FOLIA FORESTALIA POLONICA

Seria B, zeszyt 8 1968

ZMIANY SKŁADU CHEMICZNEGO TERPENTYN SPOWODOWANE ICH AUTOOKSYDACJĄ

ИЗМЕНЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СКИПИДАРОВ, ВЫЗВАННЫЕ ПРОЦЕССОМ САМООКИСЛЕНИЯ

CHANGES IN CHEMICAL COMPOSITION OF TURPENTINES CAUSED BY THEIR AUTOXIDATION

Antoni Przybylak, Janina Łukaszyk, Zofia Idzior

Katedra Chemicznej Technologii Drewna WSR w Poznaniu

(Wpłynęło 15.XII.1966)

Synopsis. Physico-chemical properties of gum and pharmaceutical turpentines undergone substantial changes during 11 year storage period. Basing on analyses of turpentines stored under different conditions it was found, that quantitatively most important products of autoxidation were tertiary terpene alcohols.

WSTĘP

Terpentyna jako mieszanina nienasyconych węglowodorów terpenowych ulega w obecności powietrza samorzutnemu utlenieniu. Pierwszym produktem autooksydacji terpenów są wodoronadtlenki. W wyniku ich rozkładu powstaje mieszanina tlenków, alkoholi, aldehydów, ketonów, kwasów i polimerów terpenowych.

Szybkość utleniania terpentyn zależy od temperatury, ilości zawartych w nich nadtlenków, obecności katalizatorów oraz składu chemicznego. Badania Widmarka i Blohma (6) nad szybkością autooksydacji wykazały, że najłatwiej ulega utlenieniu Δ^3-karen, najtrudniej zaś β-pinen. Czas potrzebny do osiągnięcia tego samego stopnia utleniania wy-

nosił dla Δ^3-karenu 8 dni, dla d-limonenu 23 dni, dla α-pinenu 25 dni i β-pinenu 41 dni. Na podstawie danych literatury (2, 4) można przyjąć, że polska terpentyna balsamiczna zawiera około 50% α-pinenu i około 30% Δ^3-karenu. Duża zawartość zwłaszcza ostatniego z wymienionych terpenów jest przyczyną znacznej szybkości samoutlenienia się polskich terpentyn.

Wyjaśnienie przebiegu procesu utleniania krajowych terpentyn jest sprawą istotną, ponieważ umożliwi zorientowanie się co do kierunku zachodzących przemian chemicznych oraz ułatwi wyciągnięcie wniosków co do możliwości wykorzystania tej reakcji w praktyce.

Celem niniejszej pracy było ilościowe określenie niektórych produktów autooksydacji z uwzględnieniem zmian fizyko-chemicznych właściwości badanych terpentyn.

I. OPIS BADAŃ

Do badań użyto terpentynę balsamiczną i farmaceutyczną z Destylarni Żywicy w Zagórzu. Po jednej próbie z obu terpentyn umieszczono w balonie szklanym oraz w pocynkowanej beczce benzynówce. Do terpentyny farmaceutycznej w balonie szklanym dodano 0,001% hydrochinonu w celu stwierdzenia jego skuteczności jako inhibitora. Wytypowany do oznaczeń materiał magazynowano w temperaturze pokojowej przez 11 lat, w celu uzyskania porównywalnego stopnia autooksydacji ze stopniem utleniania terpentyn w warunkach sztucznych.

Poszczególne oznaczenia wykonano metodami ogólnie przyjętymi w chemii terpenów. Zawartość aldehydów i ketonów określano metodą fenylohydrazynową (3). Do oznaczania trzeciorzędowych alkoholi użyto metodę dehydratacji (1).

II. UZYSKANE WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Otrzymane wyniki zestawiono w tabeli 1. Stanowią one wartości średnie z trzech oznaczeń.

Zgodnie z oczekiwaniem właściwości fizyko-chemiczne przechowywanych przez 11 lat terpentyn uległy znacznym zmianom. Z danych tabeli 1 wynika, że szybkość reakcji utleniania terpentyny balsamicznej jest nieco mniejsza niż magazynowanej w tych samych warunkach terpentyny farmaceutycznej. Wyjaśnienie tej różnicy napotyka na trudności z uwagi na brak danych co do składu chemicznego terpentyny farmaceutycznej. Większe zmiany w obu badanych terpentynach, zmagazynowanych w balonach szklanych, aniżeli w próbach tych samych terpentyn przechowywanych w beczkach benzynówkach świadczą o przyśpieszającym reakcję

Tabela 1

Właściwości oraz skład chemiczny badanych terpentyn

Lp.	Rodzaj terpentyny	Gęstość	Lepkość wcP	Współczynnik załamania światła	Skręcalność właściwa	Ciężar cząsteczkowy metodą kryoskopową	Początkowa temperatura wrzenia w °C	Zawartość destylatu do 170°	Pozostałość po odparowaniu	Liczba nadtlenkowa metodą Nozaki	Liczba jodowa metodą Hanusa	Liczba kwasowa	Liczba zmydlenia	Liczba estrowa	Zawartość wody	Zawartość aldehydów i ketonów	Zawartość alkoholi terpenowych III-rzędowych
		w temp. 20° C						w %							w %		
1.	Terpentyna balsamiczna nieutleniona	0,8604	1,52	1,4708	+21,02°	141	157	83	0,21	25	208	0,8	4,4	3,6	0,0	3,1	2,6
2.	Terpentyna balsamiczna magazynowana przez 11 lat w balonie szklanym	0,9154	4,62	1,4802	+19,70°	193	93	54	1,15	334	93	2,2	26,3	24,1	1,1	4,0	40,5
3.	Terpentyna balsamiczna magazynowana przez 11 lat w beczce benzynówce	0,8798	2,04	1,4748	+18,55°	153	128	72	0,62	323	108	1,0	16,8	15,8	0,6	4,7	20,8
4.	Terpentyna farmaceutyczna nieutleniona	0,8588	1,28	1,4670	+24,03°	140	151	90	0,50	24	208	0,3	2,9	2,6	0,0	2,2	2,4
5.	Terpentyna farmaceutyczna magazynowana przez 11 lat w balonie szklanym	0,9345	4,98	1,4831	+19,20°	190	102	51	0,96	530	90	2,9	32,4	29,5	1,3	4,9	48,2
6.	Terpentyna farmaceutyczna magazynowana przez 11 lat w beczce benzynówce	0,9276	3,92	1,4821	+18,70°	181	107	52	0,56	319	95	2,9	26,8	23,9	1,4	4,8	33,4

utleniania działaniu światła słonecznego. Dodatek hydrochinonu (0,001%) do terpentyny farmaceutycznej okazał się nieskuteczny. Stwierdzono to również w jednej z poprzednich prac (5).

Charakterystyczny jest w utlenionych terpentynach wzrost liczby kwasowej i liczby zmydlania. Powstające w wyniku autooksydacji kwasy ulegają w znacznym stopniu estryfikacji wytworzonymi w tym procesie alkoholami. Ilość estrów wyraźnie rośnie w miarę zwiększania się stopnia utleniania terpentyn. Stwierdzono również obecność wody w początkowo bezwodnych terpentynach. Świadczy to, że część wytworzonych związków ulega rozkładowi z powstaniem wody. Szczególnie znamienny jest wzrost zawartości trzeciorzędowych alkoholi. W utlenionych terpentynach ilość tych substancji waha się w granicach od 21—48%, gdy w terpentynach wyjściowych zawartość alkoholi wynosiła zaledwie 2,5%. Biorąc pod uwagę również wzrost ilości aldehydów i ketonów można przyjąć, że w czasie 11-letniego przechowywania uległo przemianie chemicznej około 20—50% terpenów zawartych w terpentynie. W związku z uzyskanymi wynikami można stwierdzić, że głównym kierunkiem reakcji autooksydacji terpentyn w przyjętych warunkach badań jest tworzenie się trzeciorzędowych alkoholi terpenowych.

Prace z tego zakresu są nadal kontynuowane. Mają one na celu ustalenie parametrów autooksydacji terpentyn, które by zapewniły maksymalną wydajność trzeciorzędowych alkoholi terpenowych.

ИЗМЕНЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СКИПИДАРОВ, ВЫЗВАННЫЕ ПРОЦЕССОМ САМООКИСЛЕНИЯ

Краткое содержание

Одна часть предназначенных для исследования скипидаров хранилась в период 11 лет в металлических сосудах (бензинных бочках), другая часть — в стеклянных балонах. В качестве ингибитора самоокисления фармацевтического скипидара хранившегося в стеклянном сосуде добавляли гидрохинон.

В результате проведенных опытов было доказано, что параллельно с изменением физико-химических свойств испытанных скипидаров произошли существенные изменения в их химическом составе. После указанново периода хранения испытанные скипидары содержали соответственно 21 и 48% третичных терпеновых спиртов. Обнаружено также присутствие альдегидов и кетонов.

Результаты опытов показали, что существуют некоторые различия между разными видами скипидаров, а также между свойствами одного скипидара в зависимости от условий хранения.

CHANGES IN CHEMICAL COMPOSITION OF TURPENTINES CAUSED BY THEIR AUTOXIDATION

Summary

One part of intended for testing turpentine samples were stored during 11 year period in metal containers viz. petrol drums, while another part was stored in carboys. In order to inhibit autoxidation processes, hydrochinone was added to the pharmaceutical turpentine in one of carboys. Investigation proved that along with the changes of physicochemical properties of investigated turpentines, also substantial changes in their chemical composition were occuring.

After the termination of above mentioned storage period, investigated turpentines contained 21—48% of tertiary terpene alcohols. The presence of aldehydes and ketones was also confirmed. Investigation results are proving that there are some differences between tested turpentines as well as between the same turpentines stored under different conditions.

LITERATURA

1. ASTM. D-802-49: Sampling and Testing Pine Oil.
2. Bukała M., Kuczyński H.: Roczniki Chem. **26**, 59 (1952).
3. Gildenmeister E., Hoffmann F.: Die ätherischen Öle, Berlin, 1960, t. 2, str. 218.
4. Matawowski A., Tomaszewska L., Zacharewicz W.: Przemysł Chem. **10**, 11 (1954).
5. Prosiński St., Przybylak A.: Prace Instytutu Technologii Drewna 10, nr 1, 109 (1963).
6. Widmark G., Blohm S. G.: Acta Chem. Scand., 11. 392 (1957).