

252
131

G. NATTA - R. RIGAMONTI - E. BEATI

Sulla idrogenazione del furfurolo e dei suoi derivati

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

.....
ANNO XXIII - APRILE 1941-XIX - pag. 117
.....

MILANO
VIA S. PAOLO 10

G. NATTA - R. RIGAMONTI - E. BEATI: Sulla idrogenazione del furfurolo e dei suoi derivati

Dato l'interesse che l'idrogenazione del furfurolo presenta, sia dal lato applicativo che dal punto di vista teorico, sono state eseguite numerose prove di idrogenazione in condizioni diverse di temperatura, durata, pressione e catalizzatore.

Si è potuto così osservare come, a seconda delle condizioni di esperienza, si possa condurre la reazione verso la formazione in prevalenza di alcuni dei prodotti di idrogenazione: alcool furfurilico e tetraidrofurfurilico, glicoli amilenici 1-2, 1-4, 1-5, alcool amilico normale o secondario, metilfuranio e tetraidrometilfuranio.

Particolarmente importante è la funzione del catalizzatore che, a seconda della costituzione e della preparazione, presenta una selettività talvolta anche spiccata verso la idrogenazione di un solo gruppo funzionale con formazione in forte prevalenza di un solo composto.

Sono state eseguite anche prove di idrogenazione degli alcoli furfurilico e tetraidrofurfurilico, del tetraidrometilfuranio e del glicol amilenico 1-2.

Le numerose iniziative sorte recentemente nel nostro paese per la produzione del furfurolo da sottoprodotti agricoli e le loro ampie possibilità di sviluppi, rendono oggi particolarmente interessante uno studio completo dei prodotti ottenibili dalla sua idrogenazione.

Essa è già stata in questi ultimi tempi studiata da diversi autori (1) ma in modo incompleto, soprattutto per quanto riguarda i prodotti della idrogenazione più profonda con rottura dell'anello ciclico.

Anche dal punto di vista teorico la idrogenazione del furfurolo presenta notevole interesse, perchè la sua molecola possiede diversi punti di possibile attacco da parte dell'idrogeno: gruppo aldeidico, doppi legami, legame carbonio-ossigeno del nucleo, e può quindi venire idrogenata secondo meccanismi diversi con formazione di differenti prodotti. Un quadro delle possibili reazioni concomitanti e successive è rappresentato nella annessa figura, nella quale sono indicate le diverse reazioni possibili parallele o susseguenti.

Nel corso delle nostre ricerche si è osservato, che oltre alle condizioni di reazione: durata, pressione e principalmente temperatura, presenta notevole importanza la selettività del catalizzatore. Col variare di questo è possibile fare prevalere l'andamento della reazione verso la formazione di alcuni composti piuttosto che verso altri.

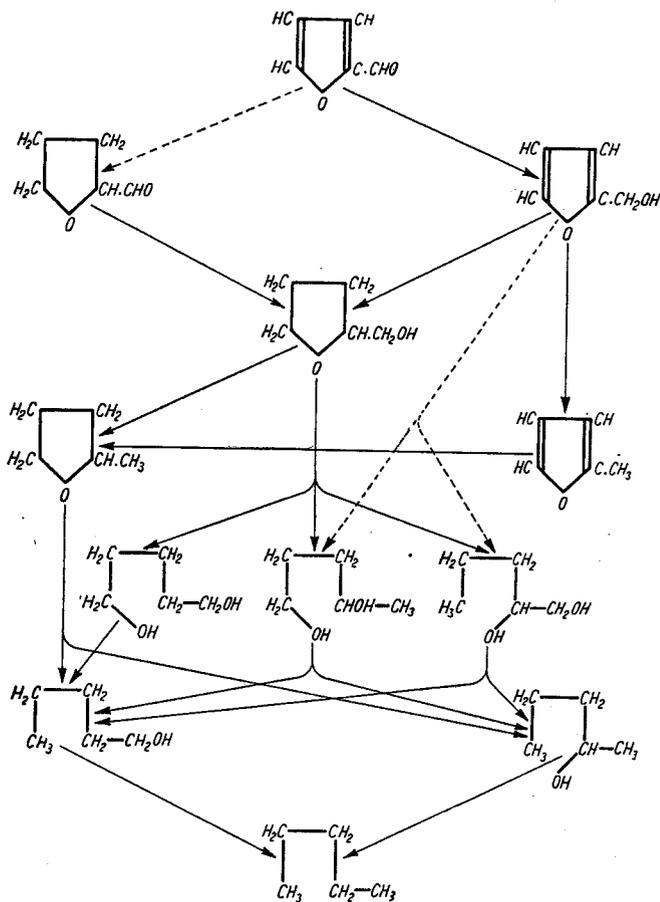
Quasi tutti i lavori sin qui apparsi considerano soltanto il primo stadio dell'idrogenazione, ossia la formazione di alcool furfurilico, sostanza che ha già trovato, soprattutto negli S.U.A., pratica applicazione.

Tale prodotto si forma con rese quasi quantitative se l'idrogenazione è condotta a temperature inferiori a 150° in presenza di cromito di rame come catalizzatore, mentre a temperature superiori si possono ottenere, a seconda delle condizioni, differenti prodotti.

Tra i lavori che esaminano anche i prodotti di idrogenazione più profonda solo quelli di ADKINS e collaboratori (2) meritano una certa attenzione.

Tale autore avrebbe infatti trovato che, operando con cromito di rame a temperature intorno ai 220-250°, si ottiene una miscela di glicoli amilenici 1-5 e 1-2 ed una piccola percentuale di alcoli amilici che non sono stati singolarmente identificati. Egli ha anche effettuato l'idrogenazione dell'alcool furfurilico e dell'alcool tetraidrofurfurilico, primi prodotti della idrogenazione del furfurolo, ed è arrivato alla conclusione interessante che, mentre dall'alcool furfurilico si ottiene quasi esclusivamente il glicol amilenico 1-2, dall'alcool tetraidrofurfurilico si ha soltanto glicol 1-5. Questo dimostrerebbe una differenza nel meccanismo d'idrogenazione dei due alcoli.

Non è però stata messa in rilievo da nessuno degli sperimentatori precedenti l'importanza dei due fattori: tempera-



Schema delle fasi successive della idrogenazione del furfurolo.

tura e selettività del catalizzatore, nelle diverse possibili reazioni di idrogenazione del furfurolo.

A tale scopo noi abbiamo intrapreso una estesa ricerca sistematica su tale argomento.

Già in una comunicazione precedente (3) avevamo esposti i primi risultati ottenuti, che possiamo ora completare in base ad un elevato numero di ulteriori esperienze (circa 200).

Tra le numerose prove di idrogenazione effettuate, in parte in fase di vapore, in parte in fase liquida con catalizzatore sospeso, riportiamo qui solo i risultati di queste ultime perchè corrispondono ad un maggiore numero di prove e ci permettono perciò di trarre più completi dati comparativi.

Tali prove di idrogenazione in fase liquida sono state effettuate con una autoclave della capacità di due litri del diametro interno di millimetri 70, oscillante con una frequenza di circa 60 oscillazioni al minuto e con un angolo di oscillazione di 16°. Trattandosi di una idrogenazione in presenza di una fase gassosa e di una fase liquida con catalizzatore sospeso risulta necessaria tale precisazione delle condizioni, affinché i risultati risultino riproducibili.

Nelle nostre ricerche abbiamo impiegato diversi tipi di catalizzatori a base di *Ni*, *Cu*, *Co*, *Fe*, ed *Ag*, alcuni senza promotore, altri con promotore, altri ancora su supporto.

Catalizzatori impiegati.

Descriviamo brevemente i diversi catalizzatori impiegati ed il loro metodo di preparazione.

<i>Ni</i> (r)	Nichel Raney - preparato secondo le indicazioni di COWERT e ADKINS (*).
<i>Ni-Fe</i> (4-1)	Precipitazione a freddo di una miscela di 4 volumi di soluzione molare di $Ni(NO_3)_2$ e 1 volume di soluzione molare di $Fe(NO_3)_3$, con $NaOH$ in quantità stechiometrica. La miscela degli idrossidi lavata ed essiccata è stata ridotta a 450° per 1 ora in corrente di H_2 .
<i>Ni-Co</i> (4-1)	Preparazione come il precedente, sostituendo la soluzione di $Fe(NO_3)_3$ con egual volume di soluzione molare di $Co(NO_3)_2$. Riduzione a 450° per 1-1/2 ore.
<i>Ni-Cu</i> (4-1)	Preparazione come per il <i>Ni-Fe</i> (4-1) sostituendo la soluzione di $Fe(NO_3)_3$ con egual volume di soluzione molare di $Cu(NO_3)_2$. Riduzione a 400° per 1 ora.
<i>Co-Ni</i> (4-1)	Preparazione come per il <i>Ni-Fe</i> (4-1) ma partendo da una miscela di 4 volumi di soluzione molare di $Co(NO_3)_2$ ed un volume di soluzione molare di $Ni(NO_3)_2$. Riduzione a 450° per 1 ora e 1/2.
<i>Fe-Ni</i> (4-1)	Preparazione come per il <i>Ni-Fe</i> (4-1) ma partendo da una miscela di 4 volumi di soluzione molare di $Fe(NO_3)_3$ ed un volume di soluzione molare di $Ni(NO_3)_2$. Riduzione a 450° per 1 ora.
<i>Fe-Cu</i> (4-1)	Preparazione come il precedente sostituendo la soluzione di $Ni(NO_3)_2$ con soluzione molare di $Cu(NO_3)_2$. Riduzione a 370° per 1 ora.
<i>Cu-Fe</i> (4-1)	Preparazione come il <i>Ni-Fe</i> (4-1) partendo da 4 volumi di soluzione molare di $Cu(NO_3)_2$ e 1 vol. di soluzione molare di $Fe(NO_3)_3$. Riduzione a 350° per 1 ora.
<i>Cu-Ni</i> (4-1)	Preparazione come il precedente, sostituendo la soluzione di $Fe(NO_3)_3$ con egual volume di soluzione di $Ni(NO_3)_2$. Riduzione a 350° per 1 ora.
<i>Cu-Cr</i>	Cromito di rame attivato con cromato di bario, preparato dal cromato di rame, ammonio e bario per decomposizione a 250°, sott'acqua e sotto pressione secondo il brevetto NATTA-ROBERTI (*). Il cromato di rame ammonio e bario era preparato secondo le indicazioni di ADKINS (*).
<i>Ni-Cr</i> (1)	Cromato basico di <i>Ni</i> , precipitato a 80° da volumi uguali di soluzioni molari di $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e di Na_2CrO_4 e ridotto, dopo lavaggio ed essiccamento, a 500° in corrente d'idrogeno per 1 ora.
<i>Ni-Cr</i> (2)	Cromato di <i>Ni</i> , attivato con cromato di bario, preparato come il <i>Cu-Cr</i> sostituendo il $Cu(NO_3)_2$ con un quantitativo equimolecolare di $Ni(NO_3)_2$. Il cromato essiccato venne poi ridotto a 500° per 1 ora in corrente di H_2 .
<i>Fe-Cr</i>	Preparato in modo analogo al <i>Ni-Cr</i> (1) sostituendo la soluzione di $Ni(NO_3)_2$ con egual volume di soluzione molare di nitrato ferrico.
<i>Ni</i> (k)	Nichel su farina fossile preparato secondo le indicazioni di ADKINS e coll. (*) parzialmente modificate: 100 grammi di farina fossile, non lavata con acidi, venivano impastati a lungo

con una soluzione di 370 grammi di $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ sciolti in 120 cc d'acqua fino a consistenza di crema: la massa veniva scaldata a 80-90°, addizionata, agitando fortemente, di una soluzione di 161 g di K_2CO_3 in 250 cc d'acqua alla stessa temperatura e mantenuta all'ebollizione per una ventina di minuti, poi filtrata, lavata a fondo con acqua calda, essiccata a 110° e ridotta a 450° in corrente d'idrogeno per 1 ora.

<i>Fe</i> (k)	Preparato come il precedente sostituendo al $Ni(NO_3)_2$ quantità equimolecolare di $Fe(NO_3)_3$ ed effettuando la riduzione a 400°.
<i>Cu</i> (k)	Preparato come il <i>Ni</i> (k) sostituendo il $Ni(NO_3)_2$ con quantità equimolecolare di $Cu(NO_3)_2$ ed effettuando la riduzione a 200°.
<i>Co-Cu</i> (4-1) (k)	Preparato con modalità analoghe al <i>Ni</i> (k) impastando 150 g di farina fossile con una soluzione di 1 g. molecola di $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e 1/4 di g. molecola di $Cu(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$ in 150 cc d'acqua e precipitando con il quantitativo teorico di K_2CO_3 sciolto in 200 cc d'acqua. Riduzione a 450° per 1 ora e 1/2.
<i>Co-Ni</i> (4-1) (k)	Preparato in modo analogo al precedente da 1 g.mol. di $Co(NO_3)_2$ e 1/4 di g.mol. di $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Riduzione a 500° per 1 ora e 1/2.
<i>Co-Ag</i> (4-1) (k)	Preparato come il <i>Co-Cu</i> (4-1) (k) ma partendo da 1 g. mol. di $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e 1/4 g. mol. $AgNO_3$. Riduzione a 400° per 2 ore.
<i>Ni-Ag</i> (5-1) (k)	Preparato come il <i>Co-Cu</i> (4-1) (k) ma partendo da 1 g. mol. di $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e 1/5 g. mol. $AgNO_3$. Riduzione a 400° per 1 ora.
<i>Cu-Ag</i> (5-1) (k)	Preparato come il <i>Co-Cu</i> (4-1) (k) ma partendo da 1 g.mol. di $Cu(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$ e 1/5 g.mol. $AgNO_3$. Riduzione a 200° per 1 ora.

Tutti i catalizzatori, dopo la riduzione, venivano subito anne-
gati e conservati sott'acqua. Il quantitativo impiegato in ogni
prova di idrogenazione è stato, rispetto al quantitativo di so-
stanza da idrogenare:

<i>Cu-Cr</i>	10% di catalizzatore umido
<i>Ni-Cr</i> (1), <i>Ni-Cr</i> (2), <i>Fe-Cr</i>	6% di catalizzatore secco non ridotto
<i>Ni</i> (r)	2%
Catalizzatori su supporto [<i>Ni</i> (k) ecc.]	10% di catalizzatore secco non ridotto
<i>Ni-Fe</i> (4-1) e analoghi	6% di catalizzatore secco non ridotto

Alcuni dei catalizzatori hanno dimostrato particolare selettività tra le diverse reazioni possibili, ed è risultato che tale selettività viene influenzata anche dalla natura dei promotori e dei supporti. Non ci siamo limitati alla sola idrogenazione in una unica fase del furfurolo, ma abbiamo studiato separatamente alcuni dei prodotti intermedi quali l'alcool furfurilico, l'alcool tetraidrofurfurilico ed il metilfurano.

Riferiamo dapprima sulla idrogenazione del furfurolo, ed in seguito su quella dei diversi prodotti intermedi corrispondenti ai diversi stadi dell'idrogenazione stessa.

Idrogenazione del furfurolo.

In ogni operazione venivano introdotti nell'autoclave 300 cc di furfurolo distillato di fresco ed idrogeno sino ad una pressione iniziale a freddo di circa 200 atmosfere. La temperatura misurata all'interno dell'autoclave veniva regolata con un pirometro termoregolatore.

In generale con catalizzatori molto attivi la prima fase dell'idrogenazione ad alcool furfurilico si compie a temperature fra 100-150°. La fase successiva ad alcool tetraidrofurfurilico si compie a 180-200°. Le fasi ulteriori a metilfurano, glicoli ed alcoli amilici avvengono, a seconda del catalizzatore impiegato, a temperature comprese fra i 200-300°.

I risultati quantitativi delle singole prove vengono riportati, per i casi più tipici, nelle tabelle 1 e 2.

TABELLA I
Idrogenazione del furfurolo.

N.	Catalizzatore	Temperatura °C.	Durata ore	Pressione iniziale at	Pressione massima at	Prodotti di reazione gr. mol./100 gr. mol. di furfurolo				
						Alcoli furfurilici	Glicoli	Alcoli amilici	Metilfurano e tetraidrometilfurano	Prodotti alto-bollenti
25	Ni (k)	180	1 1/4	240	240	47.7	Tracce	Tracce	Tracce	16
24		250	7	200	200	51.4	5.55	Tracce	Tracce	5
29		300	8	240	240	19.9	13.4	17.65	14.95	n. d.
17	Ni (r)	180	2 1/2	230	250	56.0	14.25	2.55	4.1	—
16		200-250	5	260	340	56.0	15.8	2.7	8.35	—
15		250	4	220	280	53.3	15.8	3.8	5.6	3.3
48	Ni-Cr (1)	180	2	240	280	78.4	7.75	Tracce	Tracce	—
49		250	2	240	280	77.7	5.2	Tracce	Tracce	—
50		300	3	240	290	71.2	7.8	Tracce	Tracce	—
108	Ni-Cr (2)	230	3	200	250	52.7	13.9	1.3	3.1	26.5
101		270	4	200	260	33.2	10.55	8.85	19.4	6.6
109		300	3	200	260	16.5	1.3	6.45	28.7	40.0
40	Ni-Fe (4-1)	250	8	240	300	39.2	2.3	5.15	35.8	—
46		350	7 1/2	240	280	35.4	9.9	16.7	25.0	—
41	Fe-Ni (4-1)	250	8 1/2	240	290	40.6	13.7	2.5	20.6	—
43		350	7	240	280	18.1	7.85	11.45	49.6	—
73	Cu-Fe (4-1)	250	6	210	300	56.0	14.5	2.6	2.85	—
74		300-350	6	210	300	15.0	15.85	7.65	33.0	—
68	Fe-Cu (4-1)	200-250	5	230	300	88.0	0	1.3	1.35	—
71		270	6	190	240	45.2	18.5	5.15	12.45	—
69		300	6	210	250	33.4	23.7	6.65	19.4	—
70		350	6	220	280	16.5	26.4	8.4	31.6	—
27	Ni-Cu (4-1)	250	7	240	300	18.1	21.4	5.15	14.95	10.0
28		300	3 1/2	220	280	15.35	12.7	20.7	27.4	n. d.
38	Ni-Co (4-1)	250	4	230	260	23.4	28.5	6.45	12.45	—
40		350	3	240	260	10.55	3.9	13.85	39.0	—
35	Co-Ni (4-1)	150	6	240	280	29.8	35.4	7.65	14.8	—
34		250	6	200	240	11.6	12.7	25.65	27.2	—
124	Co-Cu (4-1) (k)	180	5 1/2	220	280	33.4	10.55	2.3	4.1	20.0
116		200	5 1/2	200	240	18.1	16.55	5.15	5.05	28.0
119		250	5	220	280	12.0	15.8	7.65	12.45	23.4
122		270	5	220	250	10.85	19.4	8.95	12.45	26.0
132	Co-Ni (4-1) (k)	100	6	220	265	48.3	7.85	0.55	2.75	30.0
130		150	4 1/2	220	240	43.7	3.8	0.55	2.05	43.5
123		200	5	220	290	30.2	17.1	2.65	4.1	20.7
125		250	5 1/2	200	265	27.6	13.15	9.45	15.2	13.4
126		270	5	220	294	9.05	9.25	5.15	13.8	28.5
110	Ni-Ag (5-1) (k)	200	5	190	230	9.1	12.6	1.3	8.55	42.0
111		250	4 1/2	200	230	7.6	2.7	5.65	9.55	38.5
113		270	4 1/2	200	250	7.5	2.7	7.65	13.7	33.5
115		300	5	200	240	6.05	6.65	11.55	24.8	17.6
87	Co-Ag (4-1) (k)	200	2 1/2	210	250	10.45	27.7	12.75	8.35	28.0
90		250	4 1/2	190	200	9.05	7.15	11.45	13.7	27.6
91		300	3	210	220	9.05	n. d.	8.6	22.0	26.6
102	Cu-Ag (5-1) (k)	200	2 1/2	200	260	58.5	17.1	0.55	3.9	22.5
104		250	4 1/2	200	300	36.0	14.5	3.8	8.45	20.0

TABELLA 2

Idrogenazione del furfurolo con cromito di rame.

	N.	Temperatura °C.	Durata ore	Pressione iniziale	Pressione massima	Prodotti di reazione gr. mol./100 gr. mol. di furfurolo			
						Alcoli furfurilici	Glicoli	Alcoli amilici	Metilfurano e tetraidrometilfurano
Prove di temperatura	5	270	9	240	270	27.0	32.2	6.1	6.95
	62	280	9	240	340	22.6	31.6	8.1	7.45
	65	300-320	7	280	370	18.2	25.0	12.5	14.0
	67	340-350	7	300	340	5.4	6.3	35.8	17.0
Prove di durata	11	270	4 1/2	240	320	19.8	23.7	13.0	33.1
	14	270	5 1/2	240	320	16.2	24.5	20.0	19.8
	12	300	2	250	320	25.2	11.85	16.2	31.4
	8	300	8 1/2	280	370	22.5	22.4	11.55	26.2
	63	300	15	155	260	30.5	16.4	8.1	12.8

Esse mettono in evidenza l'effetto selettivo di certi catalizzatori sulle rese in alcuni prodotti di idrogenazione e l'azione della temperatura, che in generale favorisce la formazione di prodotti di idrogenazione più profonda.

Nelle suindicate tabelle non sono stati distinti, per brevità, l'alcool furfurilico dagli alcoli idrofurfurilici, ed il metilfurano dal di- e dal tetraidrometilfurano, spesso presenti in miscela. Con certi catalizzatori, come con il $Ni-Cr$ (1), nelle condizioni su indicate, si ottiene alcool tetraidrofurfurilico, in assenza di furfurilico.

Nelle suindicate tabelle sono pure indicate cumulativamente le rese nei diversi glicoli amilenici e quelle negli alcoli amilici senza specificare gli isomeri presenti le cui proporzioni vengono indicate in seguito.

Riassumiamo brevemente i risultati ottenuti con i singoli catalizzatori impiegati.

CATALIZZATORI AL NICHELIO.

I catalizzatori contenenti come elemento idrogenante il solo Ni [$Ni(r)$, $Ni(k)$, $NiCr(1)$] sono attivissimi per quanto riguarda la prima fase dell'idrogenazione, che avviene in loro presenza anche a temperatura molto bassa (100° - 150°), non risultano però egualmente attivi per le fasi successive dell'idrogenazione, che procedono solo con grande lentezza anche a temperature elevate. Essi risultano quindi particolarmente selettivi per la preparazione di alcoli furfurilici. Il catalizzatore $Ni-Cr(1)$ di facile preparazione appare particolarmente attivo e selettivo per la formazione dell'alcool tetraidrofurfurilico. Basta però l'aggiunta, in soluzione solida, del 20% di altri metalli (Co , Cu , Fe) perchè anche con i catalizzatori al Ni si possano ottenere i prodotti di idrogenazione più profonda con notevole velocità di reazione.

SELETTIVITA' DEI CATALIZZATORI AL FERRO NELLA FORMAZIONE DEL METILFURANO.

E' interessante notare che, a seconda del metallo aggiunto in soluzione solida al Ni , si ha la formazione in preferenza di alcuni composti piuttosto che di altri. Così il catalizzatore $Ni-Co(4-1)$ favorisce a bassa temperatura la formazione di glicoli e solo ad alta temperatura quella di metilfurano; mentre i catalizzatori $Ni-Cu(4-1)$ e $Ni-Fe(4-1)$ provocano prevalentemente la formazione di metilfurano anche a bassa temperatura. Con quest'ultimo catalizzatore [$Ni-Fe(4-1)$] la resa in metilfurano e tetraidrometilfurano può raggiungere circa l'80% riferita ai prodotti idrogenati oltre lo stadio di alcoli furfurilici.

Questa tendenza del Fe a condurre la reazione nel senso di produrre metilfurano, quando è aggiunto ad altri metalli, non è limitata al caso che lo si impieghi come promotore di catalizzatori al nichelio, ma sembra dovuta ad una sua particolare azione specifica; infatti il catalizzatore $Fe-Cu(4-1)$ fornisce pure notevoli rese ad alta temperatura in metilfurano.

Abbiamo anche provato ad esaminare un catalizzatore costituito da solo ferro, supportato su farina fossile [$Fe(k)$], allo scopo di elevare ulteriormente le rese in metilfurano, ma i risultati sono stati negativi; il catalizzatore, sebbene preparato con cura e conservato sotto acqua, è risultato inattivo probabilmente perchè troppo facilmente ossidabile e non riducibile a metallo nelle condizioni di impiego. Con tale catalizzatore prevale l'azione condensante della silice del supporto. Analoghi risultati ha fornito un catalizzatore $Fe-Cr$ preparato per riduzione del cromato di ferro.

CATALIZZATORI SELETTIVI PER LA FORMAZIONE DI GLICOLI AMILENICI. CATALIZZATORI AL COBALTO E AL RAME.

Un caso di selettività interessante si è osservato con i catalizzatori $Co-Ni(4-1)(k)$ e $Co-Cu(4-1)(k)$ i quali producono in prevalenza glicoli amilenici. Però con tali catalizzatori, probabilmente per la presenza del supporto che esplica un'azione condensante, le rese complessive sono basse. Il catalizzatore $Co-Ni(4-1)$ senza supporto, non presenta tale inconveniente e risulta di notevole attività, però non appare molto selettivo perchè fornisce i tre tipi di prodotti di idrogenazione profonda: glicoli, alcoli amilici e metilfurano, in quantità pressochè uguali.

Questi risultati, sebbene non molto evidenti, ci hanno indotto a prevedere che il cobalto, e principalmente il rame, possano esplicare un'azione selettiva nella produzione dei glicoli. Abbiamo perciò preparato alcuni catalizzatori più ricchi in rame: $Cu(k)$ e $Cu-Ni(4-1)(k)$ che non diedero risultati soddisfacenti, perchè la loro azione idrogenante è lentissima.

Molto attivo è risultato invece il cromito di rame ($Cu-Cr$) il quale, soprattutto operando a temperatura piuttosto bassa ($250-300^{\circ}$) e per lunga durata di idrogenazione (6-9 ore), fornisce elevate rese in glicoli amilenici, fino al 55%, riferite alla quantità totale dei prodotti di idrogenazione profonda, oltre lo stadio di alcoli furfurilici.

Mentre però è abbastanza facile con i catalizzatori al ferro ottenere forti rese in metilfurano e tetraidrometilfurano, risulta più difficile con i catalizzatori al rame ottenere elevate rese in glicoli, in quanto questi ultimi sono sempre accompagnati da una certa quantità dei primi.

CATALIZZATORI CONTENENTI ARGENTO.

I catalizzatori contenenti argento come promotore forniscono qualitativamente risultati analoghi a quelli dei catalizzatori contenenti rame, ma quantitativamente peggiori per le forti perdite e la notevole formazione di sostanze alto bollenti. Ciò può anche in parte derivare dal fatto che essi sono sempre stati preparati su supporto di farina fossile, che esercita, per l'azione catalitica della silice, un'azione condensante.

IDROGENAZIONE AD ALCOLI AMILICI.

Una fase ulteriore di idrogenazione dei glicoli amilenici o del metilfurano a temperatura superiore ai 200° conduce alla formazione di alcoli amilici. Essi si formano solo a temperature piuttosto elevate, alle quali la selettività, che i catalizzatori esplicano a bassa temperatura, tende a scomparire. Cionondimeno, usando catalizzatori al nichelio si ottiene prevalentemente alcool amilico secondario (2-pentanol), mentre con catalizzatori contenenti rame si ottiene una proporzione maggiore di alcool amilico normale. Con cromito di rame, ad es., si ottiene quasi esclusivamente l'alcool normale con sole tracce di secondario. Questo caso particolare di selettività è stato da noi osservato e confermato in numerose prove di controllo.

IDENTIFICAZIONE DEI DIVERSI PRODOTTI DELL'IDROGENAZIONE.

La separazione dei diversi glicoli isomeri è stata effettuata a mezzo di un'accurata rettifica con alte colonnine riempite con spiruline di vetro e termostattizzate. Si sono così potuti separare i seguenti tre glicoli isomeri che a 16 mm Hg distillarono rispettivamente alle seguenti temperature:

I	(glicol amilenico 1-2)	102-107°
II	(» » 1-4)	124-127°
III	(» » 1-5)	135-137°

La costituzione dei tre glicoli è stata confermata per disidratazione catalitica effettuata con le modalità indicate in una precedente nota di uno di noi (8). La frazione I ha fornito aldeide valerianica, la frazione II il tetraidrometilfurano e la III il tetraidrofurano.

E' da notare che, mentre i glicoli 1-5 ed 1-2 erano stati identificati dai precedenti autori, nessuno aveva ancora osservata la formazione di glicol 1-4 la cui presenza tra i prodotti di idrogenazione del furfurolo è citata solo da uno dei più recenti brevetti (9).

Il meccanismo della formazione di tale glicol, che appare piuttosto strana, data la costituzione del furfurolo, verrà discusso separatamente.

Anche l'alcool amilico ottenuto risulta costituito da una miscela di isomeri che sono stati separati con accurata rettifica: il primario (p. e. 137°) ed un secondario (2-pentanol) bollente a circa 115°.

La identificazione dell'alcool amilico normale oltre che dalle densità e temperatura di ebollizione è stata confermata per deidrogenazione catalitica a 300° su rame ridotto con formazione di aldeide valerianica (p. e. 102-104°).

Per l'alcool amilico secondario è stato determinato il punto di fusione dell'etere 1-3-5-dinitrobenzoico che è risultato di 59°.

In alcune prove di idrogenazione si sono ottenute quantità anche rilevanti di prodotti bollenti sopra i 160° a 16 mm di Hg. Tali prodotti altobollenti si presentano di colore scuro piuttosto vischiosi, igroscopici; per distillazione sotto vuoto non è stato possibile ricavare da essi frazioni a punto di ebollizione costante, ma si è sempre avuta decomposizione con formazione di acqua e prodotti a p. e. più basso.

Probabilmente essi sono prodotti di idrogenazione di composti di condensazione del furfurolo (piromuciato di furfurile, ecc.). Infatti essi sono stati ottenuti solo nell'idrogenazione del furfurolo, non in quella dell'alcool furfurilico o tetraidrofurfurilico.

Inoltre in qualche prova di idrogenazione di tali prodotti si sono ottenuti metilfurano ed alcoli furfurilici, ciò che sta ad indicare la presenza in essi di nuclei furanici.

Come si è già accennato in precedenza, la loro formazione era notevolmente maggiore quando si operava con catalizzatori con supporto di farina fossile, la quale, come si è già detto, può esplicare un'azione condensante per effetto della silice in essa presente (10).

Idrogenazione degli alcoli furfurilico e tetraidrofurfurilico.

Per poter esaminare meglio il meccanismo delle singole fasi di idrogenazione profonda del furfurolo, abbiamo sottoposto separatamente ad idrogenazione anche l'alcool furfurilico e l'alcool tetraidrofurfurilico, che risultano i prodotti della prima fase di idrogenazione catalitica del furfurolo. I risultati delle esperienze eseguite con alcuni dei catalizzatori più tipici, già usati nella idrogenazione del furfurolo, sono raccolti nelle tabelle 3 e 4.

Come prima differenziazione dalla idrogenazione diretta del furfurolo si è rilevata l'assenza nei prodotti ottenuti di sostanze di condensazione altobollenti, che si ottengono invece in quantità talvolta anche considerevoli, come già si è visto, con certi catalizzatori partendo dal furfurolo.

CATALIZZATORI AL NICHELIO.

Come si è già osservato nell'idrogenazione del furfurolo, i catalizzatori al nichelio sono scarsamente attivi per le fasi successive di idrogenazione oltre gli alcoli furfurilici. La idrogenazione risulta relativamente più selettiva per il gruppo ossidrilico con formazione di metilfurano e tetraidrometilfurano.

Particolarmente lenta risulta la idrogenazione dei doppi legami, che restano in parte inalterati anche per lunghi tempi di contatto ed anche a temperature di 250-300°. La rottura del legame eterociclico avviene solo con difficoltà e con perdite per formazione di prodotti leggeri di demolizione profonda, a meno di non operare a bassa temperatura accontentandosi di idrogenare solo una piccola parte dell'alcool furfurilico.

E' interessante osservare che qualora si rompa il legame ossigeno-carbonio del nucleo si ottiene una miscela di glicoli amilenici, di alcoli amilici e di idrocarburi (pentano normale), con prevalenza della frazione alcoolica.

TABELLA 3

Idrogenazione dell'alcool tetraidrofurfurilico.

N.	Catalizzatore	Temperatura °C.	Durata ore	Pressione iniziale	Pressione massima	Prodotti di reazione gr. mol./100 gr. mol. di alcool tetraidrofurfuril.			
						A. t. furfur. inalterato	Glicoli	Alcoli amilici	Metilfurano e t. metilfur.
133	Ni (k)	250	2 1/2	200	330	72.0	5.5	3.6	3.9
136		280-290	4 1/2	200	310	22.0	1.85	6.15	25.2
31		300	5	150	280	23.9	2.05	14.85	23.2
137	Co-Ni (4-1) (k)	200	3 1/2	200	320	64.9	4.8	3.6	5.8
135		250	4	200	340	26.0	3.7	19.0	20.4
145	Ni-Co (4-1) (k)	250	4	140	250	64.0	6.27	8.0	8.5
138	Ni-Cr (2)	200	3 1/2	200	320	79.2	4.0	1.85	3.15
141		250	4 1/2	200	380	72.0	2.95	3.6	5.8
140	Ni-Cr (1)	260	4 1/2	200	340	68.0	5.5	2.8	10.5
19	Ni (r)	330	8	155	310	22.0	5.0	33.2	16.4
134	Cu-Cr	250	3 1/2	220	340	58.0	6.0	4.5	7.25
143		285	3 1/2	200	360	53.2	22.0	7.6	1.95
146		300	3 1/2	160	300	36.0	33.2	10.8	7.75
149		300	3	200	350	28.0	38.2	13.45	4.6

TABELLA 4

Idrogenazione dell'alcool furfurilico.

N.	Catalizzatore	Temperatura °C.	Durata ore	Pressione iniziale	Pressione massima	Prodotti di reazione gr. mol./100 gr. mol. di alcool furfurilico				
						A. furfuril. inalterato	A. t. idr. furfurilico	Glicoli	Alcoli amilici	Metilfurano e t. metilfur.
154	Ni (k)	250	4 1/2	200	230	34.8	6.5	5.0	6.45	20.4
152		250-280	1	200	230	52.0	10.9	6.6	4.15	10.2
153	Co-Ni (4-1) (k)	200	4 1/2	200	250	62.0	14.6	10.45	Trac.	2.7
155		250	3 1/2	200	200	38.0	6.9	8.55	10.9	13.65
157	Ni-Cr (2)	250	3	210	215	47.0	29.4	1.7	4.8	6.75
151	Cu-Cr	250	4 1/2	200	305	0	4.9	24.5	11.4	31.5
148		270	4 1/2	200	315	0	7.35	36.5	15.85	13.65
150		300	4 1/2	200	305	0	9.4	16.95	14.25	32.4

CATALIZZATORE CROMITO DI RAME.

Il cromito di rame presenta un'azione ben diversa dai catalizzatori al nichelio in quanto favorisce ad alta temperatura (250-300°) la rottura del nucleo furanico o idrofuranico con formazione di glicoli e di alcool amilico, mentre è scarsa la formazione di metilfurano.

In certe condizioni, ed in particolare riportando in ciclo l'idrometilfurano, le rese in glicoli ed alcoli amilici risultano assai elevate (60% rispetto al teorico) con un rapporto di circa 1:3 tra alcoli amilici e glicoli amilenici (tabella 3).

Solo se la durata dell'idrogenazione viene molto prolungata, in modo ad es. da decomporre quasi esclusivamente gli alcoli furfurilici, si osserva una proporzione più elevata di alcoli amilici (tabella 4) che rappresentano rispetto ai glicoli il gradino successivo dell'idrogenazione.

Le proporzioni relative dei diversi prodotti e le rese sono diverse a seconda che si parta dall'alcool furfurilico oppure dall'alcool tetraidrofurfurilico. Sebbene la idrogenazione di tutti i legami avvenga con cromito di rame a temperatura di 250-300° in modo completo, cionondimeno la presenza di poco alcool tetraidrofurfurilico nei prodotti di idrogenazione, qualora si adoperi come materia prima l'alcool furfurilico, fa ritenere che la idrogenazione del legame ossigeno-carbonio o del gruppo alcoolico avvenga con maggiore rapidità che la idrogenazione dei doppi legami, cosicchè si osserva in questo caso notevole formazione di metilfurano, di tetraidrometilfurano e di alcoli amilici, venendo saltata probabilmente in parte la fase alcool tetraidrofurfurilico.

Questa difficoltà che presentano i catalizzatori a base di rame ad idrogenare i doppi legami di natura aromatica è già stata osservata precedentemente in altri casi (11).

Ancora più evidente appare il diverso meccanismo dell'idrogenazione con cromito di rame dell'alcool furfurilico rispetto a quello dell'alcool tetraidrofurfurilico, se si esamina la costituzione dei diversi glicoli ed alcoli isomeri prodotti.

Per idrogenazione con cromito di rame dell'alcool furfurilico si ottiene una miscela di glicoli 1-2 ed 1-4, ed assenza di glicol 1-5 mentre partendo dall'alcool tetraidrofurfurilico si ottiene esclusivamente glicol 1-5. Ciò era già stato in parte osservato da ADKINS (12) che non aveva però identificato nei prodotti di reazione il glicol 1-4. Noi, oltre che confermare il risultato di tale autore, abbiamo anche potuto constatare che il glicol 1-4 accompagna sempre il glicol 1-2 all'incirca in egual quantità.

Questo comportamento è caratteristico soltanto per il catalizzatore *Cu-Cr*; infatti coi catalizzatori al *Ni* ed al *Co* le piccole quantità di glicoli ottenute erano sempre costituite da una miscela dei 3 isomeri qualunque fosse il prodotto di partenza.

Anche nella idrogenazione profonda degli alcoli furfurilico e tetraidrofurfurilico in una sola fase abbiamo constatato che, impiegando il cromito di rame come catalizzatore, l'alcool amilico formatosi è quasi esclusivamente normale, mentre con i catalizzatori al *Ni* ed al *Co* si ottiene in prevalenza il secondario.

CATALIZZATORI AL COBALTO.

I catalizzatori cobalto-nichel, che sono molto più attivi dei catalizzatori al solo nichel, presentano un comportamento in un certo senso intermedio a quello dei catalizzatori al nichel e di quelli al rame.

Infatti per idrogenazione dell'alcool furfurilico a 200° si osserva che i prodotti della idrogenazione sono costituiti prevalentemente da glicoli, mentre con i catalizzatori al nichelio la reazione non si inizia che a temperature più alte e con formazione contemporanea di notevoli proporzioni di alcool amilico. Anche la proporzione relativa di metilfurano rispetto agli altri prodotti di idrogenazione risulta minore coi catalizzatori *Ni-Co* che coi catalizzatori al *Ni*.

Per quanto riguarda la costituzione dei glicoli amilenici si osserva la presenza di tutti e tre gli isomeri 1-5, 1-4 ed 1-2.

Idrogenazione dei glicoli e del tetraidrometilfurano.

Abbiamo anche provato ad effettuare qualche prova di idrogenazione sul glicol 1-2 e sul tetraidrometilfurano. I risultati sono esposti nella tabella 5. Non abbiamo creduto di insistere particolarmente, per ora, su tali prove, dato che abbiamo potuto subito constatare che i loro risultati si inquadrano nelle previsioni deducibili dai risultati ottenuti nella idrogenazione del furfurolo e degli alcoli furfurilici.

Si è osservato infatti che il *Ni(k)* ha un debole potere di attacco del nucleo furanico ed anche a 330° non riesce che difficilmente a spezzare l'anello, cosa che invece riesce con facilità con il cromito di rame. Inoltre, mentre col *Ni(k)*

TABELLA 5

Idrogenazione del tetraidrometilfurano e del glicol 1-2.

N.	Catalizzatore	Temperatura °C.	Durata ore	Pressione iniziale	Pressione massima	Prodotti di reazione	
						gr. mol./100 gr. mol. di tetraidrometilfurano	gr. mol. di alcool amilico
Idrogenazione del t. idrometilfurano						Tetraidrometilfurano inalterato	Alcool amilico
54	<i>Cu-Cr</i>	320	4	140	210	43.5	51.7
55	<i>Ni (k)</i>	250	4	140	170	96.7	tracce
56		330	5 1/2	120	140	77.9	17.0
Idrogenazione del Glicol 1-2						Glicol inalterato	Alcool amilico
52	<i>Ni (k)</i>	350	7	150	270	18.0	44.0

l'alcool amilico che si ottiene è quasi tutto secondario, col cromito di rame si ha in grande prevalenza la formazione dell'alcool normale. Col *Ni(k)* a 330° si è anche ottenuta una piccola quantità di pentano normale.

Conclusioni.

1) Sono state effettuate numerose prove di idrogenazione del furfurolo e dei prodotti intermedi di idrogenazione blanda variando la temperatura, la durata dell'operazione ed il catalizzatore.

2) E' stata determinata la costituzione dei diversi prodotti di idrogenazione e la natura dei diversi isomeri. Tra i prodotti di idrogenazione profonda vennero identificati i glicoli amilenici 1-2, 1-4, 1-5, gli alcoli amilici normale e secondario (2-pentanol) ed il pentano normale.

3) Si è osservata una certa selettività di alcuni catalizzatori nelle diverse reazioni concomitanti o successive di idrogenazione.

4) I catalizzatori al *Ni* sono risultati molto attivi nella idrogenazione del gruppo aldeidico e dei doppi legami e molto meno nella rottura dell'anello. Essi si presentano quindi come selettivi nella preparazione dell'alcool furfurilico e particolarmente dell'alcool tetraidrofurfurilico.

5) Se ai catalizzatori al *Ni* si aggiunge come promotore un altro metallo dell'8° gruppo (*Fe, Co*) si esalta particolarmente l'attività idrogenante verso la catena laterale, e si ottengono così in quantità preponderante il metilfurano ed il tetraidrometilfurano.

6) Con i catalizzatori al rame, attivati, prevale invece la formazione di glicoli amilenici.

7) Sempre impiegando rame come catalizzatore, partendo da alcool furfurilico si ottiene una miscela di glicol 1-2 ed 1-4, mentre partendo da alcool tetraidrofurfurilico si ottiene esclusivamente glicol 1-5.

Effettuando la idrogenazione diretta del furfurolo si ottiene invece, sempre con rame, una miscela di tutti e tre gli isomeri con prevalenza del 1-2 e del 1-4.

8) Per idrogenazione più profonda del furfurolo con catalizzatore al rame si ottiene l'alcool amilico normale, mentre con altri catalizzatori si ottiene prevalentemente alcool amilico secondario: lo stesso risultato si ottiene idrogenando l'alcool furfurilico o il tetraidrofurfurilico ed anche il tetraidrometilfurano.

Istituto di Chimica Industriale del R. Politecnico di Milano e Società Bombrini Parodi Delfino, Colleferro, marzo 1941.XIX.

G. NATTA, R. RIGAMONTI, E. BEATI

BIBLIOGRAFIA

- (¹) PADOA e PONTI, *R. Accad. Lincei*, (5) 15, II, 610 (1906); *Gazz. Chim. Ital.*, 37, II, 108 (1907).
- H. PRINGSHEIM e H. NOTH, *Ber.*, 53, 114 (1920).
- W. E. KAUFMAN e R. ADAMS, *J. Am. Chem. Soc.*, 45, 3029 (1923).
- S. KOMATSU e M. MASUMOTO, *Chem. Zentr.*, 1930, II, 2866.
- J. S. PIERCE e G. PARKS, *J. Am. Chem. Soc.*, 51, 3384 (1929).
- F. E. BROWN, H. GILMAN e R. L. v. PEURSEM, *Chem. Zentr.*, 1932, II, 1623.
- R. CONNOR e H. ADKINS, *J. Am. Chem. Soc.*, 54, 4678 (1932).
- G. CALLINGAERT, *Ind. Eng. Chem.*, 26, 378 (1934).
- H. E. BURDICK e H. ADKINS, *J. Am. Chem. Soc.*, 56, 438 (1934).
- M. T. SCHUIKIN e J. M. TSCHILIKINA, *Chem. Zentr.*, 1936, II, 1540.
- N. A. ORLOW e O. A. RADTSCHENKO, *Chem. Zentr.*, 1936, II, 1540.
- G. ROBERTI, *Ann. Chim. Applicata*, 25, 540 (1935).
- N. A. ORLOW, *Chem. Zentr.*, 1936, I, 1205.
- SOC. AN. DISTILLERIES DEUX SEVRES, *Brev. fr.* 639.756 del 31-1-1927.
- SOC. AN. USINES DE MELLE, *Brev. ted.* 528.810 del 31-7-1927; *Brev. fr.* 811.695 del 3-1-1936.
- SCHERING KALBAUM A. G., *Brev. ted.* 555.405 del 17-5-1930.
- QUAKER OATS Co., *Brev. amer.* 1.906.873 del 24-6-1928; *Brev. amer.* 1.903.850 del 28-2-1927; *Brev. amer.* 2.082.025 del 13-4-1933; *Brev. amer.* 2.097.493 del 12-2-1934.
- H. TH. BOEHME A. G., *Brev. ingl.* 388.703 del 17-10-1932.
- ROEHM e HAAS Co., *Brev. ingl.* 410.148 del 12-8-1932.
- CANADIAN INDUSTRIES LTD., *Brev. Canad.* 332.643 del 19-5-1931; *Brev. canad.* 357.280 del 2-10-1934.
- E. J. DU PONT DE NEMOURS Co., *Brev. amer.* 1.794.453 del 12-10-1928; *Brev. ingl.* 392.134 del 27-1-1933; *Brev. amer.* 2.077.421 del 27-5-1930; *Brev. amer.* 2.077.422 del 26-8-1931; *Brev. amer.* 2.077.409 del 16-9-1931.
- DEUTSCHE HYDRIERWERKE A. G., *Brev. fr.* 829.113 del 15-11-1937.
- (²) *loc. cit.*
- (³) G. NATTA, R. RICAMONTI e E. BEATI, *Relazioni della XXVIII Riunione della S.I.P.S. Pisa*, 11-15 ottobre 1939-XVII - Vol. III, pag. 385.
- (⁴) L. W. COWERT e H. ADKINS, *J. Am. Chem. Soc.*, 54, 4116 (1932).
- (⁵) G. NATTA e G. ROBERTI, *Brev. ital.* 364.503 del 6-8-1938.
- (⁶) R. CONNOR, K. FOLCKERS e H. ADKINS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1138 (1932).
- (⁷) H. ADKINS e L. W. COWERT, *J. Phys. Chem.*, 35, 1684 (1931).
- L. W. COWERT e H. ADKINS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1651 (1932).
- (⁸) E. BEATI e G. F. MATTEI, *Ann. Chim. Applicata*, 30, 21 (1940).
- (⁹) QUAKER OATS Co., *Brev. amer.* 2.097.493 del 12-2-1934 *loc. cit.*
- (¹⁰) Vedi per es. F. KRZYL: « Technische Adsorptionstoffe in der Kontaktkatalyse » - Leipzig 1938.
- (¹¹) D. M. MUSSER e H. ADKINS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 664 (1938).
- (¹²) R. CONNOR e H. ADKINS, *loc. cit.*