

183. J. K. Jurjew: Katalytische Umwandlungen von heterocyclischen Verbindungen, II. Mitteil.: Überführung von α -Methyl-furan in α -Methyl-pyrrol und α -Methyl-thiophen. — III. Mitteil.: Reziproke Umwandlungen der einfachsten fünfgliedrigen Heterocyclen.

[Aus d. Zelinsky-Laborat. für organ. Chemie d. Staats-Universität Moskau.]
(Eingegangen am 16. März 1936.)

Vor kurzem¹⁾ habe ich über von mir entdeckte Umwandlungsreaktionen von Furan in Gegenwart von Aluminiumoxyd bei 450° berichtet, und zwar in Pyrrol bei der Einwirkung von Ammoniak und in Thiophen bei der von Schwefelwasserstoff. In der Zwischenzeit wurde eine Umwandlung von α -Methyl-furan (Silvan) in α -Methyl-pyrrol und α -Methyl-thiophen erzielt; es zeigte sich, daß für diese Reaktionen die Temperatur niedriger als bei der Umwandlung von Furan gehalten werden muß: bei 450° ist die Ausbeute an α -Methyl-pyrrol viel geringer als die Ausbeute an Pyrrol aus Furan. α -Methyl-thiophen wird bei dieser Temperatur überhaupt nicht aus α -Methyl-furan erhalten; bei 400° kann man es dagegen qualitativ im Katalysat nachweisen, und bei 350° läßt sich eine zur Untersuchung genügende Menge isolieren.

Augenscheinlich liegt die optimale Umwandlungs-Temperatur für Furan selbst auch unter 450°. Wir sind zur Zeit damit beschäftigt, die Grenzen des Temperatur-Intervalls dieser Reaktionen, sowie die Frage nach der Wirkung anderer Katalysatoren eingehend zu untersuchen.

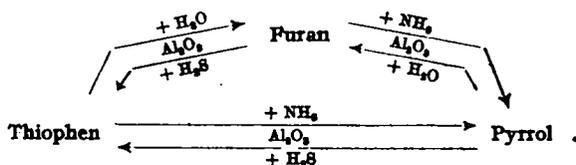
Die relative Leichtigkeit, mit der Furan und seine Homologen in Verbindungen der Pyrrol- und Thiophen-Reihe übergehen, veranlaßte mich zu dem Versuch, unter denselben Reaktionsbedingungen einige einfachste heterocyclische Verbindungen in die anderen überzuführen. Es war interessant,

die Möglichkeit folgender Umwandlungen zu prüfen: Pyrrol $\xrightarrow[\text{Katalysator}]{+\text{H}_2\text{S}}$ Thiophen; Thiophen $\xrightarrow[\text{Katalysator}]{+\text{NH}_3}$ Pyrrol; Thiophen $\xrightarrow[\text{Katalysator}]{+\text{H}_2\text{O}}$ Furan und Pyrrol $\xrightarrow[\text{Katalysator}]{+\text{H}_2\text{O}}$ Furan. Durch die Verwirklichung dieser Reaktionen würde die Möglichkeit einer reziproken Umwandlung der einfachsten heterocyclischen Verbindungen festgestellt sein.

Der verschiedene Beständigkeitsgrad dieser ersten Vertreter der fünfgliedrigen Heterocyclen kann selbstverständlich den vorwiegenden Reaktionsverlauf in einer bestimmten Richtung bedingen. In der Tat vollzieht sich die Umwandlung von Furan in Pyrrol und Thiophen mit guten Ausbeuten, denn der Furanring ist unter diesen Bedingungen labiler, was man durch die stärker ungesättigte Natur des Furans erklären kann. Wie weiter unten gezeigt wird, lassen sich die anderen bezeichneten Reaktionen auch durchführen, die Ausbeuten sind jedoch gering (2—2.5%). Bei den reziproken Umwandlungen von Pyrrol und Thiophen wurden die Reaktionsprodukte isoliert und identifiziert; bei den Umwandlungen Pyrrol \rightarrow Furan und Thiophen \rightarrow Furan ließ sich die Anwesenheit des Reaktionsprodukts Furan qualitativ nachweisen.

¹⁾ B. 69, 440 [1936].

Auf Grund des unten angeführten experimentellen Materials kann man jetzt die reziproke Kontakt-Umwandlung der einfachsten fünfgliedrigen Heterocyclen als festgestellt ansehen:



Beschreibung der Versuche.

II) 1) Umwandlung von α -Methyl-furan in α -Methyl-pyrrol.

5 g α -Methyl-furan (Silvan), nach Wolff²⁾ dargestellt [Sdp. 63—64°, $n_D^{20} = 1.4342$, $d_4^{20} = 0.9130$], wurden mit einer Geschwindigkeit von 5—6 Tropfen je Min. in einem starken Ammoniak-Strom durch ein mit Aluminiumoxyd (Schichtlänge 40 cm) gefülltes Rohr bei 450° geleitet. Das Katalysat wurde in einer sorgfältig gekühlten Vorlage gesammelt, mit festem Kaliumhydroxyd gesättigt und mit Äther extrahiert. Der Äther-Extrakt wurde mit Wasser gewaschen und mit geschmolzenem Ätzkali getrocknet. Nach der Verdampfung des Äthers ging der Rest bei 148.5—150° über. Ein mit Salzsäure benetzter Fichtenspan färbte sich in den Dämpfen der Substanz tief violett-rot. Ausbeute 1.2 g (24% d. Th.).

Das so erhaltene α -Methyl-pyrrol wies folgende Konstanten auf:

$$n_D^{20} = 1.5012, d_4^{20} = 0.9295; MR_D = 25.70 \text{ (ber. für } C_5H_7N, 2 | = 25.76).$$

$$C_5H_7N. \text{ Ber. N 17.27. Gef. N 17.34.}$$

In der Literatur finden sich für die Konstanten des α -Methyl-pyrrols folgende Angaben: Dennstedt³⁾: Sdp. 147—148°; A. Pictet⁴⁾: Sdp. 144—145° (717 mm), $d_4^{15} = 0.9446$, $n_D^{16} = 1.50353$; E. Benary⁵⁾: Sdp. 147°; L. Knorr u. K. Hess⁶⁾: Sdp. 147°; H. Fischer, H. Beller u. A. Stern⁷⁾: Sdp. 148°; C. Nenitzescu u. E. Solomonica⁸⁾: Sdp. 149°.

2) Umwandlung von α -Methyl-furan in α -Methyl-thiophen (α -Thiotolen).

10 g α -Methyl-furan wurden mit einer Geschwindigkeit von 5—6 Tropfen je Min. in einem starken Schwefelwasserstoff-Strom bei 350° durch eine Röhre mit Aluminiumoxyd geleitet. Das Katalysat wurde mit Äther extrahiert, der Auszug mit Wasser gewaschen und mit geschmolzenem Kaliumhydroxyd getrocknet. Nach Verjagen des Äthers ging die Substanz (1.3 g = 11% d. Th.) bei 112—113° über. Sie gab eine positive Indophenin-Reaktion und wies die Konstanten des α -Methyl-thiophens auf.

$$n_D^{20} = 1.5210; d_4^{20} = 1.0168.$$

$$C_5H_6S. \text{ Ber. S 32.35. Gef. S 32.19.}$$

Literatur-Angaben über α -Thiotolen: A. Wlastelitza⁹⁾: Sdp. 112—114°; Auwers u. Kohlhaas¹⁰⁾: $n_D^{20} = 1.522$; $d_4^{20} = 1.018$.

²⁾ A. **334**, 101 [1912].

³⁾ B. **24**, 2559 [1921].

⁴⁾ B. **37**, 2792 [1904].

⁵⁾ B. **44**, 496 [1911].

⁶⁾ B. **45**, 2631 [1912].

⁷⁾ B. **61**, 1074—1083 [1928].

⁸⁾ B. **64**, 1924—1931 [1931].

⁹⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **46**, 790—800 [1914].

¹⁰⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **108**, 321—331 [1924].

III) Reziproke Umwandlungen der einfachsten Heterocyclen.

1) Umwandlung von Pyrrol in Thiophen.

30 g Pyrrol wurden mit einer Geschwindigkeit von 5—6 Tropfen je Min. in einem starken Schwefelwasserstoff-Strom bei 450° durch ein mit Aluminiumoxyd gefülltes Rohr geleitet. Das in einer sorgfältig gekühlten Vorlage (CO₂ + C₂H₅.OH) aufgesammelte Katalysat wurde in Äther gelöst; der Äther-Extrakt mit Wasser gewaschen und mit geschmolzenem Kaliumhydroxyd getrocknet. Nach dem Verjagen des Äthers wurde das Katalysat mit einem 35 cm hohen Destillations-Aufsatz nach Vigreux destilliert; die Temperatur erreichte rasch 84°; nachdem eine geringe Menge (0.66 g) abdestilliert war, stieg die Temperatur plötzlich bis auf 130°, d. h. bis zum Siedepunkt des Pyrrols. Die bei 84—85° übergegangene Substanz besaß folgende Konstanten, bestand also aus Thiophen:

$$n_D^{20} = 1.5240, d_4^{20} = 1.0611.$$

C₄H₄S. Ber. S 38.09. Gef. S 37.91.

2) Umwandlung von Thiophen in Pyrrol.

25 g Thiophen wurden unter den gleichen Bedingungen wie oben, aber in einem starken Ammoniak-Strom über Aluminiumoxyd geleitet. Das Katalysat wurde wie zuvor behandelt. Nachdem der Äther und das nicht in Reaktion getretene Thiophen verjagt waren, wurde der Rest aus einem kleinen Wurtz-Kolben destilliert; bei 129—131° gingen 0.71 g einer Substanz über, deren Dämpfe einen mit konz. Salzsäure benetzten Fichtenspan intensiv violett-rot färbten. Der im Kolben verbliebene Rest verharzte. Die Konstanten der erhaltenen Substanz stimmten mit denen des Pyrrols überein:

$$n_D^{20} = 1.5097, d_4^{20} = 0.9488.$$

C₄H₄N. Ber. N 20.89. Gef. N 20.78.

3) Umwandlung von Pyrrol und Thiophen in Furan.

Jeder Versuch wurde mit 10 g Pyrrol bzw. Thiophen angestellt. Die Ausgangs-Substanz wurde bei 450° mit einer Geschwindigkeit von 4—5 Tropfen je Min. über Aluminiumoxyd in einem Wasserdampf-Strom, der zuvor auf 280° überhitzt worden war, geleitet. Die mit einem Eis-Salz-Gemisch gekühlte Vorlage war mit einem Rückflußkühler versehen. Ein Fichtenspan, der mit konz. Salzsäure benetzt war, färbte sich beim Eintragen in das obere Ende des Kühlers grün, wie dies für Furan charakteristisch ist.