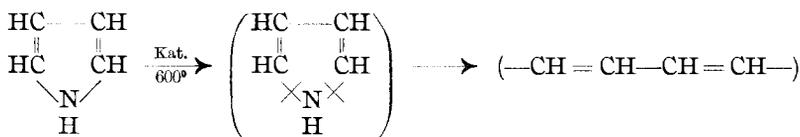


81. G. G. Schneider, H. Bock und H. Häusser: Beitrag zur katalytischen Heterocyklenbildung.

[Aus d. Institut für chem. Technik d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 23. Januar 1937.)

Es ist schon längere Zeit bekannt, daß beim Leiten von Acetylen mit Ammoniak über Katalysatoren bei Temperaturen von 300—650° stickstoffhaltige Kondensationsprodukte entstehen, die in überwiegender Menge aus aliphatischen Nitrilen und Pyridinbasen bestehen¹⁾. Während die mengenmäßige Bildung dieser Stoffe schon untersucht ist, liegen über das gleichfalls bei dieser Reaktion entstehende Pyrrol keinerlei quantitative Angaben vor. Wir haben deshalb diese Ausbeuten an Pyrrol unter den in der Literatur angegebenen Bedingungen studiert und festgestellt, daß sie in der Größenordnung von 0.1 bis 1% liegen. Um durch geeignete Änderung der Reaktionsbedingungen oder der Ausgangsstoffe diese Ausbeuten zu erhöhen, studierten wir den Reaktionsmechanismus der Pyrrolbildung, indem wir Versuche über den katalytisch-thermischen Zerfall von Pyrrol ausführten. In der Literatur ist hierüber bisher nichts bekannt. Überraschenderweise zeigte es sich, daß Pyrrol nicht in Acetylen oder Äthylen zerfällt, sondern daß das im Pyrrol enthaltene System von konjugierten Doppelbindungen erhalten bleibt und dieser Kohlenwasserstoff sich sofort zu größeren Ketten polymerisiert. Der Pyrrolgehalt des bei der Zersetzung entstehenden Kondensats nahm mit steigender Temperatur ab, und das Reaktionsprodukt wies nicht mehr den Siedepunkt des Pyrrols auf, sondern hatte weite Siedegrenzen. Es bestand aus Verbindungen, die sich durch Polymerisation der durch den Zerfall des Pyrrols entstandenen ungesättigten Kohlenwasserstoffe gebildet hatten. Da bei der Zersetzung des Pyrrols weder Acetylen noch Äthylen nachweisbar war, muß angenommen werden, daß es nicht in diese einfachen Kohlenwasserstoffe zerfällt. In den Abgasen konnte bei dem Zerfall Blausäure und Ammoniak nachgewiesen werden. Die Anwesenheit von Blausäure läßt darauf schließen, daß das besonders reaktionsfähige Radikal NH abgespalten wurde. Der Rest des Pyrrols hat nach Wegnahme der Imid-Gruppe die Form eines Kohlenwasserstoffes mit konjugierten Doppelbindungen und ist dadurch leicht befähigt, Polymerisationsprodukte zu bilden.



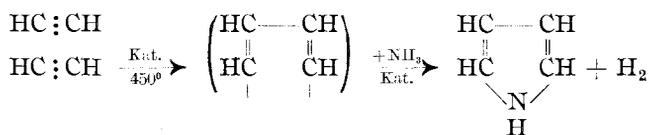
A. E. Tschitschibabin²⁾ nimmt an, daß die Bildung des Pyrrols bei der katalytischen Reaktion Acetylen + Ammoniak über Acetaldehyd als Zwischenstufe geht. J. K. Jurjew³⁾ verbindet damit noch ein zweites intermediäres Stadium, bei dem Furan gebildet wird, aus dem dann mit Ammoniak Pyrrol entsteht. Dies wird damit begründet, daß Acetaldehyd über Al_2O_3 in Furan übergeht und beim Leiten von Acetaldehyd über Al_2O_3 im NH_3 -Strom Pyrrol und im H_2S -Strom Thiophen entsteht.

¹⁾ A. E. Tschitschibabin, Journ. prakt. Chem. [2] **107**, 109 [1924]; R. Meyer, B. **50**, 434 [1917].

²⁾ C. **1916** I, 920.

³⁾ B. **69**, 441 [1936].

Es zeigt sich aber, daß bei der Reaktion Acetaldehyd + Ammoniak in der Hauptsache Pyridin-Abkömmlinge entstehen, die Ausbeuten an Pyrrol aber in derselben Größenordnung liegen wie bei Acetylen + Ammoniak. Dazu fanden wir, daß der Zerfall von Pyrrol über ein konjugiertes System führt. Es ist bekannt, daß Acetylen über Katalysatoren z. Tl. in Butadien übergeht. Aus diesen Tatsachen ergibt sich, daß die Bildung von Pyrrol aus Acetylen + Ammoniak über ein konjugiertes System führen muß und nicht über Acetaldehyd zu gehen braucht. Das von J. K. Jurjew angenommene Zwischenstadium einer Furanbildung kann trotzdem richtig sein, denn aus Butadien mit Wasserdampf erhielten wir tatsächlich ein Produkt, welches mit einem mit konz. Salzsäure angefeuchteten Fichtenspan die für Furan charakteristische Grünfärbung gab.



Die Reaktionsmechanismen der Bildung des Pyridins und der Pyridinbasen verlaufen auf vollständig andere Art. Tschitschibabin⁴⁾ nimmt eine Analogie zwischen den Kondensationsreaktionen einerseits des Acetylen und andererseits des Acetaldehyds mit Ammoniak an, und zwar auf Grund der Beobachtung der Bildung kleiner Mengen von Aldehyd-ammoniak bei der ersteren Reaktion. Wir können diese Beobachtung nur bestätigen. Die Bildung des Pyridins selbst erfolgt nach R. Meyer⁵⁾ durch Zusammenschluß von zwei Mol. Acetylen und einem Mol. Blausäure. Allerdings erfolgt diese Pyridinbildung erst über 650°. Bei niedrigeren Temperaturen erhält man nur die über Aldehyd-ammoniak entstandenen Picoline und Collidine. Dies wird durch eine Arbeit von Elöd und Demme⁶⁾ bestätigt, wonach die Blausäurebildung aus Acetylen + Ammoniak erst von 700° an beginnt.

Bei der katalytischen Reaktion von Acetylen + NH₃ hat man also grundsätzlich zwischen drei verschiedenen Reaktionstypen zu unterscheiden: 1) Bildung des Pyrrols über ein konjugiertes System; 2) Bildung des Pyridins über Blausäure + Acetylen; 3) Bildung der Pyridin-Abkömmlinge über Aldehyd-ammoniak.

Nach den bisherigen Ergebnissen mußte zur Bildung des Pyrrols intermediär ein Kohlenwasserstoff mit konjugierten Doppelbindungen entstehen. Wir stellten daraufhin folgende Hypothese auf: Verläuft die Cyclisierung aus Acetylen zu N-, O-, S-haltigen Heterocyclen über ein im Zwischenstadium gebildetes konjugiertes System, so ist eine viel intensivere Umsetzung zu erwarten, wenn von vornherein Stoffe dieser Art, wie z. B. Butadien oder Vinylacetylen, nach genügender Aktivierung mit NH₃, H₂O oder H₂S zur Reaktion gebracht werden.

Bei der Katalyse Ammoniak + Butadien erhielten wir Ausbeuten bis zu 6%. Nebenstehende Kurve zeigt den Temperatureinfluß auf die Pyrrolbildung. Katalysator: Cadmiumnitrat + Aluminiumnitrat auf Silikagel.

⁴⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **107**, 109 [1927].

⁵⁾ B. **46**, 3186 [1913].

⁶⁾ Ztschr. Elektrochem. **1930**, 1002.

Wenn auch die Bildung von Pyrrol, absolut genommen, aus Gründen des Eigenverhaltens von Butadien unter den angewandten Reaktionsverhältnissen nicht groß war, so war doch die Ausbeute an Pyrrol um ein Vielfaches größer als bei der Reaktion Acetylen + Ammoniak. Es hat sich gezeigt, daß der gebildete Fünfferring direkt aus dem Butadien durch Ringschluß mit Ammoniak ohne intermediäre Spaltung und unter Abgabe von Wasserstoff entstanden ist, denn 1) konnte bei unsrer Reaktion ein Spaltprodukt wie Acetylen erst ab 600° festgestellt werden, 2) müßte sonst eine bedeutend größere Menge Sechseringe als Fünferinge entstanden sein, was nicht der Fall war, 3) würde dies dem Befunde von J. K. Jurjew widersprechen, der bei der katalytischen Umwandlung von Furan in Pyrrol eine intermediäre Bildung von 1-Oxy-4-amino-butadien annimmt.

In Analogie zur Bildung von Pyrrol aus Butadien + Ammoniak versuchten wir nun, auch Thiophen aus konjugierten Systemen herzustellen. Wir erhielten Ausbeuten von 30—35%; allerdings zeigte es sich, daß bei Temperaturen, bei denen sich die Reaktion Acetylen + H₂S zu Thiophen leicht vollzieht, Butadien überhaupt noch nicht reagiert. Die Reaktion setzte erst bei ungefähr 420° ein. Die Untersuchung der außer Thiophen entstandenen Produkte führte zum Ergebnis, daß Homologe des Thiophens nicht vorhanden waren.

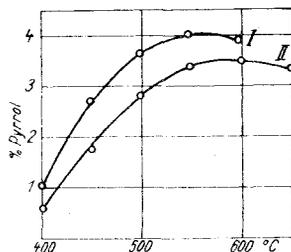
Der Thiophenbildung wird wohl ein der Pyrrolbildung ähnlicher Mechanismus zugrundeliegen, denn Dibutylsulfid oder Butylmercaptan wandelt sich katalytisch in Thiophen um⁷⁾. Es entstehen sowohl aus Acetylen + H₂S als auch aus Butadien + H₂S Mercaptane, die ihrerseits wahrscheinlich in Thiophen übergehen. Bei Acetylen + H₂S besteht die Möglichkeit der Bildung von viel verschiedenartigen Schwefelverbindungen als bei Butadien + H₂S, und daher rührt wohl auch das Auftreten der verschiedenen Thiophen-Homologen, während aus Butadien und Butadien-Abkömmlingen immer ein dem Ausgangsprodukt entsprechender schwefelhaltiger Heterocyclus entsteht.

Aus allen diesen Ergebnissen kann mit ziemlicher Sicherheit angenommen werden, daß die Reaktion von Systemen mit konjugierten Doppelbindungen wie Butadien mit S- oder N-haltigen Verbindungen besonders leicht zu heterocyclischen Fünferingen führt und eine katalytische Gewinnung dieser Heterocyclen auf diese Weise unter geeigneten Bedingungen in guter Ausbeute möglich ist.

Beschreibung der Versuche.

1) Untersuchungen über Pyrrolbildung aus Acetylen + Ammoniak.

Katalysatoren: a) Nach D.R.P. 503133 hergestellt: Aktive Kieselsäure wird mit Aluminiumnitrat und Cadmiumnitrat getränkt, getrocknet und 12 Stdn. mit trockenem Wasserstoff bei 400° reduziert. b) Al₂O₃. Her-



- I: Ausbeute bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 5 l/h.
 II: Ausbeute bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 10 l/h.

⁷⁾ Mailhe, Compt. rend. Acad. Sciences 195, 391.

stellung nach Tschitschibabin⁸⁾. c) Eisenoxyd. Dargestellt durch Einleiten von Ammoniak in eine wäßrige Lösung von Eisensulfat.

Katalysator	a	a	b	c
Temperatur	400°	480°	420°	420°
% Pyrrol im Rohöl	0.62	0.76	0.59	0.75

2) Katalytisch-thermischer Zerfall von Pyrrol.

Wir wählten den aus Silikagel hergestellten Katalysator. Das reine Pyrrol wurde mit einer Geschwindigkeit von 3—4 Tropfen in der Min. in einem Wasserstoffstrom durch ein mit dem Katalysator gefülltes Reaktionsrohr geleitet und das sich bildende Kondensat in einer auf 0° gehaltenen Vorlage aufgefangen. Durch Bestimmung des Stickstoffgehaltes konnte der Restgehalt an Pyrrol festgestellt werden.

Temperatur	N-Gehalt	Gehalt an Pyrrol
430°	6.2%	29.6%
510°	3.3%	15.8%
620°	1.2%	5.7%

Die Abgase enthielten Blausäure und Ammoniak. Acetylen und Äthylen konnten nicht nachgewiesen werden.

3) Katalyse Butadien + Ammoniak.

Mit der Temperatur wächst auch die Polymerisationsgeschwindigkeit des Butadiens und ebenso die Kohlenstoff-Abscheidung auf dem Katalysator, Erscheinungen, die einer Pyrrolbildung sehr stark entgegenwirken. Aus diesem Grunde sind mittlere Temperaturen von 400—600° am günstigsten; über 600° tritt ein Zerfall des Butadiens in Bruchstücke wie Acetylen, Methan und Wasserstoff auf. Zur Aktivierung der Reaktionspartner wurden zwei Wege angewandt:

a) Variation der Katalysatoren: Platin wurde als Platin-Asbest zwischen Tonscherben im Reaktionsrohr verteilt. Kupfer wurde aus Kupferoxyd, Nickel aus basischem Nickelcarbonat durch Reduktion mit Wasserstoff dargestellt.

Katalysator:	Temperatur	% Pyrrol im Kondensat
Platin-Asbest	480°	1.5%
	660°	1.9%
Kupfer	500°	0.7%
Nickel	600°	0.9%

Die oxydischen Katalysatoren wie Ceroxyd, Eisenoxyd, Aluminiumoxyd konnten ebenfalls die Pyrrolbildung nicht stärker begünstigen. Die beste Ausbeute von 4.1% wurde, wie die Kurve zeigt, mit dem aus Silikagel hergestellten Katalysator erhalten.

b) Verwendung von Ammoniak in statu nascendi: Stickoxyd wurde mit Butadien zusammen über den aus Silikagel hergestellten Katalysator geschickt. Ammoniak war schon unter 300° nachweisbar. Auf

⁸⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **107**, 110 [1929].

diese Weise wurde bei 600° eine Ausbeute von über 6% an Pyrrolkörpern im Kondensat erzielt.

500°	550°	600°	650°	
4.5%	5.3%	6.1%	5.9%	Pyrrol.

4) Katalyse Butadien + Schwefelwasserstoff.

Als Katalysator diente feingestückelter Pyrit. Das Thiophen wurde nach sorgfältiger Fraktionierung des Kondensats in der Fraktion von 82—88° als Quecksilber-Thiophen-acetat bestimmt⁹⁾.

Ausbeuten an Thiophen bei verschiedenen Temperaturen:

Temperatur	500°	550°	600°
Thiophen	8%	22%	32%.

Hrn. Prof. Dr. F. A. Henglein danken wir auch an dieser Stelle für die fördernde Unterstützung der Arbeit.

82. Karl Meinel: Über eine Möglichkeit zum Nachweis konjugierter Kohlenstoff-Doppelbindungen.

Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 26. Januar 1937.)

Eine Lösung von Alkylhalogenid in Methylalkohol reagiert nicht mit Silberrhodanid, z. B. setzt sich das α -Methoxy- β -brom-dihydro-anethol, das bei der Reaktion von methylalkohol. Bromlösung mit Anethol als Hauptprodukt entsteht, in Methanol bei Raumtemperatur mit Silberrhodanid nur in ganz geringem Maße um. Aber bei Zusatz geeigneter Katalysatoren kann doch eine teilweise Umsetzung des leicht abspaltbaren Halogens erzielt werden. Diese teilweise Reaktion von Silberrhodanid in Methylalkohol mit locker gebundenem Brom gewinnt dadurch an Interesse, daß sie zu einer qualitativen Probe auf konjugierte Doppelbindungen verwendet werden kann. Die Zahl der untersuchten Beispiele ist noch nicht groß. Da ich aber die Untersuchung zur Zeit nicht fortsetzen kann, möchte ich die bisherigen Ergebnisse veröffentlichen.

Die Produkte der Umsetzung von Verbindungen, die Kohlenstoff-Doppelbindungen enthalten, mit methylalkohol. Brom-Lösung rufen in einer alkohol., eisenhaltigen Aufschlammung von Silberrhodanid eine stärkere oder schwächere Rotfärbung hervor. Die Intensität der auftretenden Rotfärbung ist von den Mengenverhältnissen der Reaktionsteilnehmer abhängig. In hohem Maße werden die Menge des freiwerdenden Rhodanwasserstoffes und die Geschwindigkeit der Umsetzung indes durch die Gruppen bestimmt, welche dem Halogen und der ursprünglichen Äthylenbindung im Molekül benachbart sind. Denn diese Gruppen bedingen die leichtere oder schwerere Austauschbarkeit des Halogens und damit sowohl die Intensität der Rotfärbung wie die Zeit, welche bis zum Auftreten der Färbung vergeht.

⁹⁾ Dimroth, B. **32**, 759 [1899]; B. **35**, 2035 [1902]; A. E. Tschitschibabin, Journ. prakt. Chem. [2] **108**, 204 [1924].