

#### 450. J. K. Jurjew und P. M. Rakitin: Katalytische Umwandlungen von heterocyclischen Verbindungen, VI. Mitteil.: Vergleichende Wirkung von Katalysatoren bei gemeinsamer Dehydratation von Furan und Ammoniak.

[Aus d. Zelinsky-Laborat. für organ. Chemie d. Staats-Universität Moskau.]

(Eingegangen am 5. Oktober 1936.)

In den früheren Untersuchungen zeigte der eine von uns, daß bei Einwirkung von Ammoniak in Gegenwart von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei  $450^\circ$  auf Furan<sup>1)</sup> und seine Homologen<sup>2)</sup> Pyrrol und die entsprechenden *C*-substituierten Homologen entstehen; die Darstellung von *N*-substituierten Pyrrol-Derivaten läßt sich durch Einwirkung von primären Aminen auf Furan unter analogen Bedingungen erzielen<sup>3)</sup>. Für den Reaktionsverlauf kamen 2 Wege in Frage: 1) über ein Zwischenstadium, wobei der Furanring an der Stelle der O—C-Bindung gesprengt wird und die Elemente des Ammoniaks bindet; die entstandene Verbindung wird darauf katalytisch dehydratisiert; 2) die Reaktion kommt durch einfache Substitution eines Hetero-Atoms durch das andere zustande; möglicherweise wird sie durch die Anwesenheit einer Kontaktsubstanz und die Temperaturerhöhung gefördert. Die Frage, welcher von diesen beiden Möglichkeiten man den Vorzug erteilen sollte, blieb damals offen.

In dieser Arbeit stellten wir uns die Aufgabe, die optimalen Verhältnisse (Temperatur, Katalysator) der Umwandlung von Furan in Pyrrol, sowie den Reaktions-Typus festzustellen und womöglich den Reaktionsmechanismus aufzuklären.

Die beschriebenen Versuche, die zwischen  $350$  bis  $600^\circ$  in Gegenwart von verschiedenen Dehydratations-Katalysatoren ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$ , aktivierte Kohle), eines Dehydrierungs-Katalysators ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) sowie im ungefüllten Rohr durchgeführt wurden, lassen mit Gewißheit darauf schließen, daß die Umwandlung von Furan in Pyrrol bei der Einwirkung von Ammoniak in Anwesenheit von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eine Reaktion der gemeinsamen katalytischen Dehydratation von Furan und Ammoniak darstellt. Mit besseren Ausbeuten verläuft diese Reaktion nur in Gegenwart von sehr energischen Dehydratations-Katalysatoren —  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{ThO}_2$  (über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei  $550^\circ$  erreicht die Ausbeute  $40.2\%$  d. Th., über  $\text{ThO}_2$  bei  $450^\circ$   $16\%$ ) — und bei Temperaturen, die höher liegen, als es für die gemeinsame Dehydratation von Alkohol und Ammoniak ( $330$ — $350^\circ$ )<sup>4)</sup> und Alkohol und Anilin ( $350^\circ$ )<sup>5)</sup> notwendig ist. Dieser Umstand läßt sich erklären, wenn man ein Zwischenstadium der Reaktions-Sprengung des verhältnismäßig thermostabilen Furanrings annimmt. Bei den Versuchen zur gemeinsamen Dehydratation von Furan und Ammoniak in Gegenwart der weniger aktiven Dehydratations-Katalysatoren  $\text{MgSO}_4$  und aktivierte Kohle sowie mit dem Dehydrierungs-Katalysator  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  wurden unter gleichen Verhältnissen nur Spuren Pyrrol erhalten; am wenigsten in Anwesenheit von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Da auch die Versuche im ungefüllten Rohr, aber bei noch höheren Temperaturen, zu Pyrrolspuren

<sup>1)</sup> J. K. Jurjew, B. **69**, 440 [1936].

<sup>2)</sup> J. K. Jurjew, B. **69**, 1002 [1936].

<sup>3)</sup> J. K. Jurjew, B. **69**, 1944 [1936].

<sup>4)</sup> E. u. K. Smolensky, Roszniki Chemji **1**, 232 [1923]; C. **1923** III, 204.

<sup>5)</sup> Schujkin, Balandin u. Dymow, Journ. allgem. Chem. **4**, 1451—1457 [1934] (russ.).

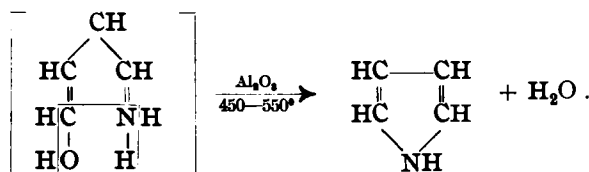
geführt haben, liegt die Vermutung nahe, daß diese Katalysatoren nur als Kontaktsubstanzen wirken.

Gleichzeitig mit der Pyrrolbildung erfolgt eine bedeutende Furanspaltung unter Sauerstoff-Austritt und Bildung von gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen auf Kosten des Ammoniak-Wasserstoffs.

Was den Reaktionsmechanismus betrifft, so vermuten wir, daß er dem ersten der oben beschriebenen Wege folgt, d. h. unter intermediärer Bildung von 1-Oxy-4-amino-butadien-(1.3), das sich dann unter Pyrrolbildung dehydratisiert.

Zweifellos muß ein derartiger ungesättigter Amino-alkohol auch eine tautomere Umlagerung in Amino-aldehyd,  $H_2N.CH:CH.CH_2.CHO$ , erleiden; die Anwesenheit von Kohlenoxyd, das sich ja bei der Zersetzung von Aldehyden in Gegenwart von Metalloxyden bei erhöhter Temperatur in den entweichenden Gasen bildet, stützt unsere Vermutung. Die katalytische Dehydratation des ungesättigten Amino-alkohols verläuft offenbar in Gegenwart von  $Al_2O_3$  und  $ThO_2$  mit größerer Geschwindigkeit als die Umlagerung in den Aldehyd (analog der Lactambildung aus  $\gamma$ -Aminosäuren).

Die Dehydratation des Amino-alkohols läßt sich durch das Schema von Balandin<sup>5)</sup> gut wiedergeben:



### Beschreibung der Versuche.

Die Versuche wurden in einem ungefüllten Rohr sowie in Anwesenheit der oben genannten Katalysatoren bei 350°, 400°, 450°, 500°, 550° und 600° ausgeführt.

1) Darstellung der Katalysatoren: Die Katalysatoren, Thorium-, Aluminium- und Eisenhydroxyd wurden durch Fällen von 20-proz. Lösungen ihrer Nitrats (auf wasserfreie Salze ber.) mit 25-proz. Ammoniak unter fortwährendem Rühren erhalten. Die Niederschläge wurden mit kaltem Wasser  $NO_3^-$ -frei gewaschen, abgesaugt, bei 120—130° getrocknet und bis zur Größe von Sensamen zerkleinert.

Magnesiumsulfat wurde durch Entwässern von  $MgSO_4 \cdot 6 H_2O$  bei 120° dargestellt.

Die Aktivität der aktivierten Kohle<sup>6)</sup> (durch die Adsorption von Äthyläther bestimmt) betrug: in 1 Stde. 43.35 %, in 24 Stdn. 75.35 %.

Die Katalysatoren wurden im Katalysenrohr in einem Luftstrom langsam auf die Versuchstemperatur gebracht und bis zum vollständigen Aufhören der Wasserabscheidung erhitzt. Vor Beginn des Versuchs wurde durch das Rohr mit dem entwässerten Katalysator  $1/2$  Stde. Ammoniak geleitet. Jeder Versuch wurde mit frischem Katalysator angestellt.

2) Apparatur und Versuchsmethoden: Der Apparat bestand aus einem gläsernen Reaktionsrohr von 12 mm Innendurchmesser in einem elektrischen Ofen; Länge der Katalysatorschicht 45 cm. Mit einer Geschwindigkeit von 4—5 Tropf. je Min. wurde Furan (5—5.5 g) eingeleitet; Ammoniak wurde aus einer Bombe entnommen und erst durch eine Tischtschenko-Flasche mit 50-proz. Natronlauge, dann über festes Natriumhydroxyd geleitet. Die durchs Rohr geführte Ammoniakmenge war in

<sup>6)</sup> dargestellt von S. S. Stepanow.

allen Versuchen fast konstant: in jedem Versuch sammelten sich im Kondensat 28—30 ccm flüssigen Ammoniaks.

Vom Reaktionsrohr führte ein krummer Vorstoß in eine Vorlage, die mit fester Kohlensäure und Alkohol gekühlt wurde; eine seitliche Ableitung führte von der Vorlage zu Peligot-Röhren mit 60-proz. Essigsäure, die mit einem mit 20-proz. Schwefelsäure gefüllten graduierten Gasometer in Verbindung standen. Nach Beendigung des Versuchs wurde 10 Min. Ammoniak durchgeleitet, darauf der Ballon geschlossen und die Vorlage aus dem Kältegemisch herausgenommen. Nach langsamer Verdunstung des Ammoniaks (der Hauptteil wurde in den Péligot-Röhren absorbiert) und der durch die Kühlung verflüssigten Kohlenwasserstoffe wurde der Rest in der Vorlage, falls sich 2 Schichten gebildet hatten, mit Kaliumhydroxyd gesättigt und mit absol. Äther extrahiert. Der Äther-Extrakt wurde mit Kaliumhydroxyd getrocknet, mittels Dephlegmators auf dem siedenden Wasserbade vom Äther befreit und der Rest sorgfältig mit Hilfe einer Pipette in einen kleinen Würtz-Kolben übertragen und destilliert. Das bei 130—132° übergegangene Pyrrol wurde gewogen. Hatten sich in der Vorlage keine zwei Schichten gebildet, so wurde das nicht in Reaktion getretene Furan auf dem kochenden Wasserbade abdestilliert und der Rest auf Pyrrol quantitativ geprüft. Die in den Kondensaten enthaltene Furanmenge wurde in den Versuchen mit aktivierter Kohle und im ungefüllten Rohr bestimmt:

Versuchs-Temperatur	Aktiviert Kohle, Furan isoliert, g	Ungefülltes Rohr, Furan isoliert, g
400°	1.8	2.3
450°	1.5	2.1
500°	1.6	1.5
550°	0.8	1.4
600°	0.6	1.2

3) Gasanalyse: Die im Gasometer angesammelten Gase wurden im Orsat-Lunge-Apparat auf ihren Gehalt an  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ , ungesättigten Kohlenwasserstoffen,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  und  $\text{N}_2$  untersucht. Ammoniak wurde durch 50-proz. Schwefelsäure absorbiert; ungesättigte Kohlenwasserstoffe,  $\text{O}_2$  und  $\text{CO}$  wurden nach der gewöhnlichen Methode bestimmt;  $\text{H}_2$  und  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  wurden durch Verbrennen mit Luft in Gegenwart von palladiumiertem Asbest entsprechend bei 120—140° und 350—400° bestimmt. Der Stickstoffgehalt wurde in drei Versuchen aus dem unadsorbiert gebliebenen Rest nach Verbrennen der Kohlenwasserstoff-Fraktion und des Wasserstoffs mit reinem Sauerstoff und Absorption des Sauerstoff-Überschusses mit alkalischer Pyrogallol-Lösung ermittelt. Der Stickstoff wurde durch Adsorption an glühendes metallisches Calcium im Quarzrohr bestimmt<sup>7)</sup>. In den übrigen Versuchen wurde der nicht absorbierte und unbrennbare Gasrest als Stickstoff angenommen.

#### Gemeinschaftliche katalytische Dehydratisierung von Furan und Ammoniak.

Die Untersuchungsergebnisse sind in der Tabelle zusammengestellt; die Spalten 7, 8, 9, 10 und 11 enthalten die Daten der Gasanalysen (der Gehalt an  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$  und  $\text{N}_2$  ist nicht angeführt, um die Tabelle nicht zu überladen). In Spalten 12 und 13 sind die bei der Umsetzung entstandenen  $\text{CO}$ - und  $\text{O}_2$ -Volumina (NTP) angegeben, in Spalte 14 die für die vollständige Zersetzung von Furan notwendigen berechneten Mengen  $\text{O}_2$  oder  $\text{CO}$  in ccm.

<sup>7)</sup> W. A. Sokolow, „Methoden der Gasuntersuchung“ (Verlag ONTJ, 1932), S. 216 (russ.).

## Vergleichende Wirkung von Katalysatoren bei gemeinsamer Dehydratation von Furan und Ammoniak.

Katalysator	Versuchstemperatur °	Furanmenge g	Pyrrol-Ausbeute		Ausgeschieden Gas ccm	Zusammensetzung des Gases in %					Ausgeschieden CO ccm (NTP)	Ausgeschieden O <sub>2</sub> ccm (NTP)	Berechnet ccm
			g	% der Theorie		CO <sub>2</sub>	Ungeätt. Kohlenwasserstoffe	O <sub>2</sub>	CO	Geätt. Kohlenwasserstoffe			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	350	5.1	Spuren		740	0.2	2.8	7.6	—	1.4	—	50	840
	400	5.1	0.3	6	760	0.2	3.0	7.6	0.6	2.2	5	52	840
	450	5.0	1.3	26.4	790	0.4	3.2	7.8	1.0	2.8	7	55.5	823.5
	500	5.2	1.6	31.3	955	0.4	4.2	8.6	3.4	4.0	29	73.5	856.5
	550	5.3	2.1	40.2	1110	0.6	5.2	7.6	4.4	3.5	43	74	873
	600	5.6	1.7	30.9	4600	1.0	5.0	9.0	6.6	3.3	268	365.5	924
ThO <sub>2</sub>	350	5.3	Spuren		970	0.5	5.0	8.0	—	3.7	—	69	873
	400	5.2	0.4	7.8	1580	0.4	4.8	7.6	3.2	4.4	45.5	108	856.5
	450	5.4	0.85	15.9	2200	0.6	4.4	7.2	6.8	5.2	136	144	889.5
	500	5.4	0.6	11.3	2360	1.0	5.2	9.6	3.6	7.1	76	206	889.5
	550	5.0	<0.1	—	4800	1.8	2.2	12.4	3.1	7.8	131	525	823.5
MgSO <sub>4</sub>	450	5.6	Spuren		940	0.8	5.2	8.2	—	3.3	—	70	924
	500	5.0	bedeutende Spuren		1070	0.8	4.6	8.0	—	2.8	—	77	823.5
	550	5.6	einige Tropfen		1130	0.2	6.8	4.2	0.2	3.5	—	82	924
	600	5.0	einige Tropfen		4600	1.0	7.6	9.2	0.4	3.8	16	367.5	823.5
Aktivierte Kohle	400	5.2	nicht nachgewiesen		920	1.0	4.2	12.2	0.2	4.8	—	96.5	856.5
	450	5.0	Spuren		950	0.6	3.8	12.4	0.4	5.9	—	99	823.5
	500	5.0	Spuren		3100	0.4	3.6	15.6	0.4	5.2	—	427	823.5
	550	5.4	einige Tropfen		3400	0.4	4.2	17.4	0.2	3.5	—	517.5	889.5
	600	5.6	einige Tropfen		4600	1.2	8.2	13.4	5.8	6.2	234	541	924
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	350	5.3	kaum merkbare Spuren		nicht ausgeschieden	—	—	—	—	—	—	—	—
	400	5.4	"		"	—	—	—	—	—	—	—	—
	450	5.0	Spuren		860	0.6	4.6	7.0	—	2.6	—	54	823.5
	500	5.3	bedeutende Spuren		890	1.4	4.6	6.2	—	3.4	—	51	873
Ungefülltes Rohr	400	5.2	nicht nachgewiesen		710	0.6	4.8	15.4	0.2	2.5	—	89	856.5
	450	5.0	unbedeutende Spuren		1270	1.2	3.8	17.0	0.2	1.7	—	191	823.5
	500	5.0	Spuren		1100	0.4	3.2	18.8	0.4	2.9	—	182	823.5
	550	5.1	Spuren		1150	0.6	5.6	14.6	0.6	5.0	6.4	147	840
	600	5.7	kaum merkbare Spuren		520	0.8	8.8	9.8	2.2	3.6	10	45	939

Man sieht aus der Tabelle, daß in Gegenwart von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei  $350^\circ$  Spuren von Pyrrol im Kondensat erschienen; bei Erhöhung der Temperatur auf  $550^\circ$  nahmen die Pyrrol-Ausbeuten zu; bei  $600^\circ$  wurden sie wieder niedriger. Gleichzeitig mit der Pyrrolbildung fand bei  $550^\circ$  auch eine Kondensation von Pyrrol statt: nach der Destillation von Pyrrol (Sdp.  $130\text{--}131.5^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1.5088,  $d_4^{20}$  0.9480) ging der Rest bei fortwährend steigender Temperatur bis  $235^\circ$  über ( $n_D^{20}$  1.5318). Er gab positive Pyrrol-Reaktion, wurde aber nicht weiter untersucht; bei  $600^\circ$  wurden 0.3 g Kondensationsprodukte vom Sdp.  $132\text{--}240.5^\circ$  erhalten.

Mit  $\text{ThO}_2$  als Katalysator nahm die Ausbeute an Pyrrol mit der Temperaturerhöhung bis  $450^\circ$  zu und bei  $500^\circ$  wieder ab. Bei  $550^\circ$  wurde die Ausbeute noch geringer, starke Verkohlung trat ein, so daß der Katalysator von einer Kohle-Schicht bedeckt wurde.

Im Vergleich zum  $\text{ThO}_2$  wirkt  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Katalysator stärker und dabei doch sanfter; nach dem Versuch wurde es hellgrau; Kohle-Abscheidung wie beim  $\text{ThO}_2$  fand auch bei  $600^\circ$  nicht statt.

In Gegenwart von aktivierter Kohle und Magnesiumsulfat wurden Pyrrolspuren bei  $450^\circ$  im Kondensat nachgewiesen. Die Ausbeute an Pyrrol stieg mit der Temperatur, erreichte aber in keinem der Versuche eine Menge, daß eine Isolierung und Reindarstellung hätte vorgenommen werden können; es wurden nur ölige Tropfen eines Rohprodukts erhalten.

In Gegenwart von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bei  $350^\circ$  entstanden kaum merkliche Pyrrolspuren im Kondensat; mit steigender Temperatur nahm die Pyrrolmenge zu, genügte aber nicht für eine Isolierung (einige Tropfen Rohprodukt). Es ist interessant, daß bei den Versuchen mit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bei  $350^\circ$  und  $400^\circ$  gasförmige Produkte nicht auftraten; die Gasentwicklung begann erst bei  $450^\circ$ .

Im ungefüllten Rohr wurden sehr geringe Pyrrolspuren bei  $450^\circ$  nachgewiesen; bei höherer Temperatur wurde die Fichtenspan-Reaktion intensiver, nahm aber bei  $600^\circ$  wieder ab. An den Enden des Rohres im Ofen bildeten sich kohlige Ablagerungen, die mit Erhöhung der Temperatur immer größer wurden.

Bis  $550^\circ$  (einschl.) ließ sich mit Zunahme der Temperatur fast in allen Fällen eine Erhöhung der ausgeschiedenen Gasmenge und eine Zunahme des Gehalts an gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen, Kohlenoxyd und Sauerstoff feststellen. Unsere Bestimmungen der Gas-Zusammensetzung können aber nicht für eine genaue Berechnung der Reaktions-Bilanz verwertet werden, denn der Sauerstoff konnte teilweise zu Wasser gebunden werden, während die Kohlenwasserstoffreste der gesprengten Furanmoleküle sich kondensieren und unter nachfolgender Dehydrierung in Kohle übergehen konnten, was auch wirklich der Fall war, denn der Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen nahm in den Versuchen bei  $550^\circ$  über  $\text{ThO}_2$  ab.