

Über die Herstellungsweise der Furancarbonsäure

Ryuichi Kimura und Yutaka Morita*

(Utzino Laboratorium)

Eingegangen am 24. Augst 1956

Furancarbonsäure wird durch Oxydation des Furfurols hergestellt. Zu diesem Zweck wurden hier die verschiedenen Faktoren, welche die Synthese der Furancarbonsäure durch Luftoxydation des Furfurols mit Kupferoxyd-Silberoxyd als Katalysator bestimmen, untersucht. Dadurch haben die Verfasser die Reaktionsbedingungen, welche die guten Ausbeute der Furancarbonsäure geben, und die Reproduzierbarkeit des Katalysators gefunden.

Die Oxydation von Furfurol zwecks Erzeugung von Furancarbonsäure wurde seither mit gewöhnlichen Oxydationsmitteln durchgeführt. Um dabei die Kernoxydation zu vermindern, wurden im allgemeinen neutrale oder alkalische Medien angewandt. Unter mildem Temperaturzustand ergab sich im Falle von Alkali-Kaliumpermanganat als Oxydationsmittel eine Ausbeute von ungefähr 80 %. Wenn man Natriumperoxyd in Tetrachlormethan suspendiert, soll die Ausbeute sogar 90 % sein. Schwanert¹⁾ und viele andere²⁾³⁾⁴⁾ führten die Oxydation des Furfurols mit stöchiometrischen Mengen von Silberoxyd durch. Dinelli⁵⁾ jedoch zeigte später, dass die Mengen des sehr teuren Silberoxydes gemindert werden können, wenn man einen grössten Teil des Silberoxydes durch Kupferoxyd ersetzt und zusammen mit einer wässerigen Lösung von Natriumhydroxyd benutzt. Dabei wird das Kupferoxyd zu einer Kupferoxydulverbindung reduziert, welche beim Zusammentreffen mit Sauerstoff abermals oxydiert wird. Dadurch war die Möglichkeit für die Massenproduktion der Furancarbonsäure aus Furfurol auf dem Wege eines vollkommen katalytischen Prozesses geschaffen⁶⁾. Bei einer kontinuierlichen Leitung des Sauerstoffes (Luft) durch das Gemisch wirken die Oxyde wie ein richtiger Katalysator und nicht wie ein Reaktionsmittel. Durch gute Herstellung des Katalysators und unter günstigen Reaktionsbedingungen soll die Ausbeute der Furancarbonsäure etwa 90 % ergeben. Die Verfasser haben daher die verschiedenen Faktoren untersucht, welche die Synthese der Furancarbonsäure durch Luftoxydation des Furfurols mit Kupferoxyd-Silberoxyd bestimmen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

I. Herstellungsweise des Katalysators

* 木村 隆一, 森田 豊

Herstellungsweise der Furancarbonsäure

Des Kupferoxyd, welches als Katalysator am wirksamsten ist, wird als Niederschlag aus wässrigen Kupfersalzlösungen durch Zusatz von Natriumhydroxydlösungen gewonnen. In diesem Falle waren die Temperaturen von 60° bis 80° für die Niederschläge am besten. Bei der Anwendung des Kupferoxydes nach seiner Erhitzung in der Luft waren die Ausbeuten ziemlich gering, wie Tabell 1 zeigt.

Tabelle 1. Einfluss der Herstellungstemperatur des Kupferoxyds.

Nr. der Reak.	Katalysator			Herstellungs- temperatur in °C	Ausbeute der Furancarbonsäure in %
	CuSO ₄ 5aq in g	NaOH in g	AgNO ₃ in g		
11	125	40	0.4	40	35.7
12	125	40	0.4	60	76.8
13	125	40	0.4	80	73.2
14	125	40	0.4	100	58.6
15	125	Kupferoxyd*	0.4	130	66.1
16	125	Kupferoxyd**	0.4	210	67.8

Kupferoxyd wurde aus 40 g Natriumhydroxyd in 10 % wässriger Lösung und 125 g. Kupfersulfathydrat in 10 % wässriger Lösung bei verschiedenen Temperaturen als schwarzer Niederschlag ausgefällt. Nach dreimaligem Waschen mit Wasser wurde es dann in 400 ccm wässriger Lösung von 20 g Natriumhydroxyd suspendiert. Unter dauernder Luftdurchführung und fortwährendem Rühren wurde eine wässrige Lösung von 0.4 g Silberoxyd in das Gemisch im Verlaufe von 10 Minuten eingegossen. Dann wurden im Zeitraum von 4 Stunden 48 g Furfurol*** tropfenweise zugegeben. Die Reaktion wurde fort dauern gelassen, bis der Anilin-test**** negativ zeigte. Die so gewonnene Reaktionsprodukte wurde abfiltriert. Das Filtrat wurde zu 100 ccm eingedampft, mit 50 %-iger Schwefelsäure gegen Kongorot angesäuert und ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers ergab der Rückstand bald Krystalle der Furancarbonsäure vom Schmelzpunkt 125-130°. Die Krystalle waren schon verhältnismässig rein. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Wasser schmolzen sie scharf bei 133°.

Silberoxyd ist wichtig als Katalysator für die Reaktion. Wegen der hohen Kosten des Silberoxydes ist jedoch wünschenswert, so wenig wie möglich zu benutzen. Eine additive Menge von Silbernitrat von nur 0.125 % des Kupferoxydes ist ausreichend. Wenn auch viel Silberoxyd benutzt wird, erhöhen sich die Ausbeuten

* Kupferoxyd wurde bei 130° für 4 Stunden erhitzt.

** Kupferoxyd wurde aus CuO·Cu(OH)₂ durch 5 stündige Erhitzung bei 210° gewonnen.

*** Im Falle man Furfurol aus dem Handel benutzt, muss man den Stabilisator vorher beseitigen.

**** Die Endpunkte der Reaktionen kann man mit der Tüpfelreaktion erkennen dadurch, dass ein Tropfen der Anilin-Essigsäurelösung und ein Tropfen des Furfurolrestes des Reaktionsgemisches auf dem Papier eine rote Färbung ergeben.

des Furancarbonsäure nicht, wie Tabelle 2 zeigt.

Tabelle 2. Ausbeuten und additive Mengen des Silbernitratcs.

Nr. der Reak.	Furfurol in g	Kupferoxyd in g	AgNO ₃ 1% Lös. in ccm	NaOH in g	Ausbeuten der Furancarbonsäure in g (in %)	Anilintest
21	29	4.0	0	18	23.7 (70.6)	+
22	29	4.0	0.5	18	27.5 (82.0)	—
23	29	4.0	2.0	18	27.5 (82.0)	—
24	29	4.0	5.0	18	27.5 (82.0)	—

Kupferoxyd wurde bei 60° aus Kupfersulfat und Natronlauge hergestellt. Die Reaktion wurde unter dauernder Luftdurchführung bei 30° für 5 Stunden andauern gelassen, wie vorher erwähnt.

II. Reaktionsbedingungen

Die Reaktionstemperatur übt einen grossen Einfluss auf die Ausbeute der Furancarbonsäure aus. Tabelle 3 zeigt im Einzelnen die Versuchsergebnisse entsprechend der verschiedenen Reaktionstemperaturen.

Tabelle 3. Einfluss von Reaktionstemperaturen.

Nr. der Reak.	Furfurol in g	Kupferoxyd in g	AgNO ₃ 1% Lös. in ccm	NaOH in g	Reaktions-		Ausbeute der Furan- carbonsäure in g. (in %)	Anilin- test
					temp. in °C	dauer in Stdn.		
31	29	4.0	1.0	18	10-1	6	22.5 (67.0)	+
32	29	4.0	1.0	18	20 "	6	23.5 (70.0)	—
33	29	4.0	1.0	18	30 "	5	27.5 (81.8)	—
34	29	4.0	1.0	18	40 "	4½	25.7 (76.6)	—
35	29	4.0	1.0	18	50 "	3	geringer Ausbeute	—

Kupferoxyd wurde aus Kupfersulfat und Natronlauge bei 60°C gewonnen.

Bei 10° und 20° sind die Reaktionsgeschwindigkeiten langsam und die Ausbeuten nicht gut. Dagegen sind die Reaktionsgeschwindigkeiten bei 40° und 50° schneller, aber die Ausbeute ist niedriger als bei 30°. Der Katalysator, schwarzes Kupferoxyd, verfärbt sich während der Reaktion bei 40° und 50° allmählich zu braun, und seine katalytische Leistung geht dabei verloren. Der dabei entstehende Schaum ist vermutlich auf eine Nebenreaktion zurückzuführen.

Tabelle 4 zeigt die Beziehungen zwischen additiver Menge des Kupferoxydes und Ausbeute der Furancarbonsäure. Wenn das Mol-Verhältnis von Kupferoxyd und Furfurol unter 1/6 ist, koaguliert das Kupferoxyd in der Reaktion, und es gibt geringere Ausbeute als bei einem Mol-Verhältnis von über 1/3. In letzterem Falle

Herstellungsweise der Furancarbonsäure

waren die Ausbeuten sehr gut (über 94 %).

Tabelle 4. Verhältnis zwischen additiver Menge des Kupferoxyds und Ausbeute.

Nr. der Reak.	Furfurol in g	Kupfer- oxyd in g	AgNO ₃ 1 % Lös. in ccm	NaOH in g	Ausbeute der Furancarbonsäure	
					in g	(in %)
41	29	3.2	1.0	18	24.0	(71.5)
42	29	4.0	1.0	18	27.5	(82.0)
43	29	4.9	1.0	18	28.5	(85.0)
44	29	6.6	1.0	18	28.5	(85.0)
45	29	7.6	1.0	18	33.0	(98.2)
46	29	15.9	1.0	18	31.5	(94.0)
47	29	23.9	1.0	18	33.0	(98.2)

Das Kupferoxyd wurde aus Kupfersulfat und Natronlauge bei 60° hergestellt. Die Reaktionen wurden bei 30° unter dauernder Luftdurchführung für 5½ Stunden andauern gelassen. Bei den Reaktionen Nr. 41, 42 und 43 koagulierte das Kupferoxyd.

III. Reproduzierbarkeit des Katalysators

Der in der Reaktion verwandte Katalysator, Kupferoxyd-Silberoxyd, sollte reproduzierbar sein, aber er wird durch das Harz, das nach der Cannizzaro'schen und anderen Nebenreaktionen entsteht, vergiftet, und seine Aktivität vermindert sich. Tabelle 5 zeigt im einzelnen die diesbezüglichen Versuchsergebnisse. Bei einer

Tabelle 5. Reproduzierbarkeit des Kupferoxyds.

Nr. der Reak.	Furfurol in g	Kupfer- oxyd in g	Male der Reprodu- zierung	AgNO ₃ 1 % Lös. HaOH in ccm	in g	Ausbeute der Furancarbonsäure	
						in g	(in %)
51	29	7.9	1	1.0	18	31.5	(94.0)
	29		2	0	18	22.0	(65.5)
52	29	7.9	1	1.0	18	31.5	(94.0)
	29		2	1.0	18	28.5	(85.0)
	29		3	1.0	18	29.5	(88.0)
	29		4	1.0	18	30.0	(89.5)
	29		5	1.0	18	24.5	(73.0)
	29		6	1.0	18	25.5	(76.0)
	29		7	1.0	18	22.0	(65.5)
53	29	4.0	1	1.0	18	27.5	(82.5)
	29		2	1.0	18	27.5	(82.5)
	29		3	1.0	18	27.5	(82.5)
	29		4	1.0	18	24.5	(73.0)
	29		5	1.0	18	22.5	(67.0)

Verwendung eines reproduzierten Kupferoxyds wird die Ausbeute der Furancarbonsäure beim nächsten Mal fallen, sofern kein neues Silberoxyd hinzugefügt wird, wie die Reaktion Nr. 51 zeigt. Dagegen gibt es eine gute Ausbeute von ungefähr 90 % bis zu einer viermaligen Reproduktion, sofern neues Silbernitrat jedesmal hinzugegeben wird, wie die Reaktion Nr. 52 zeigt. Wird die Reproduktion des des Kupferoxyds sogar fortgesetzt, so verfärbt sich der Katalysator zu braun und vermindert sich seine Aktivität.

Das Kupferoxyd wurde aus Kupfersulfat und Natronlauge bei 60° hergestellt. Die Reaktionen wurden unter dauernder Luftzuführung bei 30° für 5½ Stunden andauern gelassen, bis der Anilintest negativ ausfiel. Nach Waschung mit 100 ccm 20 %-iger Natronlauge wurde der Katalysator wieder für die nächste Reaktion benutzt. In der Reaktion Nr. 53 koagulierte das Kupferoxyd.

LITERATUR

- (1) H. Schwanert, *Ann.*, **114**, 63 (1860), **116**, 257 (1860).
- (2) H. Limpricht, *Ann.*, **165**, 253 (1873).
- (3) H. B. Hill und W. L. Jennings, *Am. Chem. J.*, **16**, 158 (1893).
- (4) M. Delepine und P. Bonnet, *Bull. soc. chim.* (4), **5**, 879 (1909).
- (5) D. Dinelli, *Ann. chim. applicata*, **19**, 448 (1939); *C.A.*, **34**, 1903 (1940).
- (6) A. P. Dunlop, U.S.P. 2,407,066 (1942) [*C.A.*, **41**, 780 (1947)].