

Dobivanje polioksispojeva hidrogenolizom furfurola, β -(α -furil)-akroleina i 5-(α -furil)-pentandienala-(2,4)*

D. Vranjican, D. Pavlović i R. Seiwerth

Institut za industrijska istraživanja, Zagreb

Primljeno 24. oktobra 1952.

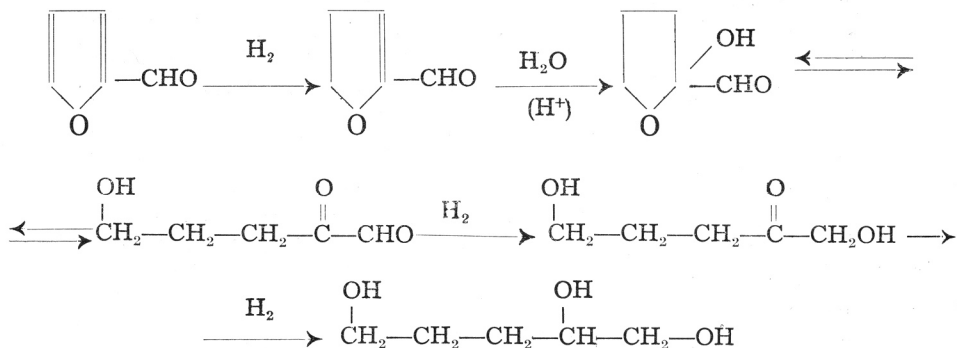
Ova radnja imala je svrhu, da utvrdi najpovoljnije uvjete, uz koje kod hidrogenolize furfurola, β -(α -furil)-akroleina i 5-(α -furil)-pentandienala-(2,4) nastaju odgovarajući trioli, i to pentantriol-(1, 2, 5), heptantriol-(1, 4, 7) i nonantriol-(1, 6, 9). Hidrogenolize su vršene uz povišeni tlak i temperaturu u slabo kiselom vodenom mediju octene, mravlje, odnosno oksalne kiseline. Kako su pokazali naši pokusi, hidrogenolitsko cijepanje spojeva u spomenutom smislu zavisilo je od nezasićenog furanskog prstena.

U tehničari katalitičkih hidriranja od naročito je značaja svojstvo selektivnosti, kod koje su odlučujući faktori: temperatura, tlak, koncentracija supstrata, koji se hidrira, kao i vrsta otapala, u kojem je taj supstrat otopljen, vrijeme trajanja hidriranja i zatim vrsta katalizatora. Tako se na pr. pri hidriranju furfurola uz bakreni kromit kao katalizator, kojega područje djelovanja je tek iznad 150°C, vrši redukcija aldehidne grupe u hidroksilnu, dok se iznad 195°C cijepa furanski prsten prije, negoli se njegove dvostruke veze zasite vodikom.¹ Primjenjujući Raney-Ni kao katalizator pri sličnom hidriranju biva aldehidna grupa reducirana, odnosno dvostruka veza lanca kod derivata furfurola zasićena vodikom već kod sobne temperature (25°C), dok kod više (150°C) biva zasićen i sam furanski prsten.² Osim furfuralnog, odnosno tetrahidrofurfuralnog alkohola, kao glavnog produkta kod spomenutih hidriranja, pri višim temperaturama nastaju kao produkti, uz cijepanje furanskog prstena, odgovarajući jednovalentni i dvovalentni alkoholi (amilni alkohol normalni i izo, pentandioli-(1,2) i -(1,5)). Uz bakarni kromit kao katalizator to se zbiva kod temperature iznad 195°C, a uz Raney-Ni iznad 150°C, i to kod prvog nastaje u pretežnoj količini pentandiol-(1,2) i n-amilni alkohol, dok kod drugoga prevladavaju pentandiol-(1,5) i izoamilni alkohol (2).³

Da bi se dobili trovalentni alkoholi kao glavni produkti pri hidriranju furfurola i nekih njegovih derivata, i to u što većem iskorištenju, pokušalo se provesti njihovu hidrogenolizu u zakiseljenom vodenom mediju, pri čemu bi se izvršilo cijepanje furanskog prstena i hidroliza prije, nego bi hidriranje teklo do odgovarajućih alkohola bez kidanja tog prstena. Prve radove u tom smislu izvršili su Leuck, Pokorny i Peters, koji su hidrirali furfural u zakiseljenom vodenom mediju kod temperature od 160°C i tlaka od 1000 p. s. i. (68 at); pri tome su dobili uglavnom pentantriol-(1,2,5) uz pentandiol-(1,4).^{4, 5, 6, 7}

* Priopćeno na Sastanku kemičara FNRJ i I. kongresu za čistu i primijenjenu kemiju NR Hrvatske, Zagreb, u oktobru 1952.

Od nekoliko postavki o kemizmu same hidrogenolize furfurola najvjerojatnija bi bila Topčievljeva⁸, koju on primjenjuje kod hidrogenolize metilfurfurana i kod čega se može pretpostaviti, da se najprije jedna polovica furanskog prstena zasiti vodikom, a zatim u prisustvu vodikovih iona jedna molekula vode stupa u reakciju s drugom polovicom prstena adirajući se na nju. Odmah iza toga prsten se cijepa i obe karbonilne grupe hidriraju:



Tu postavku potvrđuje činjenica, što do hidrogenolize uopće ne dolazi, ako se kao polazna supstancija uzima tetrahidrofurfurilni alkohol, kojega je furanski prsten vodikom zasićen, jer on pritom ostaje neraskinut. Ali, polazeći od furfurilnog alkohola, koji analogno furfurolu ima nezasićenu jezgru, hidrogenoliza se vrši, samo s mnogo manjim iskorištenjem na spomenutom triolu, a to dokazuje, da hidrogenoliza zavisi od dvostrukih veza samog furanskog prstena.

Radeći u tom pravcu mi smo nastojali, mijenjajući uvjete rada s obzirom na vrstu i količinu dodane kiseline, zatim na visinu temperature i tlaka, da dobijemo odgovarajuće trovalentne alkohole uz maksimalna iskorištenje. Kao polazne supstancije služile su nam furfural, furilakrolein i furilpentandienal-(2,4). Hidrogenoliza je vršena uglavnom uz zakiseljenje s octenom kiselinom, a kod furfurola i s oksalnom, odnosno mravljom kiselinom. Hidrogenoliza furilakroleina u heptantriol-(1,4,7) i furilpentandienala-(2,4) u nonantriol-(1,6,9) prvi put je izvedena na taj način, a isto je tako izvedena i hidrogenoliza furfurola uz razrijeđenu oksalnu, odnosno mravlju kiselinu kao medij.

EKSPERIMENTALNI DIO

Hidrogenolize furfurola, furilakroleina i furilpentandienala-(2,4) vršene su u oscilirajućem visokotlačnom autoklavu (frekvencija 50 u min., kut 45°) od specijalnog Cr-Ni čelika američke produkcije »Aminco«, zapremine 850 ccm. Grijanje je vršeno električnim putem preko plašta autoklava. Upotrebljavani vodik bio je od poduzeća »Elektrobosna« Jajce.

Hidrogenoliza furfurola

U pokusne svrhe uzeto je svaki put 100 ccm svježeg predestiliranog furfurola (sp. tež. 1,163/20°C), t. j. 118 g (1,2 mola), i k tome je dodano 100 ccm destil. vode, kojoj je bila primiješana ledena octena kiselina, odnosno oksalna ili mravlja kiselina, u količinama prema vrsti pokusa, i Raney-Ni kao katalizator. Tlak vodika kod hidrogenolize kretao se je obično od 1000—1600 p. s. i., a temperatura od 25—220°C. Količina dodanog katalizatora bila je cca 10 g. Hidrogenoliza je u većini slučajeva provedena u vremenu od jednog sata.

TABLICA I

Supstancija	Kiselina	%	Katalizator g	Temperatura °C poč. radna		Tlak. at.	Vrijeme min.	Iskorištenje %
Furfurol	oct.	0,5	10	25	150	77	60	10,3
"	"	1	10	50	150	74	60	38,9
"	"	1,25	15	20	150	88	60	34,4
"	"	1,5	10	50	150	88	40	30,2
"	"	2	18	50	150	88	70	21,5
"	oks.	1	10	70	160	102	90	13,7
"	mrav.	1	10	60	160	90	85	16,3
Furfuril. alkohol	oct.	1,5	10	20	150	85	35	11,2

Kako se iz tablice I vidi, najbolje iskorištenje pentantriola-(1,2,5) bilo je uz upotrebu 1—1,5⁰/₀-tne octene kiseline kao medija pri hidrogenolizi, a pritom se je tlak vodika kretao između 1000 i 1300 p. s. i. (cca 80 at) kod temperature od 120—170°C. Pri sličnim uvjetima rada bilo je iskorištenje spomenutog triola otprilike za polovicu manje, kad je kao medij namjesto razrijeđene octene kiseline služila isto akva oksalna, odnosno mravlja kiselina. Iskorištenja triola uz razrijeđenu mravlju kiselinu kao medij nešto su veća, negoli iskorištenja uz oksalnu kiselinu. U prvom slučaju su ona približno jednaka, bez obzira na koncentraciju kiseline, koja se pri pokusu primjenjivala (1—4⁰/₀-tna), dok su u drugom slučaju iskorištenja u obratnom razmjeru s koncentracijom kiseline. Kad je mjesto furfurola kao polazna supstancija za hidrogenolizu služio furfuralni alkohol, odnosno njegova smjesa s furfurolom, iskorištenja triola i uz octenu kiselinu kao medij bila su mnogo manja (cca 10%). Pokušaji, da se na sličan način dobiju trioli iz tetrahidrofurfuralnog alkohola, nisu uspjeli, jer do hidrogenolize u ovom slučaju nije uopće došlo. Kao popratni produkti dobiveni su kod svih navedenih hidrogenoliza tetrahidrofurfuralni alkohol kao proizvod samog hidriranja furfurola i pentandioli-(1,4) i -(1,5), koji su nastali, kako je već na početku spomenuto, cijepanjem furanskog prstena pri višoj temperaturi. Ostatak je uvijek bila tekućina guste konzistencije, kao proizvod kondenzacije i polimerizacije međuprodukata hidrogenolize. Pokušaji, da se povisi iskorištenje triola time, da se uz početni niski tlak i nisku temperaturu najprije hidrira aldehidna grupa, a zatim kod višeg tlaka i temperature izvrši hidrogenoliza, nisu doveli do željenog rezultata.

Produkti hidrogenolize su bili među sobom odvojeni frakcioniranom destilacijom u vakuumu kod 15 mm Hg i to: tetrahidrofurfuralni alkohol kod temp. 78—80°C, pentandioli-(1,4) i -(1,5) kod 123—125°C, odnosno 132—135°C, a pentantriol kod 190—195°C. Ovaj posljednji ponovo je predestilirani u visokom vakuumu (0,3 mm Hg) kod 135—140°C i dobiven je produkt sp. tež. 1,144/15°C, $n_D^{20} = 1,4778$, a trifenilkarbamata ($C_{26}H_{27}O_6N_3$) talište 92°C, koje konstante odgovaraju navedenom triolu.

Hidrogenoliza β -(α -fural)-akroleina i 5-(α -fural)-pentandienala-(2,4)

Hidrogenoliza β -(α -fural)-akroleina i 5-(α -fural)-pentandienala-(2,4) provedena je tako, da su se svježe predestilirani nezasićeni aldehidi (100 g) otapali u 100 ccm alkohola i 100 ccm vode, kojoj je dodan 1 ccm octene kiseline, i uz dodatak 10 ccm mulja Raney-Ni mučkali u autoklavu 3—4 sata kod 190⁰ i 1200 p. s. i. tlaka vodika. Produkti hidrogenolize su bistre bezbojne tekućine vrlo ugodnog osvježujućeg mirisa. Nakon uklanjanja otapala destilacijom, zaostala gusta ulja podvrgnuta su frakcioniranoj destilaciji.

Na taj način dobiveno je iz β -(α -fural)-akroleina 51 g β -(α -tetrahidrofural)-propanola s vrelištem 110—112°C kod 10 mm Hg, i 44 g viskoznog ulja s vrelištem 200—

210°C kod 10 mm Hg ili 150—160°C kod 0,3 mm Hg. Prema indeksu loma, vrelištu i konzistenciji potpuno odgovara heptantriolu-(1,4,7).

Na isti je način provedena i hidrogenoliza 5-(α -fural)-pentandienala. I ovdje se mogao dobiti produkt frakcioniranjem destilacijom razdijeliti u dvije frakcije. Niža frakcija (53 g) je 5-(α -tetrahidrofural)-pentanol, s vrelištem 136—142°C (10 mm Hg), a viša frakcija (44 g) je viskozno ulje s vrelištem 170—180°C kod 0,1 mm Hg, sp. tež. 1,062/20°, $n_{20}^{20} = 1,4785$. Karakterizacija toga produkta nije izvršena, ali vjerojatno je to nonantriol-(1,6,9), jer navedene konstante odgovaraju njemu.

ZAKLJUČAK

Hidrogenolizom furfurola, β -(α -fural)-akroleina i 5-(α -fural)-pentandienala (2,4) pokazalo se, da su najpovoljniji uvjeti što se tiče iskorištenja odgovarajućih triola pri radu s 10%-tnom kiselinom kao medijem, uz Raney-Ni katalizator, kod temp. od 150—190°C i tlaka od 1000—1300 p. s. i. Kad je hidrogenoliza vršena u vodenom mediju, zakiseljenom oksalnom, odnosno mravljom kiselinom namjesto octenom, iskorištenja na pentantriolu-(1,2,5) bila su mnogo manja. Slično tome je bilo i kad je mjesto furfurola za hidrogenolizu uzet furfuralni alkohol.

Može se zaključiti, da je hidrogenoliza u ovom smislu zavisna od dvostrukih veza samog furanskog prstena, jer kod tetrahidrofurfuralnog alkohola, koji te veze nema, do hidrogenolize uopće ne dolazi.

LITERATURA

1. G. Natta, R. Rigamonti i E. Beati, *Chimica e l'Industria (Milan)* **23** (1941) 117.
2. B. H. Wojcik, *Ind. Eng. Chem.* **40** (1948) 210.
3. G. Natta, R. Rigamonti i E. Beati, *Relazioni della XXVIII Riun. della S. I. P. S.*, Okt. 1939 — XVII.
4. G. J. Leuck, J. Pokorny i F. N. Peters, *U. S. Pat.* 2,097,493, 1937; cit. prema *C. A.* **32** (1938) 1878.
5. R. Paul, *Compt. rend.* **211** (1940) 645.
6. R. Paul, *Ann. chim.* (10) **18** (1932) 303.
7. R. Paul, *Compt. rend.* **192** (1931) 1574.
8. K. S. Topčiev, *Compt. rend. acad. sci. URSS* **19** (1938) 497.

ABSTRACT

The Preparation of Polioxy Compounds by Hydrogenolysis of Furfurole, β -(α -fural)-acrolein and 5-(α -furyl)-pentanedienal-(2,4)

D. Vranjican, D. Pavlović and R. Seiwert

In order to prepare pentanetriol-(1,2,5), heptanetriol-(1,4,7) and nonanetriol-(1,6,9) the authors subjected furfurole, β -(α -furyl)-acrolein and 5-(α -furyl)-pentanedienal-(2,4) to hydrogenolysis in a slightly acid aqueous medium containing dilute acetic acid, or (in case of furfurole) dilute oxalic and formic acid respectively. Raney-nickel was used as catalyst. By varying the experimental conditions (viz. the hydrogen pressure, the temperature and the amount of catalyst) it was established that the yield of triols was highest (approximately 37%) when the reaction was carried out for one hour at 1000—1300 p. s. i. and 150°C in a medium containing 1—1,5% (vol.) of acetic acid; the optimal amount of catalyst was 10% calculated with regard to the amount of the original compound. When furfurole was subjected

to hydrogenolysis in a medium containing oxalic or formic acid instead of acetic acid, the yield of pentanetriol-(1,2,5) was approximately 50% less. A slightly better yield was observed with the formic than with the oxalic acid.

The following reaction mechanism is suggested for furfurole: first only one half of furan ring is saturated with hydrogen (this assumption is due to Topčiev); in the second stage one water molecule reacts in the presence of hydrogen ions with the other half of the ring; finally both carbonyl groups are completely hydrogenated. If the same reaction is performed with furylacrolein and furylpentanedienal-(2,4) the first stage consists of hydrogenation of the double bonds of the chain which takes place already at room temperature; after that the reaction proceeds in the same way as in the case of furfurole. These assumptions have been confirmed by the fact that there was no hydrogenolysis at all when tetrahydrofurfuryl alcohol was used as the original substance. When the reaction was performed with furfuryl alcohol the yield of pentanetriol-(1,2,5) was much less.

INSTITUTE FOR INDUSTRIAL RESEARCH,
ZAGREB, CROATIA

Received October 24, 1952.