

Sulfonácia furaldietylacetátu a furaldiacetátu

A. JURÁŠEK, J. KOVÁČ, R. KADA, R. FRIMM

Katedra organickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej, Bratislava

Sulfonoval sa furaldietylacetát a furaldiacetát pyridínsulfotrioxidom. Zisťovala sa poloha sulfoskupín v získaných produktoch.

Päťčlánkové heterocyklické zlúčeniny, medzi ktoré patrí aj furán a jeho deriváty, nedajú sa bežnými sulfonačnými činidlami sulfónovať, pretože v kyslom prostredí podliehajú polymerizácii. Podarilo sa ich však sulfónovať adičnými zlúčeninami kyslíčnika sírového s étermi a organickými dusíkatými zásadami. Pre sulfonáciu päťčlánkových heterocyklických zlúčenín je najvýhodnejšia adičná zlúčenina kyslíčnika sírového s pyridínom, tzv. pyridínsulfotrioxid. Týmto činidlom boli nasulfónované početné deriváty furánu [1, 2], pyrolu [3], indolu [4, 5], ako aj niektoré diénové [6, 7] a nenasýtené [8] uhľovodíky.

A. P. Terentiev a spolupracovníci [9] uvádzajú, že značné ťažkosti sú pri sulfonácii takých derivátov furánu, ktoré obsahujú v bočnom reťazci kyslík. Pyridínsulfotrioxidom sa im nepodarilo sulfónovať fural a furfurylmetyléter; kyselina pyrosilizová sa pri sulfonácii dekarboxylovala, takže výsledkom bola kyselina furán- α -sulfónová.

V predchádzajúcej práci [10] sme opísali podmienky pre sulfonáciu furalu; v tejto práci sa zaoberáme sulfonáciou furaldietylacetátu a furaldiacetátu pyridínsulfotrioxidom.

Furaldietylacetát sa podľa reakčných podmienok sulfónuje na monosulfokyselinu alebo na disulfokyselinu s dobrými výťažkami. Furaldiacetát [13] sa pri sulfonácii ukázal ako málo stály, keďže ľahko podlieha polymerizácii, a to bez ohľadu na to, či sa sulfónuje bezprostredne účinkom sulfonačného činidla alebo aj v prostredí inertného rozpúšťadla, napríklad dichlóretánu, chloridu uhličitého, chloroformu a pod. Vykonala sa séria pokusov, pričom sa sulfonovalo pri teplotách od 0 °C až do 100 °C. Reakčný čas sa volil od niekoľkých minút až do niekoľkých hodín. Pri nízkych teplotách prebieha sulfonácia pomaly, pri vyšších prebieha rýchlejšie, ale je sprevádzaná polymerizáciou. Okrem sulfokyseliny je v reakčnej zmesi prítomná aj kyselina octová. Po neutralizácii reakčných produktov uhličitánom bárnatým sa získa zmes bárnatej soli sulfokyseliny a octanu bárnateho. Rozpustnosť bárnatých solí oboch kyselín je približne rovnaká a ich oddelenie na základe rozdielnej rozpustnosti vo vode a v alkohole sa darí len čiastočne.

Poloha sulfoskupín sa stanovila metódou oxydácie bárnatých solí sulfokyselín brómovou vodou za studena. Ak je v príslušnom deriváte sulfoskupina

viazaná v polohe α , pri oxydácii brómovou vodou sa vylučuje zrazenina BaSO_4 ; naopak, ak je sulfoskupina viazaná v niektorej z polôh β , zrazenina BaSO_4 sa nevylučuje [14]. Použitím tejto špecifickej reakcie sa zistilo, že pri sulfonácii uvedených derivátov sulfoskupina prednostne vstupuje do polohy α . Pri monosulfokyselinách furaldietylacetátu a furaldiacetátu je sulfoskupina v polohe α . Pri disulfokyseline furaldietylacetátu je druhá sulfoskupina viazaná v polohe β . O ktorú polohu β ide, sa neskúmalo.

Experimentálna časť

Kyselina furaldietylacetát- α -sulfónová

Do 10 g (0,05 mólu) čerstvo predestilovaného furaldietylacetátu [11, 12] sa pridalo 9,3 g (0,05 mólu) pyridínsulfotrioxidu pri obvyčajnej teplote. Reakčná zmes stekutela a samovoľne sa zahriala na 50—60 °C; po 30 minútach sčernala a stuhla na masu, ktorá sa rozdrvila a extrahovala 1 hodinu vodou v Soxhletovom prístroji. Extrakt sa zneutralizoval nadbytkom uhličitanu bárnateho a zahrievan sa do varu až do úplného odstránenia pyridínu. Horúci roztok sa prefiltroval a po prečistení aktívnym uhlím sa vákuove odparil do sucha. Získalo sa 9,3 g kyseliny furaldietylacetát- α -sulfónovej vo forme bárnatej soli, t. j. v 50 % výťažku. Bárnatá soľ je veľmi hygroskopická a už vplyvom vzdušnej vlhkosti sa rozkladá na mazlavú masu, ktorá sa nerozpúšťa v horúcej vode. Dá sa uchovávať v exsíkátore nad P_2O_5 . Pre analýzu sa vodný roztok bárnatej soli dvakrát čistil aktívnym uhlím a vzorky sa oxydovali kyselinou dusičnou. Vylúčený BaSO_4 sa stanovil vážkove. Použitie iných metód pri analýze nedáva reprodukovateľné výsledky.

Pre $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_{12}\text{S}_2\text{Ba}$ ($M = 635,87$)

vypočítané: 21,60 % Ba;

zistené: 21,16 % Ba, 21,11 % Ba.

Furaldietylacetáldisulfokyselina

10 g (0,05 mólu) čerstvo predestilovaného furaldietylacetátu sa zmiešalo s 18,6 g (0,11 mólu) pyridínsulfotrioxidu a zmes sa 2 hodiny zahrievala vo vriacom vodnom kúpeli. Po skončení reakcie sa reakčný produkt spracoval analogicky ako pri monosulfokyseline. Získalo sa 8,8 g bárnatej soli furaldietylacetáldisulfokyseliny, t. j. 32 % výťažku. Vzorka sa pripravila a analyzovala rovnakým spôsobom ako pri monosulfokyseline.

Pre $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_9\text{S}_2\text{Ba}$ ($M = 465,66$)

vypočítané: 29,49 % Ba;

zistené: 29,37 % Ba, 29,36 % Ba.

Stanovenie polohy sulfoskupiny monosulfokyseliny furaldietylacetátu

1 g bárnatej soli furaldietylacetálsulfokyseliny sa rozpustil v 20 ml vody a pridávaním

brómovej vody sa bárnatá soľ oxydovala pri teplote miestnosti niekoľko dní do zmiznutia sfarbenia brómu. Váha vylúčeného BaSO_4 bola 0,327 g, t. j. 89 %, počítané na monosulfokyselínu. Ostatné produkty oxydácie sa neizolovali.

*Stanovenie podielu α -sulfoskupín pri furaldi-
etylacetáldisulfokyseline*

1,5 g bárnatej soli sa rozpustilo v 35 ml studenej vody a vzorka sa oxydovala brómovou vodou. Už za studena sa vylučovala zrazenina BaSO_4 . Váha síranu bárnateho bola 0,350 g, t. j. 46 %, počítané na disulfokyselinu. Poloha druhej sulfoskupiny sa nezistovala.

СУЛЬФИРОВАНИЕ ФУРФУРОЛДИАЦЕТАЛЯ И ФУРФУРОЛДИАЦЕТАТА

А. Юрашек, Я. Ковач, Р. Када, Р. Фримм

Кафедра органической химии Словацкого политехнического института,
Братислава

При сульфировании фурфуролдиацетала пиридинсульфотрехокисью получается, в зависимости от условий реакции, моно- или дисульфокислота. Кислоты были выделены в виде бариевых солей в аналитически чистом состоянии. В моносульфокислоте сульфогруппа находится в α -положении, в дисульфокислоте одна сульфогруппа находится в α -положении, а расположение второй сульфогруппы не было определено. Фурфуролдиацетат при сульфировании пиридинсульфотрехокисью частично полимеризуется и частично сульфируется.

Preložila T. Dillingerová

SULFONIERUNG DES FURFUROLDIÄTHYLACETALS UND DES FURFUROLDIACETATS

A. Jurášek, J. Kováč, R. Kada, R. Frimm

Lehrstuhl für organische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule,
Bratislava

Durch Sulfonierung des Furfuroldiäthylacetals mit *N*-Pyridiniumsulfonsäure erhält man je nach den Reaktionsbedingungen die Mono- oder Disulfosäure. Diese Säuren wurden in Form ihrer Bariumsalze in analytisch reinem Zustand isoliert. Die Monosulfosäure enthält die Sulfogruppe in α -Stellung gebunden, bei der Disulfosäure befindet sich die eine Sulfogruppe in α -Stellung, die Stellung der zweiten Sulfogruppe wurde nicht bestimmt. Das Furfuroldiacetat polymerisiert bei der Sulfonierung mit *N*-Pyridiniumsulfonsäure teilweise, während es zum andern Teil sulfoniert wird.

Preložil K. Ullrich

LITERATÚRA

1. Terentiev A. P., Kazicyna L. A., Suvorovova S. E., *Ž. obšč. chim.* **19**, 1951 (1949).
2. Terentiev A. P., Kazicyna L. A., Turovskaja A. M., *Ž. obšč. chim.* **20**, 185 (1950).
3. Terentiev A. P., Janovskaja L. A., *Ž. obšč. chim.* **19**, 538 (1949).
4. Kovař J., Novák J., *Preparativní reakce v organické chemii III*, 474. Nakladatelství ČSAV, Praha 1956.
5. Terentiev A. P., Golubeva S. K., Cymbal L. V., *Ž. obšč. chim.* **19**, 781 (1949).
6. Terentiev A. P., Dombrovskij A. V., *Ž. obšč. chim.* **20**, 1875 (1950).
7. Terentiev A. P., Dombrovskij A. V., *Ž. obšč. chim.* **21**, 278 (1951).
8. Terentiev A. P., Dombrovskij A. V., *Ž. obšč. chim.* **19**, 1467 (1949).
9. Terentiev A. P., Kazicyna L. A., *Ž. obšč. chim.* **19**, 531 (1949).
10. Jurášek A., Kováč J., *Sborník prac Chemické fakulty SVŠT I*, 41. Bratislava 1961.
11. Claisen L., *Chem. Ber.* **40**, 3907 (1907).
12. Kaufmann W. E., Dreger E. E., *Organic Syntheses* **1**, 258. Wiley, New York 1948.
13. Bertz R. T., *Organic Syntheses* **33**, 39. Wiley, New York 1953.
14. Hill H. B., *Am. Chem. J.* **11**, 373, 409 (1889).

Do redakcie došlo 15. 5. 1963

V revidovanej podobe 28. 8. 1963

Adresa autorov:

Inž. Adolf Jurášek, doc. inž. Jaroslav Kováč, C. Sc., inž. Rudolf Kada, inž. Richard Frimm, Katedra organickej chémie SVŠT, Bratislava, Kollárovo nám. 2.