

HYDROGENATION CATALYTIQUE DES ISOMERES SYN ET ANTI DE LA 2-FURFURALDOXIME

O. Buchman et D. Milstein

Atomic Energy Commission, Nuclear Research Centre-Negev, P.O.B. 9001, Beer-Sheva,
Israel.

(Received in France 1 September 1972; received in UK for publication 4 September 1972)

La réduction des oximes par le nickel de Raney ou le palladium sur charbon activé est un procédé d'hydrogénation connu (1). Cette réaction est généralement effectuée à pression élevée (2). Dans le cas particulier des réductions traitant de la 2-furfuraldoxime, il n'est fait aucune mention d'une différence de comportement des isomères syn et anti de ce composé. Ce travail compare la vitesse d'hydrogénation de ces deux isomères à pression réduite.

Conditions Expérimentales:

Les réductions ont été réalisées à température ambiante, dans le méthanol. La pression en hydrogène a été maintenue constante à 600 ou 400 torr, dans la plupart des cas. Lorsque la pression n'a pas été maintenue constante, la pression initiale a toujours été inférieure à une atmosphère.

La pesée d'oxime a été de 100 à 150 mg et sa concentration dans le méthanol fixée à 27,5 mg/ml; le palladium/C (10%) a été de 1/3 du poids de l'oxime et la quantité de nickel de Raney a été approximative: une pointe de spatule.

Les échantillonnages du milieu réactionnel ont été prélevés à temps fixes et injectés dans deux colonnes de chromatographie gazeuse:

1. Chromosorb 103; 100-120 mesh, de la firme Johnson-Mainville; 130 cm x 0,64 cm; gaz hélium: 0,625 ml/sec; temp.: 200°C.
2. SE 30; 3% sur chromosorb W; 170 cm x 0,64 cm; gaz hélium: 0,25 ml/sec; temp.: 140°C.

Les douces conditions expérimentales ont permis de mettre en évidence l'influence du catalyseur sur la réaction ainsi que les différentes vitesses d'hydrogénation de chaque isomère.

Les résultats, groupés dans la figure 1, montrent que le rendement en 2-furfurylamine passe par un maximum. Ensuite, la concentration en amine diminue graduellement avec formation simultanée de tétrahydro-2-furfurylamine. Il s'avère donc, à l'encontre de diverses publications (3), que la réduction du cycle furane n'exige pas nécessairement de fortes pressions ou des températures élevées.

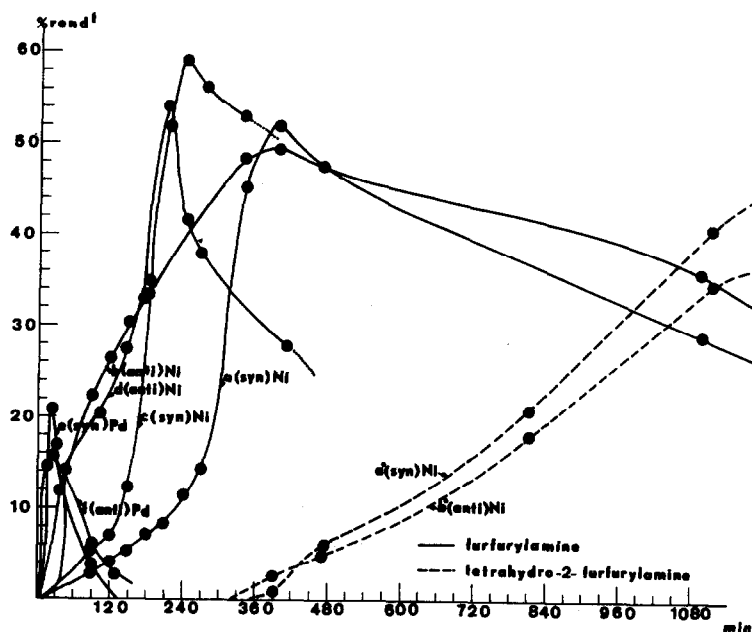


Figure 1: Hydrogénation catalytique des syn - et anti - 2-furfuraldoxime à pression constante. a, a*, b, b*, e, f: 400 torr; c, d: 600 torr; c,d: rendement obtenu après 20 h:0%.

Dans tous les essais, l'isomère anti a une vitesse initiale de réaction supérieure à celle de l'isomère syn (Tabl. I).

Tableau I: Rendement maximum en furfurylamine par réduction de la 2-furfuraldoxime sous pression constante d'hydrogène

isomère	catalyseur	pression mm Hg	réaction durée en h.	v. initiale % min ⁻¹	rendt. % furfurylamine	rendt. % tétrahydro- furfurylamine
syn	Ni	400	6.5	0.03	52	2
anti	Ni	400	6.5	0.27	49	3
syn	Pd/C	400	0.3	0.70	21	4
anti	Pd/C	400	0.3	1.60	15.5	0
syn	Ni	600	4	0.05	59	3
ani	Ni	600	3.5	0.30	54	0

Ceci semble indiquer que la conformation anti favorise la formation de l'amine.

Lorsqu'on porte de 400 à 600 torr la pression d'hydrogène, la vitesse de réaction augmente sans améliorer le rendement en furfurylamine (Tabl. I). A aucun stade d'évolution de la réduction, l'amine secondaire n'a pu être détectée; ce qui contraste avec les faits généralement admis lors de la formation d'amines primaires au départ d'oximes (4). Toutefois, cette constatation est en accord avec les résultats d'Iffland (5).

L'emploi de palladium sur charbon activé, comme catalyseur, contribue à augmenter notablement la vitesse de réaction (Tabl. I et Fig. 1) mais réduit fortement le rendement maximum en 2-furfurylamine. Le nickel de Raney, à action plus lente, s'avère être nettement plus efficace lors de la réduction catalytique des syn- et anti-2-furfuraldoxime en 2-furfurylamine.

Le fait que la formation de tétrahydro-2-furfurylamine ne s'amorce que lorsque le rendement en 2-furfurylamine a atteint un maximum nous a amené à effectuer des essais contrôlés en traitant les deux isomères par la quantité stoechiométrique d'hydrogène nécessaire à la réduction de l'oxime, sans maintenir la pression constante. Il est évident que la réduction réalisée à pression initiale de 400 torr sera beaucoup plus lente que celle effectuée à pression constante de 400 torr.

Tableau II: Réduction de la 2-furfuraldoxime sous pression initiale de 400 torr

isomère	catalyseur	réaction en h.	rend ^t % furfurylamine	rend ^t % tétrahydro- furfurylamine
syn	Ni	22	66	0
anti	Ni	22	65	4

Les résultats du tableau II permettent de conclure qu'il est possible d'obtenir des rendements en 2-furfurylamine qui ne sont pas inférieurs à ceux obtenus à pression élevée (6). Il y a lieu, toutefois, de contrôler la quantité d'hydrogène mise en oeuvre afin de réduire au minimum la formation de tétrahydro-2-furfurylamine.

Détection de 2-furfurylamine

1. G.L.C. sur Chromosorb 103, temps de rétention: 10'40"
2. spectre IR
3. chromatographie sur couche mince, système: chloroforme:méthanol (85:15).

Détection de tetrahydro-2-furfurylamine

1. G.L.C. sur Chromosorb 103, temps de rétention: 14'55"
2. G.L.C. sur SE 30, temps de rétention: 2'30"
3. spectre IR.

REFERENCES

- 1.(a) - P. Sabatier et J.B. Sendernes, Compt. Rend., 140, 1691 (1905).
(b) - N. Williams, Chem. Ber., 60, 2509 (1927).
2. - P.N. Rylander, Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals, Academic Press, N.Y. 1967, p. 139.
- 3.(a) - A.A. Ponomarev, I.M. Skvortsov et N.P. Maslennikova, Zh. Obshch. Khim., 33 (4), 1130 (1963) et C.A., 59, 11396 c (1963).
(b) - J.G. McNally, J.B. Dickey et A.R. Gray, U.S. Pat. No. 2,338,655 (Janv. 4, 1944) et C.A., 38, 3672 (1944).
- 4.(a) - R. Paul, Bull. Soc. Chim. France, 4, 1121 (1937).
(b) - P.A.S. Smith, Open-Chain Nitrogen Compounds, vol. I, W.A. Benjamin Inc., N.Y. 1966, p. 66.
5. - D.C. Iffland et Teh-Fu-Yen, J. Am. Chem. Soc., 76, 4180 (1954).
6. - W. Reeve et J. Christian, J. Am. Chem. Soc., 78, 860 (1956).