

PREŠETRENIE OPTIMÁLNYCH REAKČNÝCH PODMIENOK PRÍPRAVY 2-VINYLFURÁNU

I. ŠIMEK, M. HANUŠ

Katedra organickej technológie Chemickej fakulty Slovenskej vysokej školy technickej
v Bratislave

Údaje literatúry sa obmedzujú len na laboratórne metódy prípravy 2-vinylfuránu. Vznik 2-vinylfuránu pri rozklade kyseliny β -(2-furyl)-akrylovej (v ďalšom kyselina furylakrylová) za varu prvý pozoroval C. Liebermann [1]. Podrobnejšie sa dekarboxyláciou kyseliny furylakrylovej zaoberali C. Moureau, C. Dufraisse a J. R. Johnson [2], ktorí stanovili aj fyzikálne konštanty 2-vinylfuránu. I. V. Andrejevová a M. M. Koton [3] rozkladali kyselinu furylakrylovú za katalýzy práškovej medi. Ako inhibítor polymerizácie použili fenyľ- β -naftylamín. Výťažok surového produktu dosahoval 50 %. Pfan, Pictet, Plattner a Susz [4] uskutočňovali dekarboxyláciu v chinolíne za katalýzy bezvodým CuSO_4 s výťažkom 73,4 %. Ďalší autori, ktorí použili rovnaký spôsob prípravy, udávajú tieto výťažky: Y. Hachihama a M. Imoto [5] 72 %, A. Mora a J. Infiesta [6] 65 % a L. Galimberti [7] 80 %.

R. Paul a S. Tchelitcheff [8] spojili prípravu a dekarboxyláciu kyseliny furylakrylovej v jednu operáciu, pričom vychádzali z furalu a kyseliny malónovej, čím dosiahli 71 % výťažky. Priama syntéza 2-vinylfuránu v plynnej fáze je opísaná patentom [9]. C. D. Hurd a Thomas [10] pripravili 2-vinylfurán rozkladom β -2-furyl- β -propiónlaktónu, ktorý sa tvorí po adícii keténu na fural izomerizáciou vzniknutého substituovaného keténu. Prvým stupňom v príprave 2-vinylfuránu, ako je z uvedeného zrejme, je spravidla kyselina furylakrylová. Jej spôsoby získania uvádzajú mnohí autori [8–16].

Perkinova syntéza kyseliny furylakrylovej z furalu a acetanhydridu poskytuje dobré výťažky a je pre bežné laboratórne podmienky najvhodnejšia. Jej nevýhodou zostáva použitie pomerne drahého acetanhydridu. V ďalšom stupni — pri dekarboxylácii kyseliny furylakrylovej — vystupuje do popredia ešte jedna ťažkosť. Pri teplotách dekarboxylácie (250–300 °C) dochádza v značnej miere ku termickej polymerizácii, takže výťažky 2-vinylfuránu nepresahujú (bez použitia u nás ťažko dostupného chinolínu) spravidla 50 %. Údaje rozličných autorov o podmienkach tejto Perkinovej syntézy sa značne rozchádzajú. Molárne množstvá acetanhydridu na 1 mól furalu sa pohybujú v rozmedzí 1,4–3,8 mólu, reakčná doba 6–11 hodín, teplota 146–170 °C a výťažky 60–90 %. Vplyv katalyzátorov nebol kvantitatívne preskúmaný, avšak ako účinné sa uvádzajú alkalické uhličitaný, terciárne amíny a pyridín [12].

Z týchto dôvodov sme sa rozhodli zistiť, do akej miery vplývajú uvedené

faktory na výťažok reakcie, ako aj stanoviť ekonomicky optimálne podmienky uskutočnenia reakcie. Použili sme štatistickú metódu vyhodnocovania — systém latinských a grécko-latinských štvorcov. Po vykonaní série charakteristických pokusov bolo možné na matematickom základe vyhodnotiť vplyv jednotlivých faktorov.

Experimentálna časť

Použité chemikálie:

fural techn., predestilovaný v rozmedzí 162—164 °C pri 756 mm Hg za prítomnosti 0,5 % hydrochinónu;

acetanhydrid, chemicky čistý;

octan sodný, pripravený neutralizáciou 50 % roztoku NaOH pss. kyselinou octanovou p. a. Kryštalická voda sa odstránila tavením na porcelánovej miske;

uvádzané katalyzátory o čistote p. a.

Pracovný postup

Do reakčnej nádoby (trojhrdlá jednolitrová banka, opatrená teplomerom, KPG miešadlom, spätným chladičom a chlórkalciovým uzáverom) sa navážil 1 mól furalu, zvolené množstvo acetanhydridu a ako katalyzátor 0,5 % pikolínu. Za súčasného miešania sa pridávalo príslušné množstvo pretaveného a jemne rozotretého bezvodého CH_3COONa . Reakčná doba sa počítala od dosiahnutia teploty 160 °C (prípadne v druhej sérii pokusov od dosiahnutia určenej teploty). Reakčná zmes sa na žiadanú teplotu vyhrievala olejovým kúpeľom s regulátorom teploty ± 2 °C a po skončení reakcie sa rozpustila v 800 ml horúcej vody. Hnedosfarbený roztok sa nechal stáť 12 hodín, načo sa po pridaní 1 g karborafínu udržiaval 5 minút vo vare a za horúca sa sfiltróval. Po vychladnutí sa vylúčili žlté kryštáliky kyseliny furylakrylovej, odsali sa na Büchnerovom lieviku, premyli 3×200 ml studenej vody a vysušili sa pri 50 °C do konštantnej váhy. Získaná kyselina furylakrylová bola dostatočne čistá (b. t. 136—138 °C), takže ďalšie čistenie prekryštalovaním nebolo potrebné.

Zostavenie prvého štvorca

Sledovali sme tri premenné veličiny (každá o troch hladinách): molárne množstvo acetanhydridu, bezvodého octanu sodného na 1 mól použitého furalu a reakčnú dobu.

Molárne množstvo acetanhydridu (stĺpce):

I	1,2	Literatúra udáva 1,4—3,8. Pretože nám išlo najmä o zníženie použitého
II	1,6	množstva acetanhydridu, zvolili sme práve oblasť nižších hladín.
III	2,0	

Molárne množstvo bezvodého octanu sodného (radý):

1	1,7	Literatúra udáva 1,8—2,7. Keďže ide o lacnú a dostupnú surovinu,
2	2,1	cieľom nebolo zníženie množstva octanu, ale dosiahnutie maximálnych
3	2,5	výťažkov.

Reakčná doba (veľké písmená):

A	6 hodín	Skrátenie reakčnej doby bolo by z ekonomického hľadiska veľmi žela-
B	9 hodín	teľné, pravda, nesmelo by dôjsť k značnému poklesu vo výťažkoch
C	12 hodín	produktu.

T a b u l k a 1

Štatistická schéma s konkrétnymi podmienkami

		$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$		
		I	II	III
CH_3COONa		1,2 mólu	1,6 mólu	2,0 mólu
1	1,7 mólu	pokus 11 6 hod.	pokus 12 9 hod.	pokus 13 12 hod.
2	2,1 mólu	pokus 21 9 hod.	pokus 22 12 hod.	pokus 23 6 hod.
3	2,5 mólu	pokus 31 12 hod.	pokus 32 6 hod.	pokus 33 9 hod.

Podľa uvedenej schémy (tab. 1) sa vykonala séria pokusov, pričom poradie pokusov bolo určené náhodile losovaním, aby sa vylúčila kumulácia chýb.

Výťažky kyseliny furoylakrylovej

pokus 11: 54,3 % *	pokus 12: 64,8 %	pokus 13: 66,8 %
pokus 21: 58,3 %	pokus 22: 67,9 % *	pokus 23: 58,9 %
pokus 31: 63,3 %	pokus 32: 59,8 %	pokus 33: 65,7 %

T a b u l k a 2

Faktor	Súčet štvorcov	Priemer súčtu štvorcov	Stupne voľnosti	Stredný štvorec	Štatistická významnosť
stĺpce $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	127,34	57,44	2	28,74	ca 0,5 %
řady CH_3COONa	7,58	2,52	2	1,26	v rámci exp. chyby
velké písmená (reakčná doba)	319,76	106,58	2	53,29	ca 0,1 %
malé písmená (exp. chyba)	4,74	1,58	2	0,79	—

* Pre výpočty opravené o +0,1 %.

Priemerný výťažok je 62,2 %.

Štatistická významnosť určená z tabuliek pomeru variancií [17] pre $N_1 = 2$ a $N_2 = 4$ (po zlúčení štvorcov experimentálnej chyby a octanu sodného).

Stredná chyba jednotlivého pokusu $\sqrt{1,02} = \pm 1,01$ %.

Stredná chyba jednotlivého priemeru $1,01 \sqrt{3} = \pm 0,58$ %.

Stredná chyba rozdielu jednotlivých priemerov $0,58 \cdot \sqrt{2} = \pm 0,82$ %.

Z údajov možno usúdiť, že za daných podmienok rozhodujúci vplyv na konečný výťažok kyseliny furylakrylovej má reakčná doba a molárny pomer acetanhydridu v reakčnej zmesi. Vplyv molárneho pomeru octanu sodného v sledovanom rozmedzí nie je štatisticky významný a je zahrnutý do experimentálnej chyby.

Na overenie správnosti úvah sme vykonali kontrolné pokusy uvedené v tab. 3.

T a b u l k a 3

Molárny pomer (CH ₃ CO) ₂ O	Molárny pomer CH ₃ COONa	Reakčná doba (hod.)	V ý ť a ť o k v % kys. furylakrylovej	
			teoreticky vypočítaný	dosiahnutý
1,9	2,3	10	66,2±1	67,0
1,7	2,1	9 ½	65,3±1	64,5
1,4	1,9	7 ½	60,7±1	61,6

Na základe výsledkov prvého štvorca zostavili sme ďalší štvorec. Keďže množstvo CH₃COONa v sledovanom rozmedzí neovplyvňuje výťažok, pracovali sme s konštantným pomerom octanu 2,3. Na sledovanie väčšieho počtu faktorov sme použili štvorec 4 × 4, t. j. 4 faktory o 4 hladinách. Oblasť zmeny molárneho pomeru acetanhydridu a reakčnej doby sme v rozsahu optimálnych hodnôt zúžili podľa kvantitatívneho vyhodnotenia prvého štvorca. Ako ďalší faktor sme sledovali teplotu olejového kúpeľa v rozmedzí údajovanou literatúrou a preskúmali sme aj vplyv uvádzaných katalyzátorov.

T a b u l k a 4

Sledovaný faktor	H l a d i n y			
(CH ₃ CO) ₂ O	1,4	1,5	1,6	1,7
reakčná doba	6 hod.	8 hod.	10 hod.	12 hod.
teplota kúpeľa	145 °C	155 °C	165 °C	175 °C
katalyzátor v množstve 1 %	—	pyridín	dimetylanilín	K ₂ CO ₃

Experimentálnu techniku sme použili rovnakú ako v predchádzajúcej sérii pokusov.

T a b u l k a 5
Výťažky kyseliny furylakrylovej v %

	I	II	III	IV
1	60,9	61,3	60,4	57,7
2	57,7	59,9	65,0	67,7
3	58,5	64,1	63,6	67,6
4	62,8	69,5	68,2	65,0

Priemerný výťažok je 63,1 %.

T a b u l k a 6

Faktor	Súčet štvorcov	Priemer súčtu štvorcov	Stupne volnosti	Stredný štvorec	Štatistická významnosť %
$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	215,30	53,82	3	17,94	5,2
reakčná doba	325,45	81,38	3	27,12	3,1
teplota kúpeľa	213,42	53,35	3	17,78	5,2
katalyzátor	95,42	23,85	3	7,95	13
experimentálna chyba	25,16	6,29	3	2,10	—

Stredná chyba jednotlivého pokusu $\sqrt{2,1} = \pm 1,45$ %.

Stredná chyba jednotlivého priemeru $1,45 \sqrt{4} = \pm 0,73$ %.

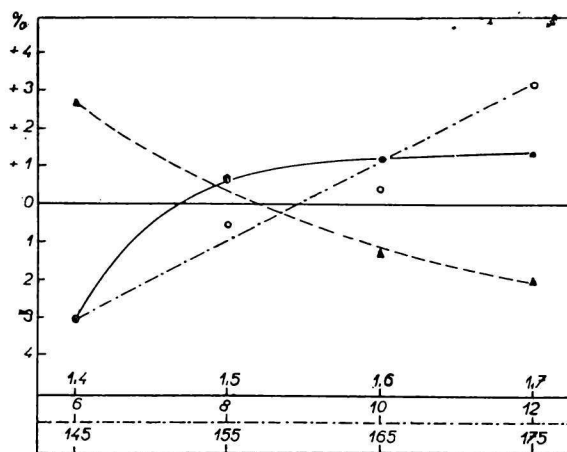
Stredná chyba rozdielu jednotlivých priemerov $0,73 \sqrt{2} = \pm 1,03$ %.

Podiely k výťažkom prehľadne vidieť na grafe 1.

Diskusia

Na výťažok reakcie najpodstatnejšie vplýva reakčná doba. Ukázalo sa, že zo sledovaných hodnôt optimálna reakčná doba je 12 hodín, prípadne za predpokladu možnej extrapolácie aj nad 12 hodín. Vplyv teploty kúpeľa a množstva acetanhydridu je čo do významnosti rovnaký. Zvyšovanie množ-

stva acetanhydridu nad 1,6 mólu výťažok prakticky nezvyšuje. So vzrastajúcou teplotou kúpeľa nad 145 °C výťažok reakcie klesá. Pokles výťažku je spôsobený polymerizačnými procesmi vedúcimi ku vzniku tmavých živičných produktov. Vplyv nadbytku octanu sodného v sledovanom intervale 1,7—2,5 mólu sa neprejavil. Za postačujúce množstvo možno považovať spoločnú hranicu, t. j. 1,7 mólu. Použité katalyzátory nespôsobili zvýšenie výťažku a pre priebeh reakcie nemajú podstatnú dôležitosť.



Graf 1. Závislosť podielu k výťažku v percentách od hladiny sledovaného faktora.

————— mól $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ na 1 mól furalu
 - - - - - reakčná doba v hod.
 - - - - - teplota olejového kúpeľa v °C

Sledoval sa aj vplyv uvedených faktorov na čistotu produktu. Ako kritérium čistoty sa vzal bod topenia, ktorý sa pohyboval v intervale 136—138 °C. To znamená, že čistota produktu sa s pomerom východiskových surovín a s podmienkami podstatnejšie nemení. Z tohto dôvodu boli výťažky jednotlivých pokusov porovnateľné.

Dekarboxylácia kyseliny β -2-furylakrylovej

Zo spôsobov dekarboxylácie uvádzaných v literatúre zvolili sme metódu rozkladu v tekutej fáze bez použitia chinolínu. Spôsob dekarboxylácie v chinolíne, i keď poskytuje vyššie výťažky, vylúčili sme pre vysokú cenu a nedostupnosť chinolínu. Našou snahou bolo vhodnou úpravou pracovného postupu a reakčných podmienok dosiahnuť zvýšenie výťažkov 2-vinylfuránu.

Na dekarboxyláciu sme používali kyselinu furylakrylovú o b. t. 136—138 °C, získanú Perkinovou syntézou.

Rozklad sme uskutočňovali v 500 ml frakčnej banke, vyhrievanej pieskovým kúpeľom. Pary vznikajúceho 2-vinylfuránu sa kondenzovali v Liebigovom chladiči a kondenzát sa zachytával v predlohe chladenej zmesou ľadu a NaCl. Ako inhibítor polymerizácie sme do predlohy pridávali malé množstvo hydrochinónu. Na posúdenie vplyvu jednotlivých faktorov sme vykonali 20 predbežných pokusov. Použitie bezvodého CuSO_4 [4—7] a kovovej medi [3] sa na výťažku neprejavilo. Zvýšenie výťažku sa pozorovalo pri katalyzovaní dekarboxylácie uhličitanom draselným.

Ukázalo sa, že na výťažok reakcie majú značný vplyv fyzikálne podmienky. Napríklad miešanie rekčnej zmesi zvýšilo výťažky v priemere o 13 % oproti predchádzajúcim pokusom za inak rovnakých podmienok, ale bez miešania.

Teplota podstatne ovplyvňuje rýchlosť dekarboxylácie. Súčasne však spôsobuje termickú polymerizáciu. Otázne je, ktorý vplyv sa bude pri zvyšovaní teploty prenikavejšie prejavovať.

Štatistickou metódou sme sledovali vplyv faktorov, uvedených v tab. 7, na výťažok dekarboxylácie.

T a b u l k a 7

Faktor	H l a d i n a		
	1	2	3
% K_2CO_3			
množstvo kyseliny furylakrylovej	50 g	10 g	200 g
teplota pieskového kúpeľa	270—280 °C	280—290 °C	290—300 °C

Vplyv množstva kyseliny furylakrylovej sme sledovali na základe údajov [2], kde sa uvádza, že výťažky sú vyššie pri dekarboxylácii malých množstiev kyseliny.

Ako inhibítor polymerizácie sme do kyseliny furylakrylovej pred dekarboxyláciou pridávali 2 % fenyl- β -naftylamínu.

Zo štatistického rozboru vyplynulo, že vplyv množstva rozkladanej kyseliny a percento katalyzátora v sledovanom intervale možno pre značnú experimentálnu chybu ($\pm 3,4$ %) zanedbať. So zvyšovaním teploty v sledovanom intervale teplôt výťažok surového produktu rastie.

Úpravou predtým používaného spôsobu zavedením miešania, použitím katalyzátora (K_2CO_3) a inhibítora polymerizácie (fenyl- β -naftylamín) sa dosiahlo zvýšenie výťažku surového produktu v priemere o 10—15 % v porovnaní s údajmi v literatúre. Zo sledovaných teplôt ako najvýhodnejšia sa ukázala dekarboxylácia pri 290—300 °C.

Súhrn

Sledovali sme vplyv týchto faktorov na Perkinovu syntézu kyseliny β -2-furylakrylovej: reakčná doba, teplota kúpela, molárne množstvo acetanhydridu a bezvodého octanu sodného na 1 mól furálu a katalyzátory α -pikolín, pyridín, dimetylanilín a uhličitan draselný. Určili sme najúčelnejšie ekonomicky optimálne podmienky uskutočnenia tejto reakcie.

Pri dekarboxylácii kyseliny β -2-furylakrylovej bez použitia chinolínu sme zistili, že vplyv množstva rozkladanej kyseliny a katalyzátora je zahrnutý v rámci experimentálnej chyby. Úpravou používaného spôsobu sa dosiahlo zvýšenie výťažku surového 2-vinylfuránu v priemere o 10—15 % v porovnaní s údajmi literatúry.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ РЕАКЦИИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ 2-ВИНИЛФУРАНА

И. ШИМЕК, М. ГАНУШ

Кафедра органической технологии Химического факультета Словацкой высшей технической школы в Братиславе

Выводы

Мы исследовали влияние следующих факторов на синтез Перкина β -2-фурил-акриловой кислоты: время реакции, температура бани, молярное количество ацетангидрида и безводой уксусонатриевой соли на 1 мол фурала и катализаторы α -пиколин, пиридин, диметиланилин и углекалиевую соль. Были определены экономически наиболее оптимальные условия ведения этой реакции.

При декарбоксиляции β -2-фурил-акриловой кислоты без применения хинолина мы обнаружили, что влияние количества раслагающейся кислоты и катализатора находится в пределах экспериментальных ошибок. Приспособлением применяемого способа было получено увеличение вытяжки грубого 2-винилфурана в среднем на 10—15 % больше в сравнении с литературными данными.

Поступило в редакцию 18. 10. 1958 г.

UNTERSUCHUNG DER OPTIMALEN REAKTIONSBEDINGUNGEN DER HERSTELLUNG VON 2-VINYLFURAN

I. ŠIMEK, M. HANUŠ

Lehrstuhl für organische Technologie der Chemischen Fakultät an der Slowakischen Technischen Hochschule in Bratislava

Zusammenfassung

Die Autoren untersuchten den Einfluss folgender Faktoren auf die Perkinische Synthese von β -2-Furyl-acrylsäure: Reaktionszeit, Badtemperatur, molare Menge des Acetanhydrids und wasserfreien Natriumacetats auf 1 Mol Furfurol, und die Katalysatoren α -Picolin, Pyridin, Dimethylanilin und Kaliumcarbonat. Es wurden die zweckmässigsten und ökonomisch optimalen Bedingungen der Führung dieser Reaktion bestimmt.

Bei der Decarboxylierung der β -2-Furyl-acrylsäure ohne Verwendung von Chinolin stellten die Autoren fest, dass der Einfluss der Menge der zersetzten Säure und des Katalysators im Rahmen der experimentellen Fehler einbezogen ist. Durch eine Modifikation des benützten Verfahrens wurde eine erhöhte Ausbeute an rohem 2-Vinylfuran, im Durchschnitt um 10—15 % mehr gegenüber den in der Literatur verzeichneten Angaben, erzielt.

In die Redaktion eingelangt den 18. 10. 1958

LITERATÚRA

1. Liebermann C., Ber. 27, 283 (1894). — 2. Moureau C., Dufraisse C., Johnson J. R., Ann. chim. 7, 17 (1927). — 3. Andrejeva I. V., Koton M. M., Dokl. Akad. nauk SSSR 110, 1, 17 (1956). — 4. Pfan, Pictet, Plattner, Susz, Helv. Chim. Acta 18, 935 (1935). — 5. Hachihama Y., Imoto M., C. A. 44, 9721 (1950). — 6. Mora A., Infiesta J., C. A. 42, 8519 (1948). — 7. Galimberti L., C. A. 37, 3410 (1943). — 8. Paul R., Tchelitcheff S., Bull. Soc. chim. 14, 453 (1947). — 9. Brubaker M. M., USA patent 2 341 016 (1944). — 10. Hurd C. D., Thomas, J. Am. Chem. Soc. 55, 275 (1933).

11. Bayer, Ber. 10, 355 (1877). — 12. Dunlop A. P., Peters E. N., *The Furans*, New York 1953. — 13. Ojiyama, Hasegawa, Matsumma, C. A. 21, 2251 (1927). — 14. Yabuta, Kambe, C. A. 22, 4503 (1922). — 15. Hagemayer H. J., USA patent 2 466 420 (1949). — 16. Gavatin E. J., Švéd. patent 118 461 (1948); C. A. 42, 5037 (1948). — 17. Homola V., Kamiš J., *Organická chemie a technologie* (příloha), Praha 1954, 1, 4.

Došlo do redakcie 18. 10. 1958

Adresa autorov:

Inž. Ivan Šimek, inž. Milan Hanuš, Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón.