

54
133

G. NATTA - G. F. MATTEI - E. BARTOLETTI

**Sintesi catalitica di alcune basi eterocicliche del gruppo del pirrolo
e della piridina per ammonolisi dei prodotti di idrogenazione del furfurolo**

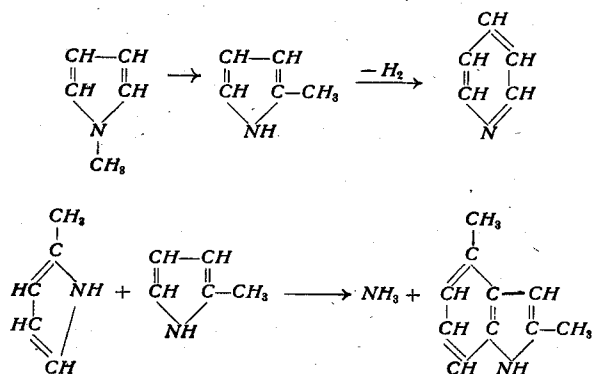
Estratto dalla Rivista "LA CHIMICA E L'INDUSTRIA.."

.....
ANNO XXIV - MARZO 1942-XX - pag. 81
.....

M I L A N O
VIA S. PAOLO 10

Isomerizzazione e deidrogenazione.

L'alfa metil-pirrolo e l'*N*-metilpirrolo si possono trasformare in piridina. La reazione è stata effettuata (8) in tubo portato al rosso, senza catalizzatore. Le rese sono assai basse e si ha contemporanea formazione di composti indolici:



Secondo i nostri dati sperimentali si è dimostrato che partendo da alfa-metilfuranico e da tetraidrometilfuranico, per reazione con ammoniacca si giunge a basi pirroliche, ma che d'altra parte il passaggio da tali composti a piridina per via catalitica risulta assai difficile: le rese si mantengono in ogni caso in limiti molto modesti.

E' interessante osservare quale sia la stabilità degli anelli eterociclici, contenenti un atomo di ossigeno, alle temperature da noi impiegate nella catalisi. In un lavoro eseguito precedentemente da uno di noi in collaborazione con altri (9) sulla disidratazione catalitica dei glicoli amilenici, è stato posto in rilievo che l'anello piranico risulta assai più stabile di quello furanico, a temperature tra i 300° ed i 500° su catalizzatori a base di ossido di alluminio. Questo sembra si verifichi anche per l'anello pirrolico e piridinico, quantunque sia necessario ricorrere a più alte temperature per trasformare l'uno nell'altro.

Ricordiamo ancora che l'alcole tetraidrofurfurilico a 350° su Al_2O_3 si trasforma in diidropirano (10) e che l'acido diidrofuranicarbico si può isomerizzare e decarbossilare ad acido ossipiridinico (11) in fase liquida con ammoniacca acquosa e bromuro di ammonio a 160°. Abbiamo già menzionato il metodo basato sull'uso dei derivati benzenici. (7).

La deidrogenazione di tutta la serie di composti menzionata a temperature superiori a 300° non presenta particolari difficoltà quando si operi su adatti catalizzatori.

I catalizzatori.

Per ottenere la trasformazione dell'anello furanico (o tetraidrofuranico) in quello piridinico occorrono catalizzatori amminanti, isomerizzanti (e corrispondentemente deidrogenanti).

La ammonolisi richiede catalizzatori disidratanti che siano contemporaneamente capaci di adsorbire l'ammoniacca. Alcuni catalizzatori, ottimi disidratanti come il caolino, risultano spesso pessimi amminanti. Il caso inverso è assai più raro. Come regola generale si può ammettere che tutti gli elementi, o loro ossidi o composti capaci di dare con l'ammoniacca complessi stabili, siano buoni materiali di contatto per l'amminazione, ben inteso quando a tale carattere aggiungano quello di disidratanti. A quest'ultimo scopo si prestano in modo particolare quegli ossidi derivati da idrati in forma di gelo e che posseggono ancora « un ricordo » dell'acqua perduta o, in altre parole, il cui edificio molecolare sia ancora simile se non uguale a quello dell'idrato.

Secondo i criteri su esposti è naturale che per esempio un catalizzatore formato da una miscela di ossidi di alluminio e cromo sia adatto alla amminazione. La presenza di Cr_2O_3 in questo caso è necessaria non solo per dare al catalizzatore quella resistenza alla temperatura e all'impiego, caratteristica delle sostanze di contatto contenenti Cr_2O_3 , ma proprio per l'attività catalitica dello stesso, come è provato dal fatto che il Cr_2O_3 è di per sé un buon catalizzatore amminante.

Per le ragioni che verranno in seguito esposte abbiamo impiegato per la sintesi della piridina composti furanici con contenuto di idrogeno superiore a quello richiesto dalla equazione stechiometrica: in tal caso è necessario che all'amminazione segua una deidrogenazione. Tale effetto si può anche raggiungere sullo stesso catalizzatore amminante, quando esso unisca a tale capacità anche quella deidrogenante: risulta anzi più conveniente non operare su una massa di contatto esclusivamente deidrogenante nell'ultimo stadio di sintesi (p. es. su rame) a causa delle reazioni successive che possono avere origine.

Il Cr_2O_3 preparato dall'idrato per essiccamento a 110° ha attività nettamente e quasi esclusivamente disidratante. Quando venga scaldato a 500°, mentre la sua attività come disidratante viene notevolmente diminuita, esso acquista un certo potere deidrogenante. Se poi si opera con Cr_2O_3 ottenuto a temperature molto alte (per decomposizione esplosiva del bicromato di ammonio), l'esperienza dimostra che a basse temperature (minori di 350°) l'attività catalitica è quasi nulla, mentre sopra i 400° si manifesta una tendenza esclusivamente deidrogenante. Nel nostro caso aveva quindi molta importanza il trattamento termico a cui era sottoposto il catalizzatore prima dell'uso. Abbiamo in generale osservato che con il tipo di catalizzatore sopra menzionato è utile, per ottenere l'effetto combinato amminante-deidrogenante, portare gli ossidi di *Al* e *Cr* a temperature relativamente alte (700-800°) in modo da avere un principio di sinterizzazione. Quantunque nell'uso si abbia una diminuzione di attività, particolarmente sensibile a temperature inferiori a 400°, operando a temperature maggiori di 450° ne risulta una attività combinata amminante-deidrogenante assai vantaggiosa per ottenere l'effetto voluto.

Anche l'ossido di *Mg* su silice si è dimostrato adatto alla reazione di cui sopra: infatti si tratta di un ossido a carattere disidratante e contemporaneamente deidrogenante. Tuttavia è da darsi la preferenza a miscele di Al_2O_3 e Cr_2O_3 per la loro facile rigenerabilità e resistenza alle alte temperature.

Ha importanza decisiva agli effetti della specificità del catalizzatore il metodo di preparazione chimica dello stesso. Riferendoci sempre al caso degli ossidi di alluminio e cromo, i migliori risultati si ottengono mediante precipitazione con NH_4OH ; ossidi derivati da idrati precipitati con KOH e $NaOH$ oppure da decomposizione termica di carbonati precipitati mediante carbonato sodico o potassico hanno dato risultati assai poco soddisfacenti; può darsi che abbiano una azione assai sensibile le tracce di alcali non volatili presenti, adsorbiti fortemente durante la precipitazione e difficilmente eliminabili per lavaggio.

Gli schemi possibili della sintesi.

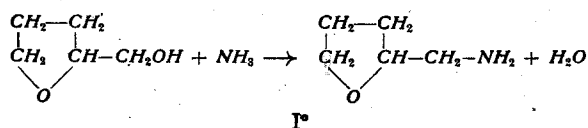
Premettiamo che, per quanto riguarda la ammonolisi dei composti della serie furanica, è necessario tener conto in modo particolare della stabilità delle varie specie molecolari, quando siano portate su catalizzatori ad alta attività ed a temperature relativamente elevate. Infatti l'anello furanico è particolarmente reattivo soprattutto quando si trovi nello stato originario non saturo. E' noto che, p. es., l'alcole furfurilico ha una straordinaria tendenza a formare composti di polimerizzazione e policondensazione: questo avviene già in soluzioni acquose diluite per effetto di tracce di acidi. E' stato da noi provato in esperienze di semplice disidratazione su catalizzatori a base di allumina (e quindi a carattere leggermente acido) che si ha formazione di resine nere, lucide, assai fragili, resistenti sia all'attacco delle basi che degli acidi concentrati ed all'azione di temperature oltre i 500°. Tale comportamento si può attribuire al fatto che il doppio legame in vicinanza del gruppo metossilico ha una particolare reattività e può dar luogo a policondensati.

Infatti l'alcole tetraidrofurfurilico presenta, quando è puro, una stabilità assai maggiore sia ai trattamenti chimici che termici.

Questa è la ragione per la quale le nostre ricerche si sono rivolte più particolarmente a tale composto, sebbene stechiometricamente sia più favorevole la reazione con alcole furfurilico, quando si voglia ottenere piridina.

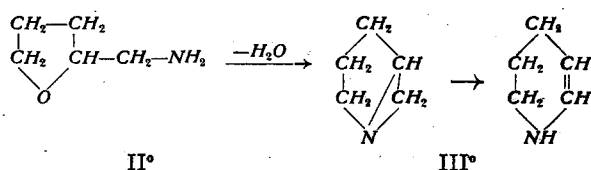
Vediamo ora quali possono essere gli schemi di reazione che ci permettono di passare da alcole tetraidrofurfurilico a piridina.

E' probabile che nell'ambiente catalitico della reazione, quando si operi inizialmente a temperature non superiori a 400°, si abbia la amminazione del gruppo ossidrilico:



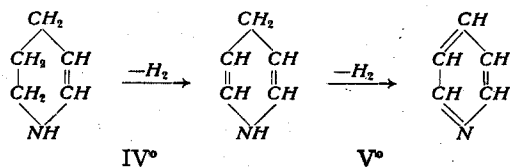
con formazione di tetraidrofurfurilammina, composto che abbiamo ritrovato fra i prodotti della reazione, quando appunto questa venga condotta a temperature inferiori a 450°.

Questa tetraidrofurfurilammina può reagire ulteriormente con ammoniaca (quando si operi con eccesso della stessa) per dare metilammino-pirrolidina, a temperature superiori a 450°. Tuttavia aumentando la temperatura è assai più probabile la reazione monomolecolare (intramolecolare) tra il gruppo $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ e quello etereo. E' infatti noto (12) che quest'ultimo può reagire oltre che con ammoniaca anche con ammine primarie e quindi a maggior ragione con il gruppo amminico della molecola stessa, quando siano realizzate le opportune condizioni. Schematicamente ecco la reazione:



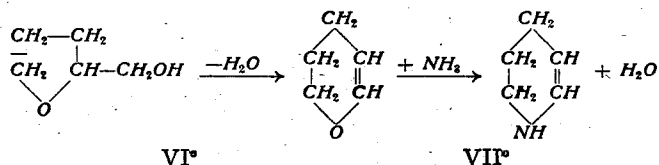
Si arriva così come prodotto finale alla piperina, composto che si riscontra infatti nei prodotti di reazione, quando si operi con catalizzatori non deidrogenanti: p. es. miscele di Al_2O_3 e Cr_2O_3 a basso tenore di Cr_2O_3 , soprattutto quando il catalizzatore sia stato attivato a temperature non superiori a 500°.

Poiché le trasformazioni II° e III° avvengono in misura notevole solo a temperature superiori a 500° ed i catalizzatori impiegati contenenti Cr_2O_3 hanno carattere deidrogenante, si hanno contemporaneamente le seguenti reazioni:



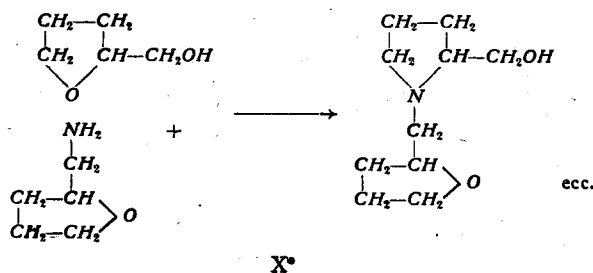
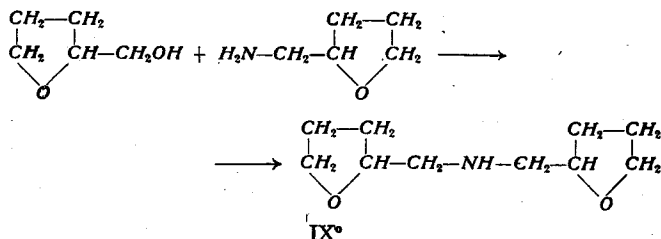
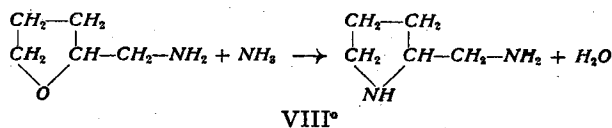
ed il prodotto per tempi di contatto non eccessivi è una miscela che contiene in proporzioni variabili i vari componenti sopra indicati.

Ugualmente probabile è l'andamento della reazione secondo la equazione:



La trasformazione VI° si ha già a 370°-380° (10) mentre la VII° richiede temperature più alte. Per confermare questa ultima ipotesi abbiamo eseguito una prova facendo passare in un primo stadio alcole tetraidrofurfurilico su Al_2O_3 a 400° e conducendo i vapori generati così su un secondo strato di catalizzatore (Al_2O_3 88%, Cr_2O_3 12%) a 500° insieme ad ammoniaca. La trasformazione in piridina e basi piridiche è stata inferiore a quella ottenuta secondo II°-V°, a causa della formazione di alte percentuali di prodotti di condensazione dell'alcole, ad alto peso molecolare.

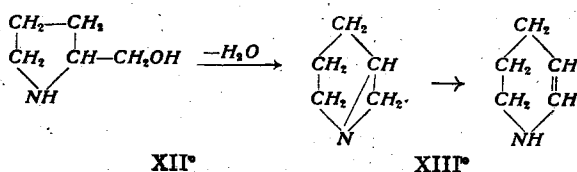
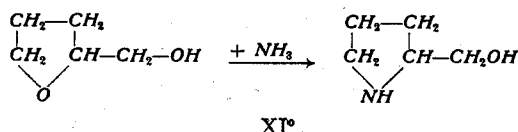
Immettendo sul catalizzatore già nel primo stadio alcole più ammoniaca, come è stato indicato più sopra, oltre ai composti già indicati sono presenti nel prodotto finale diversi altri composti che si possono generare secondo un notevole numero di reazioni, come le seguenti:



e naturalmente possono formarsi tutti i corrispondenti intermedi meno ricchi di idrogeno. Volendo ottenere principalmente piridina è quindi utile operare in una prima fase a temperature inferiori a 500° con piccoli tempi di contatto (formazione di tetraidrofurfurilammina) e quindi a temperatura superiore (550°) per ottenere la isomerizzazione e deidrogenazione. I tempi di contatto ridotti della prima fase sono necessari per ridurre la formazione di composti successivi ad alto peso molecolare (come ammine secondarie ecc.). Siccome però l'eccesso di alcole non trasformato portato sulla fase seguente subisce facilmente successive reazioni di condensazione nocive, risulta in generale più favorevole adottare nella prima fase tempi di contatto più lunghi per aumentare la trasformazione in ammina, usando forti eccessi di ammoniaca, onde diminuire le reazioni successive di quest'ultima. L'eccesso di ammoniaca va considerato in parte perduto a causa della decomposizione subita da quest'ultima nelle condizioni di reazione adottate. Da un punto di vista di convenienza economica, conosciuto il costo dell'alcole e dell'ammoniaca, si possono trovare le condizioni per le quali si ha la massima economicità.

Secondo quanto abbiamo esposto si ottengono i massimi rendimenti usando uno stadio a 400° ed uno a 600° su catalizzatori a base di ossido di alluminio e cromo ed impiegando eccessi di ammoniaca da 3 a 5 in volumi di gas.

Quando invece si conduca la miscela di vapori di alcole e ammoniaca su catalizzatori come i precedenti ma direttamente a temperature intorno ai 600° la reazione avviene probabilmente in prevalenza secondo:



Infatti a temperature superiori a 500° avviene anche la amminazione del gruppo etereo con formazione di ossimetilpirrolidina e successiva reazione intramolecolare e isomerizzazione. Con tale sistema a fase unica, operando con rapporti ammoniacale/alcole anche inferiori a 3, si arriva ai rendimenti in basi piridiche ottenibili col sistema a due stadi: il catalizzatore si inattiva però molto più rapidamente per deposito di parti carboniose che ne occludono i pori. Occorre quindi periodicamente e con frequenza riattivare il catalizzatore facendovi passare a caldo una corrente di aria eventualmente diluita con gas inerte per evitare eccessivi aumenti di temperatura.

E' probabile che rendimenti migliori in piridina si ottengano amminando prima l'alcole tetraidrofurfurilico (eventualmente in fase liquida), separando la tetraidrofurfurilammina e sottoponendola quindi al secondo stadio di reazione a temperatura maggiore (amminazione interna, isomerizzazione e deidrogenazione); esperienze in questo senso sono in corso.

Per quanto riguarda la reazione con gli altri composti sperimentati rimandiamo alla parte sperimentale. Ricordiamo qui ancora che dai glicoli amilenici 1-4 ed 1-5 è possibile giungere a metilpirrolo ed a piperidina probabilmente attraverso lo stadio intermedio degli eteri-ossidi che se ne possono ottenere su catalizzatori disidratanti (9).

PARTE SPERIMENTALE

Sono riportati in tabella 1 e 2 i risultati di alcune delle esperienze da noi effettuate. I catalizzatori provati (compresi tra quelli che per la loro natura si sospettava potessero avere una adatta attività) furono assai numerosi. Il caolino, nella reazione alcole tetraidrofurfurilico più ammoniacale, ha dato rese in ammine quasi nulle. Il prodotto liquido, ottenuto a 600°, constava di composti piranici, pochi composti basici, alcole t. i. furfurilico indecomposto, acqua, bicarbonato di ammonio. Si è

avuto un forte sviluppo gassoso (320 cc. per cc. di alcole); il gas conteneva il 21,5% di azoto (da decomposizione dell'ammoniaca), il 13% di H_2 , il 21,6% di CO , l'8,4% di idrocarburi non saturi ed il 49,8 di saturi (quasi integralmente CH_4). L'idrogeno proveniente da decomposizione dell' NH_3 si è quindi in gran parte legato al CO formatosi per dare metano; questo fenomeno si è dimostrato generale in questa operazione condotta ad alte temperature.

In modo simile al caolino si sono comportati il pirofosfato sodico, l'ossido di Zn anche in miscela con Cr_2O_3 , l'ossido di Cr su grafite, miscele di Al_2O_3 e Cr_2O_3 calcinate a temperature maggiori di 1100°, oppure trattate con corrente di idrogeno a 830°.

I risultati migliori si sono invece raggiunti con miscele di ossidi di Al e Cr (corrispondenti alle prove riportate in tabella) che venivano preparate p. es. come segue: per ottenere una miscela corrispondente a: Al_2O_3 88% e Cr_2O_3 12%; 257,5 g di $AlCl_3$ e 26 g di $CrCl_3$ vengono sciolti in 4000 cc di H_2O , scaldati a 60°; nello spazio di un'ora vengono aggiunti 275 cc di NH_3 al 22%. Gli idrati vengono filtrati, lavati prolungatamente e seccati in stufa a 110°, polverizzati, impastati con poca acqua e trafilati in modo da ottenere piccoli cilindri del diametro di 4 mm e altezza 5 mm. Si secca nuovamente in stufa e quindi si attiva a 600° in corrente di aria.

La miscela di prodotti ottenuta per reazione dell'alcole tetraidrofurfurilico con ammoniacale sul catalizzatore precedentemente descritto è molto complessa (temp. 500°-550°). Per rettifica del prodotto disidratato, dopo eliminazione dell'ammoniaca in eccesso, si trovano nella frazione 102°-112° di. e tetraidropiridina, tra 114° e 125° distilla la piridina; al disopra di tale temperatura passano altre basi, miste con un po' di piridina residua: così la tetraidrofurfurilammina primaria e secondaria (p. eb. 250°-260°); queste due basi sono state ricono-

TABELLA 1

Prova N	Catalizzatore	Prodotto impiegato	Temperatura Stadio		Portate/spazio		NH_3 /prodott.	Condensato %					Piridina %	Gas svilup-pato per g di sostanza
			I	II	NH_3 prodotto	P. Eb.								
						>90°		90°-105°	105°-130°	130°-145°	>145°			
1	Al_2O_3 88% Cr_2O_3 12%	alcohol tetraidro-furfurilico	435°	580°	236	95	2,48	6,5	12,3	16	11	54,5	20,8	300
2	id	id	436°	540°	472	118	4	2,9	—35—		9,8	52,3	22	280
3	id	id	—	350°	472	118	4	—26,7—			73,3a		19	
4	caolino	id	330°	450°	600	150	4				90b		22	
5	id	id	450°	630°	600	150	4				100		320	
6	Al_2O_3 88% Cr_2O_3 12%	alcohol furfurilico	420°	600°	500	125	4			—<10—c				200
9	id	metilfurano	440°	600°	640	320	2	77,8d		2,2	9,5e	9,8		220
11	id	tetraidrosilvano	430°	570°	250	250	1	63f		6,3		30,7		200

Note - a) P.Eb. 132°-168° 29,1%, 170°-247° 4,3%, 250°-270° 10,2% - La fraz. 132°-168° contiene principalmente tetraidrofurfurilammina
 b) alcole tetraidrofurfurilico indecomposto
 c) tale frazione contiene composti pirrolici
 d) metilfurano
 e) α e β metilpirrolo (fraz. 140°-155°)
 f) tetraidrosilvano

TABELLA 2 - Risultati delle esperienze effettuate con alcole tetraidrofurfurilico per ottenere piridina.

Prova N	Catalizzatore	Temperatura		NH_3 portate/spazio	Alcohol portate/spazio	NH_3 /alcohol	Piridina %
		1 Stadio	2 Stadio				
17	Al_2O_3 88% Cr_2O_3 12%	—	530°	375	125	3	22,5a
29	Al_2O_3 88% Cr_2O_3 12% b	—	460°	562	188	3	9,0
30	Al_2O_3 88% Cr_2O_3 12%	—	500°	900	100	9	13,5
31	id c	—	500°	750	250	3	16,0
33	id c	—	500°	375	125	3	14,8
41	id c	—	560°	97	33	3	24,5
49	Al_2O_3 50% Cr_2O_3 50% + Cr_2O_3 d	600°	600°	257	43	6	26,4
58	Al_2O_3 88% Cr_2O_3 12%	—	575°	142	48	3	25,8
60	id + Cr_2O_3	—	580°	142	48	3	22,0
64	MgO + SiO_2	—	540°	375	125	3	18,5
66	Al_2O_3 88% Cr_2O_3 12% + Al_2O_3 50% Cr_2O_3 50% d	525°	525°	188	63	3	25,7

Note - a) i rendimenti riportati comprendono anche piccole percentuali di idropiridina
 b) tali ossidi sono stati preparati dal composto di addizione con ossido di etilene (xerogelli)
 c) in tali esperienze il catalizzatore è stato rigenerato ogni ora con corrente di aria
 d) i due termini si riferiscono ai due stadi di reazione

sciute con l'analisi elementare e dosate per titolazione. I residui di distillazione, la cui percentuale è notevole (in molte prove circa il 20%) non contengono che pochissimi composti azotati. I gas sviluppati hanno composizione come la seguente: idrocarburi non saturi 11,5%, saturi (CH_4) 19,3%, CO 23,4%, H_2 43%, N_2 2,3%. Quantità circa 300 cc per cc di alcole furfurilico.

La attività dei catalizzatori decresce con l'uso assai rapidamente, per deposizione sullo stesso di composti ad alto peso molecolare. Lo sviluppo di gas ne è un indice abbastanza esatto; in un'esperienza effettuata con due stadi di catalisi a temp. rispettive di 430° e 535° (catalizz. Al_2O_3 92%, Cr_2O_3 8%, 15 cc per stadio) con alcole t.i.furfurilico e NH_3 (rapporto in volumi di gas 1/3) con portata spazio 1000 per stadio:

Tempo ore	Gas sviluppati in 30' cc
30'	3220
1 ^h	2600
1 ^h 30'	2450
2 ^h	2230
2 ^h 30'	1920
3 ^h	1450
3 ^h 30'	1230
4 ^h	1200

Abbiamo trovato che per ottenere i migliori rendimenti è bene rigenerare il catalizzatore ad intervalli con corrente di aria eventualmente diluita con azoto o vapor d'acqua; in tal modo i composti ad alto peso molecolare depositati sul catalizzatore si ossidano e vengono asportati. Quando il catalizzatore perde la sua attività si osserva sempre la comparsa di bicarbonato ammonico nel refrigerante del collettore.

Per quanto riguarda la reazione del tetraidrosilvano con ammoniaca su catalizzatori a base di ossidi di Al e Cr , con due stadi, rispettivamente a 450° e 600°, si hanno i seguenti prodotti: poche basi piridiche (meno del 10%) molto α e β metilpirrolo e metilpirrolidina (41%), residuo con punto di eb. maggiore di 165° (42%) (tutte le rese sono calcolate sull'etere trasformato). Composizione del gas: idrocarburi non saturi 9,15%, saturi (CH_4) 11,2%, CO 19,1%, H_2 48,8%, N_2 11,8%.

Per ulteriori particolari rimandiamo alle tabelle 1 e 2.

ANALISI DEI PRODOTTI.

Dal prodotto condensato è stata generalmente scacciata la NH_3 per ebollizione con refrigerante a ricadere. Quindi si procedeva alla disidratazione con K_2CO_3 . Il prodotto così ottenuto veniva sottoposto a distillazione con rettificazione in apposita colonna di grande efficienza. E' risultato tuttavia impossibile separare in modo quantitativo, con tale metodo, le basi ottenute dalle ultime tracce di ammoniaca. Per il calcolo delle rese è stato necessario procedere alla titolazione con acido (indicatore $FeCl_3$). Per le frazioni contenenti ammoniaca si è proceduto alla titolazione delle basi organiche, liberando a caldo, da una soluzione contenente i sali delle basi e di ammonio, con soda le basi, facendo passare i vapori ottenuti in ipobromito in modo da distruggere l'ammoniaca presente e titolando dopo condensazione quelli residui. Per altri compo-

sti particolari si è in generale fatto ricorso alla analisi elementare.

Conclusioni.

Facendo reagire composti della serie furanica con ammoniaca su adatti catalizzatori, in fase vapore, è possibile ottenere derivati del pirrolo e della piridina, variamente idrogenati.

Il silvano ed il tetraidrosilvano possono quindi essere usati come materiali di partenza per produrre metil-pirrolo, metil-pirrolina e metil-pirrolidina. L'alcole tetraidrofurfurilico ed i glicoli amilenici si possono trasformare rispettivamente in tetraidro- e diidropiridina, piridina e piperidina.

L'alcole furfurilico non si presta alla sintesi malgrado la apparente maggior semplicità della reazione.

I più probabili meccanismi delle reazioni realizzate per via catalitica in fase vapore tra i diversi anelli eterociclici comprendono le reazioni di amminazione, disidratazione, isomerizzazione e deidrogenazione.

Tra i diversi tipi di catalizzatori esaminati risultano preferibili le miscele di ossidi di alluminio e di cromo.

In base alle prove sperimentali si deducono quali siano le condizioni nelle quali la sintesi è realizzabile ed inoltre vengono indicate le ragioni che non permettono di giungere a rendimenti quantitativi.

Sono riportati i rendimenti sperimentali ottenuti per alcuni composti in varie condizioni di reazione (catalizzatori, temperature, portate/spazio, proporzioni relative dei reagenti). Particolare attenzione è stata rivolta alla sintesi diretta della piridina dal furfurolo e suoi derivati.

Il nuovo procedimento permette così di produrre per via catalitica con discreti rendimenti, varie basi eterocicliche dai derivati del furfurolo.

Istituto di Chimica Industriale del R. Politecnico di Milano - Centro Studi di tecnologia chimica del C. N. R. - febbraio 1942-XX°.

G. NATTA - G. F. MATTEI - E. BARTOLETTI

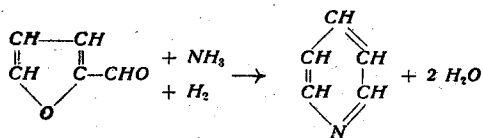
BIBLIOGRAFIA

- (1) G. NATTA, G. F. MATTEI, E. BARTOLETTI, *Brev. It.* 382.819 21.5.1940.
- (2) G. NATTA, R. RIGAMONTI, E. BEATI, *SIPS, XXVIII Riunione Pisa - Relazioni Vol. 3°, 385 (1940)* e altri.
- (3) G. NATTA, A. NASINI, G. F. MATTEI, *SIPS, XXVIII Riunione Pisa - Relazioni Vol. 3°, 377 (1940)*.
- (4) J. K. JURJEW, *Ber.* 69, 440 (1936), 69, 1944 (1936), 69, 2492 (1936) e segg.
- (5) CANZONERI, OLIVERI, *Gazz. chim. ital.*, 16, 487.
- (6) J. K. JURJEW, *loc. cit.* vedi nota 4^a, 1^o e 3^o.
- (7) STENHOUSE, *Ber.* 38, 3824 (1905); W. BORSCHKE, H. LEDITSCHKE, K. LANGE, *Ber.*, 71, 957 (1938); TH. ZINCKE, G. MÜHLHAUSEN, *Ber.*, 38, 3824 (1905).
- (8) CIAMIGIAN, *Ber.*, 37, 4235 (1904); PLANCHER, *Ber.*, 35, 2606 (1902); PLANCHER, CÀRAVAGGI, *Rend. Acc. Lincei*, (5), 14, 1^o, 157 (1905); PLANCHER, TORNANI, *Gazz. chim. ital.*, 35, 1^o, 461 (1905); PLANCHER, *Rend. Acc. Lincei* (5), 15, 11^o, 447 (1906).
- (9) E. BEATI e G. F. MATTEI, *Ann. chim. applicata*, 30, 21 (1940).
- (10) R. PAUL, *Bull.*, 53, 1489 (1933).
- (11) E. FISCHER, K. HESS, A. STAMLSCHMIDT, *Ber.*, 45, 2456.
- (12) J. K. JURJEW, *loc. cit.*, vedi nota 4^a, 2^o.

GIULIO NATTA, GIANFRANCO MATTEI, ENRICO BARTOLETTI: Sintesi catalitica di alcune basi eterocicliche del gruppo del pirrolo e della piridina per ammonolisi dei prodotti di idrogenazione del furfurolo.

Le recenti interessanti applicazioni della piridina ne rendono di attualità i processi di sintesi. Gli autori espongono alcuni risultati di prove di amminazione, isomerizzazione e deidrogenazione catalitiche da loro effettuate in fase gassosa su alcuni derivati del furfurolo; il processo permette di produrre basi eterocicliche con discrete rese.

Scopo della ricerca, i cui risultati vengono qui esposti, è stato l'ottenimento della piridina a partire da alcuni composti della serie furanica, ricavati per idrogenazione catalitica del furfurolo (1). Come intermedi si ottengono basi eterocicliche della serie pirrolica e piridinica. Considerando il processo nel suo complesso, si ha la seguente equazione stechiometrica:

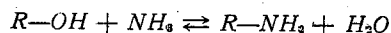


In realtà la sintesi è stata suddivisa in varie fasi, non essendo risultato possibile di condurre il furfurolo come tale sui catalizzatori necessari per ottenere la trasformazione dell'anello furanico in quello piridinico, senza che abbiano luogo reazioni nocive di condensazione con formazione di resine.

I composti derivati dal furfurolo per idrogenazione, che abbiamo preso in considerazione nella presente ricerca, sono: metilfurano, tetraidrosilvano, alcole furfurilico e tetraidrofurfurilico, glicoli amilenici 1-2, 1-4, 1-5. Le reazioni che hanno luogo nelle varie fasi del processo si possono ridurre ai seguenti quattro gruppi: 1) Idrogenazione, 2) Amminazione, 3) Isomerizzazione, 4) Deidrogenazione. Noi ci occuperemo solo delle ultime tre essendo la idrogenazione del furfurolo già stata ampiamente studiata (2).

Ammonolisi dei gruppi alcolici ed eterici.

Nel caso della amminazione di un alcole si ha la seguente reazione:

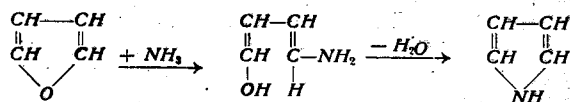


In generale per gli alcoli primari la costante di equilibrio della reazione è favorevole per temperature inferiori a 400° in fase gassosa (3). La velocità di reazione a tale temperatura è molto piccola e deve essere aumentata con l'impiego di adatti catalizzatori. La reazione viene tuttavia ad essere complicata da processi laterali e susseguenti che ne peggiorano la resa in ammina, fino a renderla trascurabile in molti casi rispetto a quella di altri prodotti. Tra le reazioni laterali ricorderemo la disidratazione ad idrocarburi non saturi, ad eteri ed anche la semplice polimerizzazione o policondensazione degli anelli furanici. Tra i secondi la formazione di ammine secondarie e terziarie. Risulta in ogni modo conveniente operare alle minime temperature compatibili con discrete velocità di reazione e impiegare un forte eccesso di ammoniaca. Rimane tuttavia fattore decisivo la sostanza impiegata come mezzo di contatto. Su questo torneremo più ampiamente parlando dei catalizzatori utilizzati.

Per quanto riguarda la ammonolisi del gruppo eterico interno dell'anello furanico le conoscenze sono ancora assai ristrette. Si è occupato della cosa J. K. JURJEV (4) recentemente, in alcuni lavori in cui ha studiato la possibilità di passare dall'anello furanico a quello del pirrolo e del tiofene. Anche in questo caso si ha a che fare con reazioni di equilibrio; alla temperatura di 450° su Al_2O_3 la reazione può decorrere da furano a pirrolo con rese fino al 45% e da furano a tiofene (67%) usando un forte eccesso di NH_3 o rispettivamente di H_2S . La trasformazione pirrolo-tiofene e quelle rispettivamente inverse decorrono in misura assai ridotta. Sembra quindi che la stabilità termodinamica in condizioni normali decresca dal tiofene al pirrolo e al furano. Usando omologhi superiori, p. es. l'1-metilfurano, le rese si abbassano, notevolmente.

Ricordiamo ancora qui che una trasformazione simile è quella del sale ammonico dell'acido piromucico in pirrolo per trattamento termico (5).

Riguardo alla trasformazione furano-pirrolo, JURJEV ha emesso la ipotesi che si abbia in un primo tempo addizione di NH_3 con apertura dell'anello e successiva disidratazione interna (6):



Realmente è stato osservato (7) che le ammine aromatiche, in presenza dei cloridrati delle stesse, sono capaci di dare origine a composti intermedi talvolta stabili, con catene aperte, successivamente trasformabili in piridine sostituite. La presenza dei gruppi benzenici gioca in questo caso una parte certamente importante nel facilitare l'apertura dell'anello.