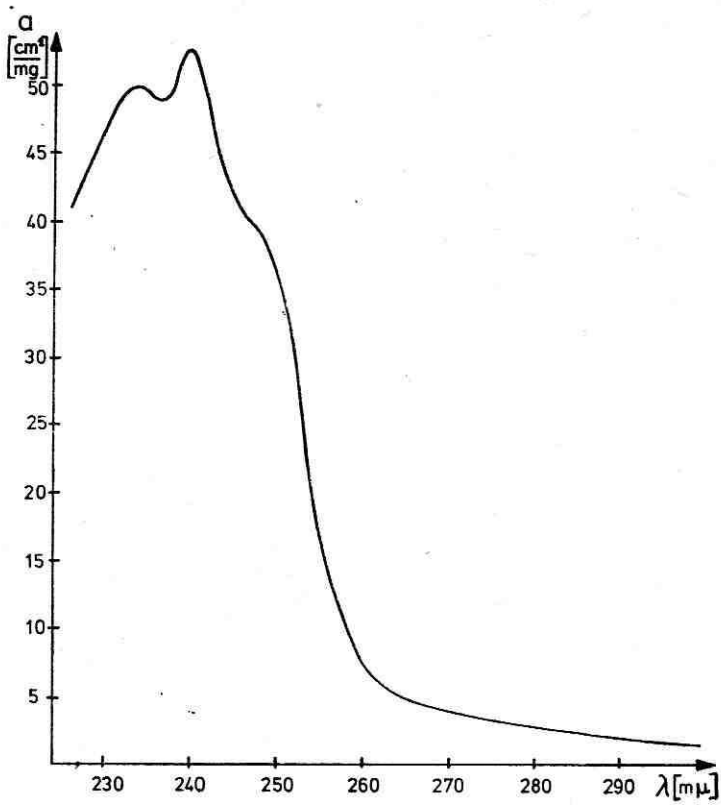
wykazuje maksimum absorpcji przy 241 nm), metoda ta może być przydatna przy usuwaniu kwasów abietynowych z mieszaniny zawierającej kwasy pimarowe.

Metoda Harrisa i Sandersona [8] polega na wzbogaceniu kalafonii w kwas abietynowy drogą kwasowej izomeryzacji (w roztworze etanolu, wobec stężonego kwasu solnego, na gorąco i w atmosferze beztlenowej). Kalafonię po izomeryzacji rozpuszcza się w acetonie i zadaje dwubutyloaminą. Wytrącony osad krystalizowany jest z octanu metylu. Otrzymuje się znaczne wydajności kryształów o temperaturze topnienia zbliżonej do danych z literatury. Otrzymana sól po wielokrotnej krystalizacji jest czystą solą kwasu abietynowego, mogącą służyć jako wzorzec chromatograficzny (rys. 3).

Metoda amoniakalna Bardyszewa [4] polega na rozpuszczeniu kalafonii w acetonie i wysyceniu suchym amoniakiem w temperaturze poniżej 15° C. Osad soli dwuacetonoamoniowych po wielokrotnej krystalizacji z acetonu daje sól o temperaturze topnienia 158-160,5° C i wysokiej czystości, jednakże z małą wydajnością. Znaczna ilość soli dwuacetonoamoniowych (około 65 % wydajności, temp. topnienia 140-150° C) zawiera również inne kwasy typu abietynowego i frakcja ta może służyć do dalszych badań.

Metoda bornyloamoniowa Bardyszewa [3] jest bardziej pracochłonna. Do roztworu kalafonii w eterze naftowym dodaje się nasyconego roztworu bornyloaminy; po kilku- do kilkunastu dniach wypadają trudno sączące się kryształy, które po przemyciu eterem nabierają formę proszku i mogą być krystalizowane z etanolu. Otrzymuje się nikłe ilości czystej soli o temp. topnienia 166-168° C, gdy tymczasem w ługach macierzystych znajdują się większe ilości kwasu neoabietynowego.

Porównując cytowane metody można stwierdzić, że wzorcowy kwas abietynowy najkorzystniej otrzymuje się metodą Harrisa i Sandersona [8]. Wydzielony kwas abietynowy ma cechy opisane w literaturze: temp. topnienia 173° C, skręcalność właściwa 108°, maksimum absorpcji przy fali 241 nm.



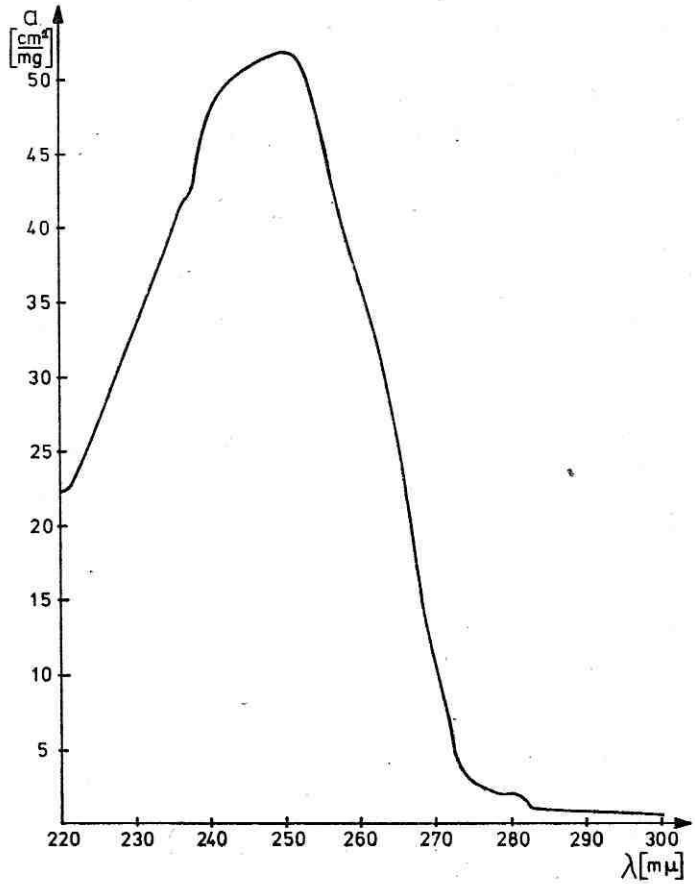
Rys. 3. Widmo w nadfiolecie soli dwubutyloamoniowej kwasu abietynowego (frakcja B_7x z rys. 2)

2. IZOLACJA KWASU NEOABIETYNOWEGO

Izolację przeprowadzono trzema metodami zaczerpniętymi z literatury i jedną, stanowiącą połączenie cytowanych metod.

W metodzie Harrisa i Sandersona [8] kalafonię rozpuszczono w acetonie i zadano acetonowym roztworem dwuetyloaminy w temperaturze poniżej 50° C. Po upływie doby krystalizuje szary osad (77 %), który po wielokrotnej krystalizacji z acetonu daje około 20 % soli o temp. topnienia 112-119° C i skręcalności $\alpha_D = 63{,}1°$ (według literatury skręcalność wynosi 70°). Sól tę przeprowadzono w sól butanoloamoniową, którą wielokrotnie krystalizowano z acetonu. Ostatecznie uzyskano 0,51 % soli o temp. topnienia 160-163°C i skręcalności właściwej +24,3° oraz nikłą ilość soli o temp. topnienia 163-169° C i cechach niemal czystego kwasu neoabietynowego (rys. 4).

Metoda Pigulewskiego i Kostienki [9] polega na rozpuszczeniu kalafonii w możliwie małej ilości eteru etylowego, po czym dodaje się roztwór dwuetyloaminy w eterze etylowym. Po upływie doby wytrąca się szary, gruboziarnisty osad, który po



Rys. 4. Sole butanoloamoniowe kwasu neoabietynowego (temp. topnienia 163-169°C)

przemyciu eterem poddaje się wielokrotnej krystalizacji z acetonu, uzyskując produkt końcowy w mniejszej ilości i o gorszych cechych niż z metody poprzedniej.

Jako następną sprawdzono metodę Bardyszewa i Kochomskiej [5]. Kalafonię rozpuszczono w acetonie, krystalizowano i osad krystaliczny rozpuszczono w eterze naftowym. Roztwór ten po stężeniu zadawano etanoloaminą, otrzymując drobnokrystaliczny, proszkowaty osad, który po przemyciu eterem naftowym i wysuszeniu miał cechy wskazane w tabeli 3. Skręcalność właściwa tego produktu odbiega od danych literaturowych, jednakże widmo w nadfiolecie wskazuje, iż preparat jest czyściejszy niż uzyskany poprzez sól dwuetyloamoniową.

Ponieważ sól butanoloamoniowa z metody Harrisa wykazywała najwyższą czystość, postanowiono połączyć metodę Pigulewskiego (szybką) z metodą Harrisa (efektywną). W metodzie łączonej sól dwuetyloamoniową z 3 krystalizacji prze-

Tabela 3

Sole amoniowe kwasu neoabietynowego

Autor metody	Amina	Temperatura topnienia soli °C	Wydajność frakcji %	Skręcalność właściwa °
Harris, Sanderson	dwuetylo-	112-119	20,0	+63,1
	butanolo-	160-163	0,51	+24,3
	butanolo-	163-169	ślady	nie ozn.
Pigulewski Kostienko	dwuetylo-	112-118	7,5	+58,5
Bardyszew, Kochomska	etanolo-	124-134	31,0	−54,5
Mieszana	butanolo-	159-161	0,1	nie ozn.
Wg Bardyszewa [4]	etanolo-	113-134	—	+49,7
Wg Harrisa [8]	butanolo-	—	—	+70

prowadzono w sól butanoloamoniową, uzyskując nieznacznie wyższą wydajność produktu o cechach niższych od uzyskanych w metodzie oryginalnej (tab. 3), jednakże czas przygotowania preparatu był o połowę krótszy niż w metodzie Harrisa.

Jak wynika z doświadczeń, czysty wzorzec kwasu neoabietynowego można uzyskać metodą Harrisa i Sandersona [8], jednakże jest to metoda bardzo żmudna, prowadząca do otrzymania poniżej 0,1 % żądanego produktu w stosunku do wyjściowej kalafonii. Inne metody prowadzą do otrzymania preparatów zawierających domieszki innych kwasów, najczęściej abietynowego.

Przeprowadzone doświadczenia pozwoliły stwierdzić, że dwuetyloamina nie strąca selektywnie kwasu neoabietynowego, co sugeruje literatura [9]. Amina ta daje sole krystalizujące z acetonu w postaci rozetek. Spektroskopia w nadfiolecie pozwala stwierdzić, że sól ta jest mieszaniną kwasu abietynowego i neoabietynowego.

Podobnie w literaturze napotyka się wzmianki, że butanoloamina strąca z roztworu acetonowego lub eterowego sole amoniowe kwasu neoabietynowego. Okazuje się, że w obecności większej ilości kwasu abietynowego wytrącają się przede wszystkim sole butanoloaminowe tego kwasu, butanoloamina zaś może być wykorzystana do wzbogacenia już wyodrębnionej frakcji kwasu neoabietynowego. Dla wstępnego wytrącania kwasu neoabietynowego najbardziej selektywna okazała się etanoloamina.

Z doświadczeń przeprowadzonych przy użyciu żywicy i kalafonii okazało się, że czysty kwas abietynowy i neaobietynowy łatwiej i z lepszą wydajnością uzyskuje się z kalafonii. Żywicę natomiast łatwiej jest oczyścić z resztek kwasów typu abietynowego, dlatego ewentualne badania kwasów pimarowych powinny być prowadzone przy użyciu żywicy jako substancji wyjściowej.

LITERATURA

1. Arbuzow B. A., Hismatullina A. T.: O sostawie smolanych kisłot żiwicy Pinus Pithuysa i Pinus insignis. „Izw. AN SSSR, Seria Chimji" 1958; 2.
2. Balas F., Brzak J.: The preparation of active sandaracopimaric acids and its derivates". Collect. Czechoslov. Chem. Comm". 1929; 1, s. 306 (CA 1929; 23 oraz „Chem. Zentr." 1929; 100].
3. Bardyszew J. J., Czerczec H. A.: Smolane kisłoty żiwicy sosny krymskoj (Pinus pallasiana). „Żurn. Prikł. Chim." 1958; 31.
4. Bardyszew J. J., Czerczec H. A., Kochanskaja Ż. F.: K woprosu o prirodie smolanych kisłot żiwicy kiedra sibirskogo (Pinus sibirica). „Żurn. Prikł. Chim". 1961; 34.
5. Bardyszew J. J., Kochomskaja W. W.: Smolane kisłoty. I. O. prirodie sapinowoj kisłoty. „Żurn. Obszcz. Chim." 1958; 28.
6. Foks J.: Zmiany zachodzące w żywicy, kalafonii i terpentynie pod wpływem stymulowanego żywicowania. Gdańsk 1970 (maszynopis).
7. Foks J., Rozmej Z.: Nowoczesne metody analizy kalafonii. „Prace ITD" 1967; 14.
8. Harris G. C., Sanderson T. F.: Resin acids. An improved method of isolation of resin acids. „J. Am. Chem. Soc." 1948; 70.
9. Pigulewskij G. W., Kostienko W. G.: Nieoabietynowaja i abietynowaja kisłoty — pierwycznyje smolane kisłoty żiwicy sibirskoj pichty (Abies sibirica). „Żurn. Prikł. Chim." 1960; 33.
10. Vesterberg A.: Über Pimarsäuren. „Ber." 1885. s. 3331.
11. Vesterberg A.: Über Pimarsäuren. Lävopimarsäure. „Ber". 1887.

Збигнев Розмей, Янина Фокс, Александер Квятковски

ВЫДЕЛЕНИЕ АБИЕТИНОВОЙ И НЕОАБИЕТИНОВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ СОСНОВОЙ СМОЛЫ И КАНИФОЛИ

Краткое содержание

Сравнивалось несколько методов выделения абиетиновой и неоабиетиновой кислот, которые состоят в образовании кристаллических солей смоляных кислот и аминов. Наиболее правильным оказался метод Харриса и Сандерсона [8].

Констатировано значительную пригодность тонкослойной хроматографии, а также ультрафиолетовой спектроскопии для контроля чистоты выделенных препаратов. Констатировано, что, несмотря на замечания в литературе [9], диэтаноламин не является селективным реактивом для выделения неоабиетиновой кислоты) хотя он осаждает соли богатые неоабиетиновой кислотой. Сходным образом, информация о бутаноламине [4], как факторе осаждающим чистые соли неоабиетиновой кислоты не совсем точная. Бутаноламин является селективным реактивом для неоабиетиновой кислоты только в случае отсутствия абиетиновой кислоты в растворе.

Сравнение источников сырья смоляных кислот позволяет констатировать, что канифоль является соответствующим сырьём для выделения чистых кислот абиетинового рода. Сосновая смола, зато, как более легкая для очистки от остатков абиетиновых кислот, является выгодным исходным материалом для выделения чистых смоляных кислот пимарового типа.

Zbigniew Rozmej, *Janina Foks*, *Aleksander Kwiatkowski*

ISOLATION OF ABIETIC- AND NEOABIETIC ACIDS FROM PINE GUM AND GUM COLOPHONY

Summary

Some methods of isolation of resin acids were compared to obtain pure abietic- and neoabietic acids. All methods used were those yielding crystalline salts of resin acids with amines. The crop of purest acids was obtained by method described by Harris and Sanderson [8].

UV spectroscopy as well as TLC were found as the most usefull methods to controll the purity of isolated compounds. It was found, that despite of literature [9], diethylamine isn't the selective reagent for isolation of neoabietic acid, although this reagent forms mixture rich of this acid. Similar observation was taken for butanolamine [4]. We observed butanolamine is the selective reagent precipitating salts of neoabietic acid only when abietic acid is absent in solution.

Comparison of sources of resin acids enables to find colophony as the right raw material to obtain pure acids abietic-type. Pine gum in the contrary is more easily purified from traces of abietic-type acids and therefore the gum is a more useful raw material for isolation of resin acids pimaric-type.

Praca wpłynęła do Komitetu Redakcyjnego w lutym 1974 r.