

Tesis de Posgrado

Isomerización del pineno a canfeno

Alvarez, Ildefonso

1950

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Alvarez, Ildefonso. (1950). Isomerización del pineno a canfeno. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0611_Alvarez.pdf

Cita tipo Chicago:

Alvarez, Ildefonso. "Isomerización del pineno a canfeno". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1950.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0611_Alvarez.pdf

Año del Libertador General San Martín

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS FÍSICAS Y NATURALES

-----o-----

ISOMERIZACIÓN DE PINENO A CAMFENO

Por

Ildefonso Alvarez

para optar al título de Doctor en Química

-----o-----

Tesis?

CATEDRA DE QUÍMICA ORGÁNICA

(Ingeniería Industrial y Ciencias Naturales)

Padrino de Tesis:

Profesor Dr. Rafael A. Llorioja

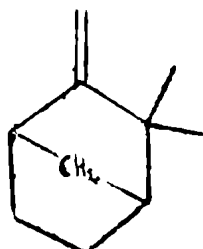
A MIS PADRES

A MI ESPOSA

A MIS PROFESORES

Quiero dejar constancia aquí de mi reconocimiento a todas las que colaboraron para que este trabajo pudiera llevarse a cabo. Al Dr. Rafael A. Fabricia por sus valiosas enseñanzas e inestimables consejos; a las autoridades y personal del Instituto Tecnológico (M.I.C.) que me proporcionaron respectivamente elementos de trabajo y desinteresada colaboración, en particular a la Dra. M. Mourquie que tuvo a su cargo las determinaciones analíticas, y finalmente a la Cátedra de Química Orgánica (1er. curso) por haberme permitido utilizar la columna de destilación.-

C A M F E N O



El camfeno (3,3-dimetil-2-metilcamfano) es el único terpeno bicíclico sólido que se encuentre en la naturaleza, y por esta razón es probablemente el único que ha sido obtenido puro y libre de isómeros. El 1-canfeno fué separado por primera vez por Govulov en 1888 de los aceites esenciales del "Abies Sibirica". Actualmente se ha encontrado en 85 aceites esenciales (1).-

El camfeno ha sido preparado en el laboratorio muchos años antes de su descubrimiento en la naturaleza. Después de la preparación del cloruro de bencilo efectuada por Kink en 1802 se hicieron muchos ensayos con objetos de eliminar el halógeno, hasta que Opperman en 1851 por la acción de la cal y de otras bases, obtuvo una sustancia parcialmente cristalizada de fórmula $C_{10}H_{16}$ que indudablemente conte-

mía canfeno. Los experimentos fueron repetidos por Dumas en 1833, obteniendo el mismo hidrocarburo de Opperman el que llamó canfeno.-

En 1859 Berthelot por primera vez preparó canfeno puro por oxidación del "Alcanfor artificial" (cloruro de borsilo) con un exceso de acetato o benzoato de sodio en tubo cerrado a 240-260 °C. Lo describió como un sólido cristalino de punto de fusión 46°C y de punto de ebullición 160°C que al ser oxidado con nitrato de potasio produjo alcanfor.-

Los intentos de preparar canfeno a partir del borsilo fueron numerosos, hasta que Oppenheim y Ruff en 1874 investigaron la acción del pentóxido de fósforo sobre el borsilo y describieron un hidrocarburo que probablemente fuera canfeno impuro, hasta que Veillon demostró definitivamente en 1885 que en esta reacción se formaba canfeno.-

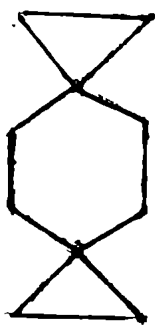
Pese a que el canfeno cristalino idéntico, era dudoso que los productos obtenidos por los distintos métodos fueran estructuralmente iguales. Esta cuestión fue resuelta por Aschan en 1911, cuyos trabajos demostraron categóricamente dicha identidad.-

Como el canfeno tiene una marcada tendencia a sufrir reestructuraciones intramoleculares, se de-

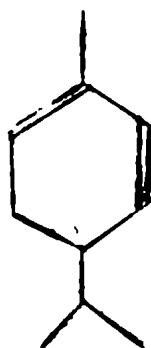
Determinación de su constitución fue un problema difícil que dio lugar a numerosas controversias.-

Hayashi en 1870, asignó al compuesto la estructura de un hidrocarburo saturado (fórmula I), mientras que Kekulé en 1875 sugirió la fórmula II, basada en la observación de que el alcañón poseía fácilmente a derivados del benceno (p-alceno). Armstrong por su parte en 1878 sugirió la estructura ciclotrica con una ligadura etilénica (fórmula III).-

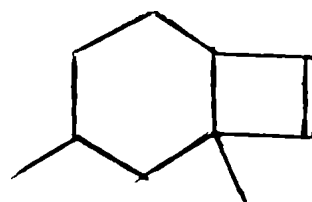
Las investigaciones de Kammerikoff, efectuadas en 1885 sobre las refracciones moleculares del alcañón, del bornesol y sus derivados, le demostraron que ellos contenían una estructura saturada, por lo que dedujo que la eliminación de agua del bornesol debe dar un hidrocarburo saturado tricíclico o uno ciclotrico con una ligadura etilénica.-



(I) Hayashi



(II) Kekulé



(III) Armstrong

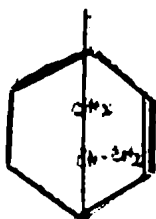
Krüger en 1888 se inclinó por la primera alternativa, pero cuatro años más tarde coincidió con la conclusión a que había llegado Wallach en 1887, o sea que

el canfeno era un hidrocarburo bicíclico con una ligadura etilénica coincidente con la segunda hipótesis de Kamonikov.-

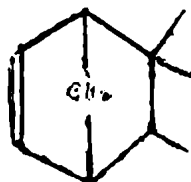
En el año 1899, Bredt aclaró la constitución del canfeno asignando la fórmula IV al canfeno y antes de que Wagner resolviera definitivamente el problema, Bouveault propuso la fórmula V, que se aproxima notablemente a la realidad.-



(IV) Bredt



(V) Bouveault

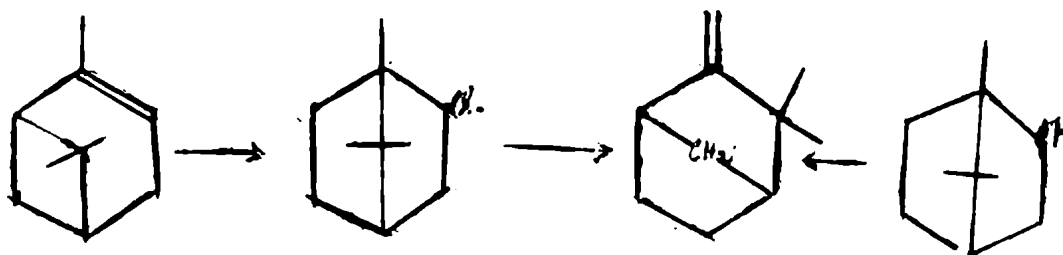


(VI) Tiemann

En 1899 Wagner hizo la sugerencia revolucionaria de que el canfeno y el canfeno no tenían el mismo esqueleto hidrocarbonado, que había una reestructuración intramolecular en el penacho del α -pineno o cloruro de bornilo o bornesol (fórmulas VII, VIII, IX y X), y que la deshidrogenación del primero o la deshidratación del segundo traía aparejada también otra reestructuración.-

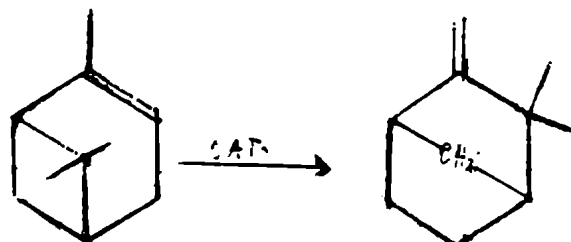
Esta nueva fórmula para el canfeno, que solamente difería de la propuesta por Tiemann en 1895 (fórmula VI) en la posición de la doble ligadura, fue confirmada por los trabajos del mismo Wagner y Brickner

efectuados en 1979 (2).-



(VII) α -Pinoeno (VIII) α -Pinoeno (IX) Camfeno (X) Borneol
de bornilo

ISOMERIZACION DEL PINENO A CAMFENO



Gurvich (2), estudiando los fenómenos de adsorción en la catálisis heterogénea, observó que, al mezclar a temperatura ambiente pineno con 5% de tierra de Florida (floridina) recientemente deshidratada, se producía una reacción muy violenta y por fraccionamiento separé camfeno en una proporción del 6 al 7%.-

Otros catalizadores, tales como el negro de humo y la alúmina, que tienen propiedades adsorbentes, no mostraron acción catalítica sobre el pineno, aparte de un pequeño desprendimiento de calor. Gurvich observó también que la violencia de la reacción no se debía al oxígeno adsorbido en la superficie de la floridina, pues al eliminar éste no hay alteración de su actividad.-

En otro trabajo (4), este autor refirma la presencia de camfeno al tratar el pineno con la floridina y, con el fin de dar una explicación correcta al primer caso conocido en aquella época de catálisis heterogénea a baja temperatura, describe las conclusiones a que arriba de acuerdo con los hechos experimentales, que se pueden resumir de la siguiente manera.-

- a) La cantidad de polímeros formados disminuye cuando aumenta la temperatura a que se realiza la experiencia.-
- b) Los productos primarios resultantes de la acción de la floridina sobre el pineno son los politerpenos, que cuanto más alta es la temperatura de la reacción más rápidamente se descomponen en monómeros.-
- c) El contenido de agua del catalizador es muy importante. Las floridinas con distintos porcentajes de agua tienen distintas actividades.-
- d) Cuando se deshidrata la floridina y se permite que reabsorba agua no se obtiene un catalizador activo.-
- e) Destaca el interesante hecho experimental de que si esta reacción se inicia a la temperatura ambiente, es muy violenta, pero si se inicia a -20°C y se deja calentar con lentitud, al llegar a la temperatura ambiente la reacción prosigue con velocidad controlada.

Espequeando sobre tales conclusiones parciales

Gurvich formula tres hipótesis sobre el mecanismo de esta reacción (5)

1o.- La molécula de pineno se reordena directamente sin la formación de intermediarios.-

2o.- El pineno se combina con el agua de hidratación de la floridina para dar un alcohol intermediario que después por deshidratación produciría el hidrocarburo isómero.-

3o.- La floridina polimeriza primero al pineno como consecuencia de una intensa adsorción y, como esta polimerización es fuertemente exotérmica, el calor desarrollado destruye a los polímeros formando moléculas más simples.-

Tilsen y Armstrong (6) observaron tales descomposiciones con formación de canfeno, terpineno y otros monoterpenos en la destilación de mezclas de politerpenos provenientes de la polimerización del pineno con ácido sulfúrico concentrado.-

Gurvich considera que todos los casos de catálisis heterogénea por él citados, y entre ellos el del pineno y la floridina, pueden ser incluídos dentro de los fenómenos de adsorción, vale decir, que no se forman compuestos intermedios con el catalizador.-

Considerando todos estos fenómenos, este investigador llega a las siguientes conclusiones:

10.- Los productos primarios resultantes de la acción de la floridina sobre el pineno son los politerpenos.-

20.- Los monoterpenos lácticos se forman a raíz de la destrucción de estos politerpenos por el calor de polimerización.-

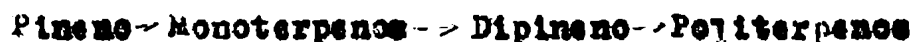
30.- El agua de hidratación de la floridina juega un papel muy importante en el desarrollo de la reacción.-

Venable (7) criticó severamente las conclusiones de Gurvich, pues encontró que en las condiciones indicadas por el investigador ruso no se formaba canfeno, por lo que supuso que el canfeno separado ya estaría presente en la esencia de trementina rusa de la cual aquel investigador probablemente obtuvo su pineno.-

Venable también dejó establecido que el dipineno presente en los productos de alto punto de ebullición (320°C) se forma casi siempre cuando un terpeno se trata con tierra fuller activada. Agregó al ejemplo del- α -pineno los del dipenteno, terpineno, canfeno, β -pineno, limoneno y sabineno, haciendo notar que los compuestos aromáticos como el p-cimeno no son reactivos.-

Menció también la discordancia entre sus trabajos y los de Gurvich al encontrar una relación ma-

por de terpenos a politerpenos en los productos de rescoión a bajas temperaturas que en los de alta temperatura, opinando que el esquema de la rescoión en el caso del pineno es el siguiente:



Kuwata (8) estudió la acción de las arcillas ácidas japonesas sobre el pineno, obteniendo rendimientos de canfeno del orden del 45%. Este investigador adoptó el esquema de Versible suponiendo que los polímeros pueden ser productos tanto de la polimerización del canfeno y dipenteno como de la polimerización inmediata del pineno. La última suposición es muy probable pues concuerda con las reglas de la polimerización de los hidrocarburos dada por S.V. Lavdey.-

La arcilla ácida japonesa, estudiada y preparada sintéticamente por Kameyama y Oka (9), contiene 50-60% de SiO₂ y de 10-20% de Al₂O₃. Dichos autores estudiaron también los calores de polimerización del pineno por acción de la arcilla ácida japonesa y compararon valores con los obtenidos con el carbón, fluoridina, gel de sílice y carbón animal.-

Gevas y Montanes (10), tratando el pineno a 150-200°C con sílice, carbón activo, kieselguhr u óxido de manganeso, encontraron que se formaba dipente-

no pero no pudieron establecer la presencia de canfeno. La formación del dipenteno fué atribuida a una simple transformación del pineno por el calor.-

Examinando la patente francesa N° 412.600 de la "British & Continental Camphor Ltd", que obtenía canfeno por tratamiento del pineno con Al_2O_3 a reflujajo por 18 horas, Kulesy (11) llegó a la conclusión que no se producía canfeno en esas condiciones. Isomerizó en la fase vapor a 200-300°C encontrando solamente trazas de canfeno en el producto tratado.-

T. Koebide (12), examinando los trabajos de Venable y de Gellies y Montaner, encontró que tratando pineno con 20% de carbón activado y calentando por una hora a 145-150 °C se obtenía 20-25% de canfeno y consiguió mejorar el rendimiento en un 10% adicionando ácido bórico o anhídrido bórico al carbón activado.-

Fujita (13) en vez de efectuar la isomerización del pineno a canfeno en la fase líquida, la hace en la fase vapor pasando a 300°C vapores de pineno y de agua sobre el carbón activado.-

Los productos laterales de la reacción con el p-cimeno y compuestos no saturado de propiedades físicas muy parecidas al tujano.-

V.B. Fischenko y V. Marga (14) confirmaron los resultados de Gurvich pues obtuvieron canfeno al tra-

ter con floridina, caolinas y bauxitas el pineno de la esencia de trementina francesa que, como se sabe no contiene canfeno (15).-

Estos autores consideraron que el esquema de Venable era más probable que el de Gurvich, tomando el canfeno y a los terpenos monocíclicos como resultado primario de la reacción y a los polímeros como secundarios. Justificaron sus puntos de vista con los siguientes resultados experimentales:

a) A altas temperaturas se obtienen más polímeros y menos canfeno.-

b) El canfeno calentado con floridina hasta 1000°C se polimeriza.-

c) Entre los productos de la descomposición de los polímeros a alta temperatura no se pudo encontrar canfeno.-

V.B.Tischenko y G.A.Rudakov (16) observaron que la isomerización del pineno a canfeno con arcillas activadas tiene mucho en común con la producida por los ácidos y que con este tipo de catalizador se produce una polimerización del canfeno y del dipenteno formado.-

Según estos investigadores la reacción concluye cuando todos los terpenos se han polimerizado, pero como la velocidad de formación del canfeno es mayor que la de su polimerización, si se interrumpe oportunamente

La reacción puede obtenerse una mezcla de terpenos parcialmente polimerizados cuyo principal componente es el canfeno, que puede llegar a ser el 60% del pineno original.-

Dupont, Dufou y Thueb (17) utilizaron como catalizador tierra de Mondan (localidad de los alrededores de París), que es arcillosa con propiedades desengrasantes. Obtienen rendimientos del orden del 30-30% y consiguen mejorarlos efectuando una dilución del pineno con polímeros obtenidos de otras reacciones, llegando así al 47%.-

G.A. Rudakov prosigue los trabajos iniciados con Fischenko y estudia la acción de las arcillas activadas sobre el dipenteno (18), Δ -3-careno (19), el canfeno (20) y el α -pineno (21). En el caso del α -pineno demuestra que los hidrocarburos esterificables resultantes de esta transformación catalítica consisten en canfeno y fenquenos. Las transformaciones máximas observadas dieron 50-55% de canfeno, 5-10% de fenquenos, 20-40% de terpenos monocíclicos y 5-10% de sustancias polimerizadas, no demostrándose la presencia de pineno en el punto de máxima transformación.-

Los polímeros obtenidos son principalmente

dímeros de terpenos monocíclicos, hecho este que indica que la velocidad de polimerización del dipenteno es más alta que la del pineno. Rudakov también demostró que el canfeno se polimeriza de 10 a 20 veces más lentamente que los terpenos monocíclicos.-

Rutovski y Lyubomirov (22) obtienen un catalizador muy activo al descomponer arcillas con ácido sulfúrico de una concentración del 67%, pues llegan a transformar el pineno en canfeno en un 78%, que sería el rendimiento más alto registrado en la literatura. Además demostraron que dicho catalizador consiste en sulfato de aluminio depositado sobre sílice coloidal.-

Empiezo de otros catalizadores

Hirao y Takano (23) en una serie de trabajos tratan la acción del ácido sulfúrico, clorhídrico y fosfórico en soluciones alcohólicas sobre el pineno.-

G. Swann (24) por su parte estudia la del sulfato de magnesio monohidratado sobre el pineno y, entre los productos de la isomerización, encuentran canfeno, tricicleno, ciclofenqueno, 6-fenqueno, 1-fenqueno, dipenteno y terpinoleno.-

Kondakov(25) obtiene rendimientos de canfeno del orden del 20 % respecto al pineno empleado, al tra-

tar a éste con tribromofenol, no encontrando variación de rendimientos al modificar la temperatura entre 120 y 240°C, la presión entre una y cuatro atmósferas y los tiempos de calefacción entre una y cincuenta horas.-

Guba y Roy (26) estudiaron la isomerización del α y β -pineno con diversos catalizadores y encuentran los mejores rendimientos (40-45%) al operar con Sb2O3.-

La isomerización térmica del pineno con o sin catalizadores en fase vapor hasta temperaturas de 400°C ha sido intensamente estudiada y no se menciona la formación de canfeno (27).-

Así Arbuzov (28), investigó este tipo de isomerización en el α y β -pineno encontrando entre los productos resultantes Δ^1 -cimenol (2,6-dimetil-2,4,6,7-tetraeno) en proporciones de 26% para el α y 20% para el β pineno.-

Dupont y Deyou (29) repiten este trabajo y, al isomerizar el α -pineno obtienen además del Δ^1 -cimenol y dipenteno, dos nuevos terpenos que designan con el nombre de α -pironeno y Δ -pironeno (1,1,2,3-tetrametil-3,5-ciclohexano dieno y 1,1,2,3-tetrametil-2,4-ciclohexano dieno).-

Goldblatt y Parkin (30) trabajando a 250-300°C con el α -pineno obtienen 40% de Δ^1 -cimenol, con formación de pequeñas cantidades de α y β -pironenos, y

y demuestran que la isomerización térmica del β -pineno en vez de dar α -ocimeno como pretendía Arbuzov, produce mirreno en una proporción del 70% del pineno empleado.-

El mecanismo de este tipo de isomerización fué estudiado posteriormente por Nikitin (31).-

Patentes

L. Montanari (32) patenta en el año 1910 un proceso por el cual se pueda obtener canfeno a partir de la esencia de trementina por medio de catalizadores tales como; sílice, silicatos de aluminio y calcio, caolín, arcillas, kieselguhr, tierras fuller, óxido rojo y fosfatos de calcio y aluminio, indicando como temperaturas convenientes las comprendidas entre 100 y 300°C.-

Esta patente es el primer antecedente acerca de la isomerización del pineno a canfeno teniendo el mérito de haber anticipado el uso de sustancias que muchos años después resultaron ser excelentes catalizadores.-

Otras patentes indican el uso de arcillas activadas por ácidos (33), vermiculita en presencia de

hidroquinona o 1-6-dihidroxi-naftaleno(34), piroferrita(35), halloysita(36) o clorita(37).-

V.I. Lyubomirov (38) patente un catalizador que sustancialmente consiste en arcilla preparada en la siguiente manera: se trata con HCl al 10% durante 6 horas, después de secada se humedece con p-neno, se calienta de una a dos horas a $140-150^{\circ}C$, se lava luego con alcohol y se seca. Con este catalizador Lyubomirov en su patente dice obtener rendimientos en benceno superiores al 70%. -

El empleo como catalizadores de sulfatos neutros que retienen una molécula de agua de cristalización hasta temperaturas de $280^{\circ}C$, está indicado en varias patentes(39, 40), dándose como ejemplos el $SO_4 \cdot Mg \cdot H_2O$ y sulfatos de Zn, Fe, Co, Ni, etc.-

También están indicados como catalizadores convenientes los ácidos silícicos, vanádicos, metabórico, titánico, antimónicos, fosfotungsticos y los sulfatos y fosfatos ácidos (41)

**ANALOGIA ENTRE LAS ACCIONES ISOMERIZANTES
DE LAS AROILLAS Y DE LOS ACIDOS SOBRE
EL PINENO**

Tischenko y sus colaboradores del Instituto Químico Forestal de Leningrado (16), estudiando la isomerización del pinene con aroillas, encontraron una gran semejanza entre esta transformación y la su-
cursa por los ácidos que estudiaron diversos autores entre los cuales se puede mencionar a Armstrong y Fildes (6) y a Kondakov y Saprikina (25,42).-

Estos dos últimos investigadores tratando la formación de los polímeros del pinene bajo la in-
fluencia de diversos catalizadores demostraron que, a pesar de la variedad de los mismos, los productos obtenidos en todos los casos son idénticos: diterpe-
nos y politerpenos.-

Obtuvieron sintéticamente los diterpenos del pinene y dieron un esquema general de su formación ba-
jo la acción de los ácidos.-

Kondakov hace encuadrar también en este esquema los casos de transformación catalítica del pineno por la floridina. Supone que el terpineol constituye el producto intermedio y que se forma a costa del agua de hidratación de la floridina.-

Los ácidos, al actuar sobre el pineno, pueden hacerlo de dos maneras, ya sea por adición a la doble ligadura, o por destrucción del anillo de cuatro términos.-

En el primer caso se obtiene el éster del hidrato de pineno que se isomeriza fácilmente en el éster de borneol. Este último se encuentra en equilibrio tautómero con los correspondientes ésteres de isoborneol y de hidrato de canfeno que se descompone fácilmente para dar canfeno.-

En el caso de la unión del ácido por medio del anillo de cuatro términos, éste se rompe y los ésteres del terpineol que constituyen el producto de la reacción se deshidratan en dipenteno y otros terpenos monocíclicos.-

Paralelamente con las descritas se producen las reacciones de polimerización del pineno y de los hidrocarburos resultantes de la acción de los ácidos.-

La correlación entre las velocidades de isomerización y polimerización define el estado del sis-

tama en un momento dado, y depende a su vez de la naturaleza de los ácidos y las condiciones de la experiencia. Así por ejemplo, el ácido sulfúrico a altas temperaturas produce la polimerización con la formación simultánea de canfeno (6).-

Tischenko supone la existencia de las mismas reacciones al agregar arcilla seca al pineno y que estas tienen lugar en la superficie de las partículas coloidales de los ácidos minerales complejos que forman las arcillas (alúmino silícicos), descomponiéndose los ésteres del borneol y del isoborneol con producción de canfeno y dipenteno.-

Rudakov (20), estudiando la acción de las arcillas activadas sobre el canfeno, encontró entre los productos de la reacción pequeñas cantidades de borneol, lo que indicaría la probable formación sobre la superficie del catalizador, de un éster alúmino-silícico del borneol, confirmando así el mecanismo propuesto por Tischenko.-

Este último investigador observa que la relación entre la composición de los productos de la reacción y la temperatura se subordina a la siguiente ley común para todos los catalizadores: de que mientras la producción de polímeros aumenta continuamente con el aumento de la temperatura, el rendimiento de canfeno y dipenteno aumenta sólo hasta un cierto límite.-

Si V_1 es la velocidad de formación de canfeno, V_2 la velocidad de polimerización, C la masa actuante de catalizador, C_p la masa actuante del pineno y C_o la masa actuante del canfeno, tendremos que:

$$V_1 = K_1 \cdot C \cdot C_p ; \quad V_2 = K_2 \cdot C \cdot C_o$$

Como C es constante durante toda la experiencia (suposición correcta solamente en el caso de que se hayan tomado grandes cantidades de catalizador, ya que en el transcurso de la reacción se produce el envenenamiento de su superficie), C_p disminuye y C_o aumenta continuamente, con lo que la velocidad de formación del canfeno se hace menor y la de su polimerización crece continuamente.-

En el momento en que ambas velocidades se igualan se obtendrá el máximo rendimiento de canfeno pues, sobrepasando este punto de la reacción, la velocidad de polimerización sobrepasará a la de formación.-

Tischenko estima que el tiempo es el único factor que diferencia la acción de los distintos catalizadores, cada uno de los cuales imprime a la reacción una velocidad diferente, y haciéndoles actuar durante tiempos inversamente proporcionales a dichas

velocidades, encuentre en todos los casos iguales cantidades de cenizas y polímeros.-

Respecto a la acción de los distintos componentes de la arcilla, sobre su acción catalítica, Tischenko demuestra experimentalmente que haciéndolos actuar en forma aislada, no el óxido de aluminio, ni la sílice hidratada presentan actividad, en cambio los mismos componentes combinados formando la arcilla, sí la presentan.-

Supone asimismo con toda lógica, que la actividad específica de cada complejo es modificada por el estado de su superficie, lo que se confirma, a su juicio, por el hecho experimental de que el poder catalítico disminuye sea al humedecerse, sea al ponerse en contacto con soluciones salinas.-

-----@-----

PARTICULAR

Se estudió la composición del pinto a confi-
do utilizando como estándares arcillas de los partidos
benaventeses de Jadres y Grao, Pucyrredón. La primera, que
se denominará "Arcilla N°1" proviene de la explotación de
los señores Esteban y Julia ubicada en las canchales de
Alvarez (estación López, Pdo. de Jadres y su composición
es la siguiente:

Partida por ciento	
masa al rojo	: 7 %
Al_2O_3	: 58
Silice	: 52-55%
CaO, MgO y TiO_2	: vestigios
Fe_2O_3	: 1,4
Alumina	: 4 %

La arcilla proveniente de Cerro Segundo (Baleares), que se denominará "Arcilla N^o 2", tiene la siguiente composición:

Pérdida por calcinación al rojo	
:	8,38 %
Sílice	
:	69,45 %
Al ₂ O ₃	
:	21,81 %
Fe ₂ O ₃	
:	1,20 %
TiO ₂	
:	0,39 %

Estas arcillas se activaron según el método de Tischenko (16), que consiste en lo siguiente: la arcilla pulverizada se trata con HCl al 10 % a ebullición durante seis horas, se lava por decantación hasta neutralidad, se seca en estufa a 110-115°C, se pulveriza y se conserva en desecador con cloruro de calcio, obteniéndose así catalizadores que no mostraron alteración de su actividad por espacio de tres meses.-

Obtención y purificación del pineno

El pineno empleado en las isomerizaciones se obtuvo de una esencia de trementina del comercio que tenía las siguientes propiedades físicas:

Densidad a 20/4 °C	:	0,8841 gr/ml
Indice de refracción	:	1,4774 a 15°C
Desviación polarimétrica	:	-5,28° (l. = 10 cm)

Esta esencia de trementina se rectificó repetidas veces para obtener un producto que consistiera de una mezcla de α y β -pineno, efectuándose en todos los casos la última destilación sobre sodio metálico. Las características físicas de estos destilados son las siguientes:

P.de ebullición	:	155-159°C
Densidad a 27,6/400	:	0,8568 gr/ml
Indice de refracción	:	1,4680 a 27,6°C
Desviación polarimétrica	:	-5,1° (l. = 10 cm)

El α -pineno puro se obtuvo por destilación de la esencia de trementina en la columna existente en la cátedra de Química Orgánica Primer Curso (F.C.B.F. y E) y que fué construida por el Dr. O. Bouso. La zona de relleno de esta columna tiene un metro y cincuenta centímetros, tiene cabeza de refujo total y descarga variable, manteniéndose el funcionamiento adiabático por calefacción eléctrica dividida en tres zonas. El relleno es del tipo de Mc. Mahon (43) y se estima la eficiencia de la columna en unos 60 platos teóricos.-

Las constantes físicas del α -pineno obtenido fueron las siguientes:

P. de ebullición a 760 mm/Hg: 155-155,5°C
Densidad a 24/4°C : 0,8582 gr/ml
Índice de refracción : 1,4650 a 24°C
Desviación polarimétrica : -0,6° (l = 10 cm)

Estos datos son muy concordantes con los datos por Simonsen (44) y que a continuación se detallan:

P. de ebullición a 760 mm/Hg: 155-156 °C
Densidad a 20°C : 0,858 gr/ml
Índice de refracción : 1,46553 a 27°C

Métodos de determinación de canfeno

La ejecución de un trabajo de esta índole exige disponer de un método seguro para dosificar canfeno. Como una primera aproximación, se ensayaron los métodos de destilación y cristalización fraccionada., observándose al respecto que la separación por destilación requiere una columna de gran poder separador. A partir de un producto de isomerización de 50% de riqueza en canfeno fué necesario ejecutar 10 operaciones de destilación empleando una columna de Vigreux de 25 cm de largo, para conseguir cristalizar canfeno a -10°C.-

En cuanto a la cristalización fraccionada, también resulta poco práctica dado que pequeñas proporcio-

nes de impurezas alteran notablemente el punto de fusión del canfeno (45 y 46).-

Respecto a los métodos cuantitativos, el más antiguo y difundido es el de Bertram y Waibaum (47) basado en la formación cuantitativa del acetato de isobornilo por la acción del ácido acético sobre el canfeno, utilizando como catalizador una solución acuosa de ácido sulfúrico al 50%. Este método adolece de la dificultad de ser de larga duración (alrededor de dos días) por lo cual no fué adoptado.-

Para las determinaciones de canfeno contenido en los productos de isomerización se adoptó por ser rápido después de comprobar su bondad, el método de Lyubomilov (48) que modificaron Fortanato y Mourquabie (49).-

El método de Lyubomilov consiste en lo siguiente: un ml de una mezcla de ácido fórmico al 96% con 10% de SO_2H_2 (D 1,84) se mezclan con 2 ml de la solución a investigar (5 ml en caso de que el contenido en canfeno sea menor del 20%) en un erlenmeyer con tapa esmerilada. Después de una agitación enérgica durante 2,5 ó 3,5 minutos a la temperatura ambiente, se diluye con 100 ml de solución saturada de cloruro de sodio, cuya función es impedir la

saponificación del éter. Debe efectuarse una titulación en blanco en condiciones similares. La esterificación en estas condiciones operando con masas conocidas de canfeno puro llega solamente aun 94%.-

Fortunato y Hourquie estudiando este problema encontraron que se obtenían esterificaciones cuantitativas (100%) y una constancia mayor en los valores de las determinaciones empleando 10 minutos en vez de 2,5 ó 3,5. También en vez de utilizar 8 ml utilizan 1 gramo de solución a investigar. El error medio de la determinación es del orden del 2%.-

Determinación de polímeros

La determinación de polímeros se efectúa por arrastre con vapor de agua de los terpenos mono y bicíclicos y del dipineno que se forma en las isomerizaciones, quedando como residuo los politerpenos, que se determinan gravimétricamente.-

Isomerizaciones

Previo a la descripción del método general adoptado en el presente trabajo para isomerizar pineno a canfeno es interesante hacer notar el comportamiento de las

arcillas al ser activadas por el procedimiento indicado por Dupont y sus colaboradores (17).-

Para estas experiencias se dispuso de arcillas utilizadas por Y.P.F. y provenientes de la zona de Comodoro Rivadavia y que no demostraron tener actividad catalítica. La activación se efectuó en la siguiente forma: se coloca la arcilla en un horno tubular a resistencia y, en corriente de hidrógeno, se eleva la temperatura desde 100°C hasta 500°C en 30 minutos. Este catalizador, puesto en contacto con pineno a temperatura ambiente en una concentración del 10%, produce una reacción tan violenta que proyecta todo el líquido fuera del recipiente, mientras que con un 5% de catalizador agregado en porciones pequeñas, eleva la temperatura del pineno desde 5°C hasta 40°C.-

Calentando esa misma arcilla, siempre en atmósfera de hidrógeno, de 50° hasta 350°C en un lapso de 55 minutos, se obtiene un catalizador, que mezclado con pineno en una proporción del 10%, produce una reacción relativamente tranquila.-

El comportamiento de estas arcillas, originalmente sin actividad catalítica, una vez activadas es muy similar al de la tierra decolorante "Filtrol Especial" de origen norteamericano.-

Con estos catalizadores se efectuaron más de 40 experiencias variando el tiempo, la temperatura y la concentración de la arcilla, no consiguiéndose en ningún caso demostrar la presencia de canfeno por el método clásico de Bertram y Warbaum. Los productos de las reacciones consistían principalmente en dímeros y polímeros del pineno.-

Usando el catalizador N^o 1 en las condiciones especificadas por Tischenko (16) para isomerizar 600 ml de esencia de trementina, se pudo separar canfeno en una proporción del 10%, hecho que conjuntamente con la puesta a punto del método analítico de Ryubomilov por Fortunato y Bourquebie, contribuyeron a la sistematización del presente trabajo.-

El aparato empleado en todas las experiencias consistió en un balón de tres bases: en una de ellas se adaptó un sistema de agitación con cierre de mercurio; en otra se colocó un refrigerante vertical, y en la tercera un termómetro cuyo bulbo se mantenía sumergido en el líquido.-

La técnica de isomerización se ajustó a las siguientes normas: se calienta la esencia de trementina con el agitador en marcha y, una vez alcanzado el punto de ebullición, se apaga el mechero, se retira el termómetro y se introduce el catalizador en pequeñas porciones luego de lo cual se vuelve a colocar el termómetro y se mantiene la temperatura en-

tre 160 y 163°C. Terminada la operación se procede a enfriar el baño y se separa el catalizador por filtración, y sobre el producto filtrado se determina canfeno y polímeros.-

Es muy importante agregar el catalizador tal como se indica, pues añadiéndolo todo de una sola vez se corre el riesgo de no poder controlar la marcha de la reacción, obteniendo entonces rendimientos pobres en canfeno y mucha sustancia polimerizada.-

A continuación se detallan los resultados obtenidos operando con porciones de 50 gr de esencia de tramentina de punto de ebullición 155-159°C empleando las arcillas N° 1 y 2, activadas según los métodos de Tischenko y de Lyubomilov cuya descripción se encuentra en la página N° 17. El tiempo en cada caso se cuenta desde la introducción de la primera porción de catalizador.-

Cuadro N° 1

Catalizador: arcilla N°1
Activación : según Tischenko
Temperatura: 159°C

Catalizador %	Tiempo minutos	Polímeros %	Confiere %
0,5	30	1,7	27,5
0,5	60	2,6	43,66
0,5	120	2,8	40,14
0,5	240	4,9	24,0
1	30	3,1	53,20
1	60	3,4	51,80
1	120	3,4	50,31
1	240	3,2	51,0
2	30	6,9	51,62
2	60	8,7	55,1
2	90	8,6	50,8
2	120	9,0	51,1
2	240	10,0	44,2
4	30	7,4	55,63
4	60	14,3	49,78
4	120	21,2	47,5
4	240	30	39,0

Quadro N° 2

Catalizador: arcilla N° 2
Activación: Según Fischenko
Temperatura: 159°C

Catalizador %	Tiempo Minutos	Polímeros %	Ganfene %
0,5	30	3,07	20,8
0,5	60	3,08	23,0
0,5	120	4,21	43,3
0,5	180	4,17	60,1
0,5	240	4,89	61,10
0,5	300	5,39	59,0
1	30	5,66	55,1
1	60	5,46	57,5
1	120	8,44	59,5
1	240	9,27	59,2
2	30	5,95	58,0
2	60	14,2	56,0
2	120	15,3	56,0
2	240	15,1	54,3
4	30	12,3	51,0
4	60	18,0	54,8
4	120	19,5	54,1
4	240	28,6	46,0

Cuadro N° 3

Catalizador: arcilla N°1
 Activación : según Lyubomirov
 Temperatura: 159°C

Catalizador %	Tiempo Minutos	Polímeros %	Gasfeno %
2	30	3,0	53,9
2	60	4,2	52,6
2	90	4,2	54,0
2	120	5,0	57,0
2	180	7,0	57,25
2	240	10,5	52,85
2	270	19,8	36,80

Cuadro N° 4

Catalizador: arcilla N°2
 Activación : según Lyubomirov
 Temperatura: 159°C

Catalizador %	Tiempo Minutos	Polímeros %	Gasfeno %
0,5	30	3,0	36,4
0,5	60	3,27	37,6
0,5	120	3,0	37,1
0,5	240	4,0	24,0

Cuadro N° 5

Catalizador: arcilla N°1
Activación: según Tischenko
Temperatura: 100-110°C

Catalizador %	Tiempo Minutos	Polímeros %	Canfeno %
4	60	2,7	28,79
4	120	3,1	27,0
4	240	21,0	44,0

-----o-----

Isomerización del α -pineno

Esta serie de experiencias tuvo por objeto verificar las observaciones de Tischenko referentes al peligro de usar cantidades relativamente grandes en cada operación y determinar si con el empleo de α -pineno puro se obtienen distintos rendimientos de los obtenidos con el empleo de la mezcla de α y β -pineno utilizada en las experiencias anteriormente descritas.-

Se realizaron isomerizaciones de 30 minutos de duración con 2% de arcilla N°2 activada según Tischenko, sobre 50, 150 y 275 gr de α -pineno obteniéndose rendimientos de canfeno de 51,; 51,3 y 49 respecti-

vamente. Con el catalizador H^{O}_2 activado según Fischenko se isomerizaron 50 g de α -pineno durante 60 minutos, obteniéndose 55,3 % de canfeno, cabe mencionar que estos rendimientos son similares a los obtenidos con mezclas de α y β -pineno de P.N. 155-159⁰⁰.-

En los casos en que se utilizaron 50 gr de pineno, el control de la reacción se consiguió fácilmente con una energía agitación, pero cuando se aumentó la cantidad de pineno a isomerizar ese recurso resultó insuficiente y hubo que emplear refrigeración exterior. Debe tenerse en cuenta que la capacidad del balón fue la misma en todos los casos, por lo que es lógico suponer que si se cuenta con eficaces dispositivos de agitación y enfriamiento se podrán manejar grandes cantidades sin peligro.-

Incidentalmente pudo apreciarse con claridad que las primeras porciones de catalizador actúan con intensidad mucho mayor que las siguientes.-

Preparación del Isoborneol

Se preparó el isoborneol, pasando por el estado de isobornilo, según la técnica indicada en Højahn y Giral (50) para canfeno puro. Se trabajó sobre muestras de material isomerizado exentas de politerpenos y que según el método de Lyubomirov (modificación Ber-

tunato-Hourquedis) contenía 64,8 % de cafeína. Se obtuvieron rendimientos del orden del 90% de isoborneol de P.F. 208-206°C.-

**Separación del cafeína
por destilación**

Se reunieron varias muestras de productos isomerizados y se efectuó una destilación en la columna anteriormente descrita. Se operó sobre 425 gr de sustancia que contenía 49 % de cafeína y con una relación de reflujo de 60 a 1, en una sola operación, se pudo separar 150 gr de cafeína con las siguientes características físicas:

Punto de fusión	: 49-50°C
Índice de refracción	: 1,4540 a 55°C
Densidad a 50/4°C	: 0,8465 gr/ml
Desviación polarimétrica	: 0°

CONCLUSIONES

- 1a.- Las arcillas argentinas estudiadas catalizan la isomerización del pineno a canfeno.-
- 2a.- Su eficacia es similar a las descritas por Tischenko y Rudakov.-
- 3a.- Los rendimientos en canfeno oscilan alrededor del 55-58%.-
- 4a.- Las dos arcillas ensayadas tienen actividad catalítica similar.-
- 5a.- Tal como lo previniere Tischenko las operaciones tienen un tiempo óptimo de duración, pasado el cual disminuyen los rendimientos en canfeno, mientras que la formación de polímeros aumenta continuamente.-
- 6a.- Los catalizadores pueden actuar con extraordinaria violencia, particularmente en la fase inicial de la reacción, por lo que resulta indispensable una adecuada agitación y refrigeración y sobre todo la adición gradual del catalizador.-

7a.- Respecto al rendimiento en camfeno es indistinto usar mezclas de α y β -pineno o α -pineno puro.-

8a.- La temperatura más apropiada es la de ebullición del pineno.-

9a.- A esta temperatura se pueden conseguir iguales rendimientos alterando las variables tiempo y concentración del catalizador.-

-----●-----

M. H. H. S. H.

B I B L I O G R A F I A

- (1) Ganapathi, Current Science, 6,19 (1937) C.A. 31-7939
- (2) Resumen del capítulo "Canfeno" del libro "The Terpenes" de Simonsen, págs.227-232 (Edic.1932)
- (3) Gurvich, J.Russ.Chem.Soc. 47,827 C.A. 9-3005
- (4) Gurvich, J.Russ.Chem.Soc. 48,837 (1916) C.A. 11-1780
- (5) Gurvich, Z.Physik.Chem, 107,235 (1923) C.A. 18-932
- (6) Tilden y Armstrong, J.Chem.Soc. 35,735 (1879)
- (7) Venable, J.Am.Chem.Soc., 45,728 (1923)
- (8) Kuwata, J.Faculty Eng.Tokio, 18,117 (1929) C.A. 24-1857
- (9) Kameyama y Oka, J.Soc.Chem.Ind.Japan, 31,1125 (1928)
C.A. 23-4866
- (10) Gallas y Montanes, Anales de la Sociedad de Física y Química Española, 28,1163 (1930) C.A. 25-506
- (11) Mulcey, Bull.Inst.Pin, 177,201 (1931) C.A. 26-718
- (12) Nohida, J.Pharm.Soc.Japan, 53,936 (1933) C.A. 29-5434
- (13) Fujita, J.Chem.Soc.Japan, 55,1 (1934) C.A. 28-2345
- (14) V.E.Tischenko y Marga, J.Russ.Phys.Chem.Soc. 60,1000
(Trabajo comentado en la publicación de Tischenko y Rudakov)

- (15) Georges Dupont, "Les Essences de Terebenthine"
(Edic.1926)
- (16) V. E.Tischenko y Rudakov, J.Applied.Chem(U.S.S.R.)
6,691 (1933)
- (17) Dupont, Dulou y Thuet, Bull.Soc.Chim.de France
8,891 (1941)
- (18) Rudakov, J.Gen.Chem.(U.S.S.R.) 10,1673 (1940)
C.A. 35-3245
- (19) Rudakov y Artamanov, J.Gen.Chem.(U.S.S.R.) 5-75(1945)
C. A. 40-2131
- (20) Rudakov y Gulyaeva, J.Gen.Chem.(U.S.S.R.) 16,251 (1946)
- (21) C.A. 41-114
- (21) Rudakov, J.Gen.Chem. (U.S.S.R.) 16,261 (1946)
C.A. 41-114
- (22) Rutovski y Lyubomilov, J.Applied.Chem(U.S.S.R.)
20,515 (1947) C. A. 42-3146
- (23) Hirao y Takane, J.Chem.Soc.Japan,58, 207 (1937)
C.A. 31-3468
Ibid. 58,746 (1937) C.A. 32-528
Ibid.58,1033 (1937) C.A.32-4157
Ibid. 59,95 (1938) C.A. 32-4970
Ibid. 59,193 (1938) C.A. 32-9072
- (24) G.Swann, The Ind.Chemist, 24,141 y 573 (1948)
- (25) Kondakov, Parfumerie Moderna,19,181 y 212 (1926)
C. A. 21-379 y 21-1807

- (26) Guha y Roy, J. Indian Inst.Sci. 23,201(1941)
C.A. 36-4967
- (27) Eglaff, Chemical Review, 14,249 (1934)
- (28) Arbusov, J.Gen.Chem.(U.S.S.R.) 2,21(1933)C.A. 38-2345
Berichte, 97B,563 (1934)
J.Gen.Chem. 9,297 (1936) C.A. 30-4843
- (29) Duponty Dulou, C.Rendus 201,219 (1935)
- (30) Goldblatt y Palkin, J.Am.Chem.Soc. 63,3517(1941)
- (31) Nitikin, J.Gen.Chem.(U.S.S.R.)16,1475 (1945)
C.A. 41-5427
- (32) Montaloni, P.Americana 909.667 (C.A. 5-5124)
- (33) Schering-Kahlbaum, P.Francesa 704.461 (1931)
- (34) Henke y Etzel (E.I.Du Pont de Nemours) P.americana
8.318.291 (C.A. 37-5088)
- (35) Carson (Hercules Powder Co.)P.americana
2.450.119 (1943) (C.A. 43-2234)
- (36) Kirkpatrick (Hercules Powder Co.) P. americana
2.386.711 (1945) (C.A. 40-607)
- (37) Carson (Hercules Powder Co.) P.americana
2.382.397 (1945) (C.A. 40-607)
- (38) Lyubomilov, Patente rusa 64.839 (1945) (C.A.40-5775)
- (39) Schering-Kahlbaum, P. francesa 747.349 (1933)
(C.A. 37-4819)
- (40) Schering-Kahlbaum, P.británica 391.073 (1933)
(C.A. 27-4815)
- (41) Schering-Kahlbaum, P. francesa 714.123 (1931)
(C.A. 26-1626)

- (42) Kondakov y Saprikir, Bull.Soc.Chim.(4) 27,1045(1925)
- (43) H.O. McMahon, Ind.Eng.Chem. 39,714 (1947)
- (44) Simonsen, "The Terpenes", pág.117 (Edic.1932)
- (45) Darmois, Annales de Chimique et Physique,(8) 22,534
- (46) G.Austerweil, C.Rendus 178,1174 (1924)
- (47) Parry "The Chemistry of Essential Oils and Artificial Perfumes",Vol.II,pág.51 (Ed.1922)
- Bertram y Walbaum, Journal Für Praktische Chemie 49,1 (1894)
- (48) Lyubomilov, Industria de Química orgánica(Rusia) 6,167 (1939)
- (49) Fortunato y Hourquebie, comunicación privada
- (50) Rojahn y Giral, "Productos químicos farmacéuticos" Tomo III, pág.1603 (Edic. 1946)