

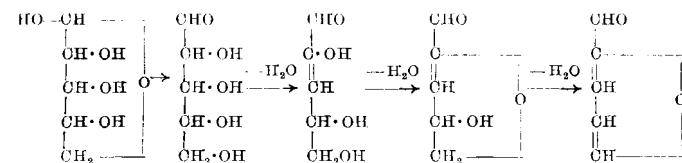
Furfurol

Von Dozent A. v. WACEK, 1. Chem. Institut der Universität Wien

Inhalt: I. Bildung von Furfurol. — II. Rohstoffe und Verfahren zur Gewinnung von Furfurol. — III. Abtrennung, Reinigung und Eigenschaften von Furfurol. — IV. Verwendung von Furfurol: a) als Lösungsmittel; b) als selektives Lösungsmittel und zur Raffination; c) als Treibstoffzusatz; d) für Kunstarze. — V. Hydrierungsprodukte aus Furfurol. — VI. Oxydation von Furfurol. — VII. Verwendung von Hydrierungs- und Oxydationsprodukten und einigen anderen Derivaten des Furfurols. — VIII. Verschiedene Anwendungen von Furfurol. — IX. Analytisches.

I. Bildung von Furfurol.

Furfurol wird bei Destillation von Pentosanen bzw. Pentosen mit verd. Mineralsäuren nach der Summenformel $C_5H_{10}O_5 - 3H_2O = C_5H_8O_2$ gebildet. Diese sehr allgemeine Reaktion ist auch die Grundlage zur Bestimmung des Pentosangehalts von Naturprodukten. Obwohl die Entstehung des Furfurols auf diesem Wege schon sehr lange bekannt ist, hat man sich mit dem Mechanismus dieser Reaktion erst vor ungefähr 10 Jahren näher beschäftigt. Ch. D. Hurd u. L. L. Isenhour¹⁾ haben die Wasserabspaltung reiner Xylose unter verschiedenen Bedingungen untersucht. Sie konnten feststellen, daß beim Erhitzen mit Phosphorpentoxid oder einer Reihe von Salzen und Salzlösungen aus Xylose kein Furfurol oder nur Spuren davon gebildet werden. Ebenso geben Phosphorsäure, Oxalsäure, Trichloressigsäure und Salpetersäure nur ganz geringe Mengen des Aldehyds. Gute Ausbeuten werden nur mit verd. Salzsäure bzw. Schwefelsäure erhalten, wobei bei Siedetemperatur der Lösungen mit Salzsäure ungefähr doppelt so gute Ausbeuten erzielt werden wie mit Schwefelsäure gleicher Normalität. Bei Erhitzen unter Druck auf 140° liegen die Verhältnisse anders, worauf später noch zurückgekommen wird. Wichtig ist, daß das gebildete Furfurol sofort abdestilliert wird, da z. B. bei Rückflußkochung mit 18,8%iger Salzsäure in 2 h ungefähr 60% des Furfurols zerstört werden. Die Ausbeute hängt im übrigen von der Säurekonzentration, der Temperatur und der Destillationsdauer ab. Arabinose gibt unter gleichen Bedingungen viel geringere Mengen Furfurol, ebenso Rhamnose weniger Methylfurfurol, so daß offenbar ein Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit der Mutarotation der Pentosen und der Furanringbildung bei Ketoxylose und einigen mehrfach hydroxylierten Modellsubstanzen (Tetramethylenglykol, Butantriol) ist folgender Mechanismus für die Furfurolbildung aus Pentosen wahrscheinlich.



II. Rohstoffe und Verfahren zur Gewinnung von Furfurol.

Obwohl für die Herstellung von Furfurol alle pentosanhaltigen Stoffe in Frage kommen, haben für die Herstellung im technischen Maßstab nur wenige Bedeutung erlangt. Die wichtigste Quelle sind Haferhülsen, die ungefähr 30—35%²⁾ Pentosane enthalten. Sie werden nach Verfahren, die besonders von der Quaker Oats Co. ausgebildet wurden, verarbeitet.

Darnach werden die durch Windsichter von den Körnern getrennten und dann gemahlenen Schalen in horizontalen, rotierenden Druckkesseln mit 5%iger Schwefelsäure angefeuchtet und dann bei 4 at Dampfdruck hydrolysiert. Der Druck wird 6—8 h auf dieser Höhe gehalten und gleichzeitig das gebildete Furfurol kontinuierlich abgeblasen, so daß es möglichst rasch der weiteren Einwirkung der Säure entzogen wird. Das Furfurol-Dampf-Gemisch kommt durch einen Abscheider, wo mitgerissene Hülsen entfernt werden,

Im Schrifttum sind insbes. die Angaben ab 1930 berücksichtigt, da ältere Arbeiten zum Großteil in dem Artikel in *Ullmanns Enzyklopädie* und in den anderen, am Schluß angeführten Zusammenfassungen, aufgezählt sind.

¹⁾ J. Amer. chem. Soc. **51**, 317 [1932].

²⁾ Suomen Kemistilehti **2**, 124 [1929].

und wird dann in Spezialkolonnen bis auf 95% Furfurol rektifiziert. Durch Entfernung des Wassers im Vakuum erhält man schließlich 98—99%iges Furfurol.

Die Grundlagen für dieses Verfahren sind schon in Patenten aus dem Jahre 1923 festgelegt³⁾. Nach Untersuchungen von H. J. Brownlee⁴⁾ ist für die Ausbeute an Furfurol wie im Interesse der Dampfersparnis das Verhältnis Säure zur Trockensubstanz möglichst gering zu halten (1:1 oder geringer).

In den letzten 10 Jahren sind zahlreiche Versuche gemacht worden, durch Abänderung dieser Bedingungen Verbesserungen zu erzielen. Eine Reihe von Vorschlägen bezieht sich auf die zur Hydrolyse verwendeten Lösungen. Nach O. Routala u. O. Kuula⁵⁾ werden aus Haferschalen die besten Ausbeuten (9,3%) an Furfurol im Autoklaven mit Phosphorsäure, allerdings bei einer Hydrolyserzeit von 15 h erhalten. Auch nach Arbeiten von A. E. Arbusow u. B. P. Lugowkin⁶⁾ soll Phosphorsäure sehr geeignet sein. Bei normalem Druck erhält man zwar eine schlechte Ausbeute, bei 8—10 atü aber schon mit 0,5—2%iger Säure fast theoretische Ausbeuten. (Bei Stroh 9,3% Furfurol.) Zusatz von Salzen wird wiederholt empfohlen, so von Natriumchlorid⁶⁾, Aluminiumsulfat⁷⁾ oder Natriumsulfat⁸⁾. E. I. Fulmer, L. M. Christensen, R. M. Hixon u. R. L. Foster⁹⁾ erhitzen Xyloselösungen mit Salzsäure und Natriumchlorid in Gegenwart eines mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmittels. Die höchsten Ausbeuten sind 35—40%, das ist 57—65% der Theorie. C. G. Carlsson-Skogh¹⁰⁾ behandelt pentosanhaltiges Material bei über 100° unter Druck mit Wasserdampf, so daß noch keine Verkohlung eintritt. Die für die Hydrolyse notwendige Säure soll aus dem Rohstoff erst gebildet werden. E. Heuser¹¹⁾ hat schon 1914 festgestellt, daß bei Erhitzen von Holz oder reiner Xylose unter Druck auf 140° Furfurol gebildet wird und daß bei Zusatz organischer Säuren die dreifache Menge erhalten wird. Ebenso sollen Salzlösungen allein zu verwenden sein¹²⁾.

Nach einem dänischen Patent¹³⁾ soll bei einem Druck von 30 atü gearbeitet und durch Eindrücken von Luft kontinuierlich abgeblasen werden.

Während die erwähnten Verfahren an dem Prinzip der Verarbeitung keine wesentlichen Abänderungen vornehmen, geht eine Reihe von Vorschlägen dahin, die Gewinnung des Furfurols in mehreren Stufen vorzunehmen. In der ersten Stufe sollen die Pentosane gelöst und zu Pentosen hydrolysiert, in der zweiten die Pentosen in Furanol übergeführt werden. Solche Mehrstufenverfahren wären besonders dann angezeigt, wenn entweder neben der Hydrolyse der Pentosane eine Hydrolyse anderer Kohlenhydrate, z. B. der Cellulose, gar nicht beabsichtigt ist bzw. sogar vermieden werden soll, oder wenn eine gesonderte Verzuckerung und Gewinnung oder Vergärung der Hexosen angestrebt wird. In letzter Zeit begegnen diese Bestrebungen einem gesteigerten Interesse, da bei der Cellulosegewinnung aus Buchenholz die Entfernung der Pentosane, die im Hartholz einen großen Anteil ausmachen, in manchen Fällen notwendig ist.

Nach G. Ganz¹⁴⁾ sollen aus cellulose- (und hemicellulose-) haltigem Material zuerst mit Dampf bei 1 atü und 4—5%iger Schwefelsäure die Pentosane hydrolysiert werden. Die Lösung der Pentosane wird bei mittlerem Druck (4—5 atü) in Furanol übergeführt und dieses mit Dampf übergetrieben. Der Celluloserückstand kann dann mit verd. Säuren bei höherem Druck

³⁾ Quaker Oats Co., Brit. Pat. 203 691 [1923]; Franz. Pat. 570 531 [1923]; F. B. La Forge, C. W. Tooker, G. H. Mains u. W. F. Clarke, Brit. Pat. 207 116 [1923].

⁴⁾ Ind. Engng. Chem. **18**, 422 [1927].

⁵⁾ Chem. J. Ser. B, J. appl. Chem. [russ.] **7**, 550 [1934] (Chem. Ztrbl. **1935** I, 3044); Russ. Pat. 31 434.

⁶⁾ D. J. Mirlis u. L. M. Sergel, Russ. Pat. 31 433.

⁷⁾ F. Zumstein, D. R. P. 642 246 [1937].

⁸⁾ A. Porai-Koschitz, Russ. Pat. 17 215 (Chem. Ztrbl. **1931** II, 633).

⁹⁾ Chem. J. Ser. B, J. physik. Chem. [russ.] **40**, 133 [1936]; Amer. Pat. 2 078 241. Vgl. dazu über die Hydrolyse von Haferspelzen mit Salzsäure, Ind. Engng. Chem. **28**, 206 [1936].

¹⁰⁾ Diese Ztschr. **27**, 654 [1914].

¹¹⁾ D. J. Mirlis, Russ. Pat. 27 049 [1932] (Chem. Ztrbl. **1933** II, 937).

¹²⁾ K. I. W. Mortensen u. K. W. Nielsen, Dän. Pat. 47 000 [1933].

¹³⁾ Öst. Pat. 119 956 [1930].

hydrolysiert werden. Auch nach den Patenten von *A. Classen*¹⁵⁾ werden bei Polysacchariden zuerst durch Hydrolyse Lösungen von Zuckergemischen erhalten und diese dann unter Druck und über 100° mit schwefliger Säure behandelt. Ebenso ließen sich *G. H. Blomquist* u. *B. S. Groth*¹⁶⁾ ein Mehrstufenverfahren schützen. Die Quaker Oats Co. hat auch getrachtet, die Arbeitsweise kontinuierlich zu gestalten, indem sie einerseits die Hydrolyse in einer Reihe hintereinandergeschalteter Digestoren vornimmt¹⁷⁾, andererseits das mit nur 50% seines Gewichtes mit verd. Säuren vermischt Material im Gegenstrom zum Wasserdampf bewegt¹⁸⁾.

Im allg. kann man bei dem technisch ausgeführten Prozeß auf eine Furfurolausbeute von 10% des Trockengewichtes der Haferspelzen rechnen¹⁹⁾; bei Laboratoriumsversuchen wurden auch Ausbeuten bis zu fast 15% erhalten.

Das zweite Rohmaterial, für das Verfahren technisch ausgebildet wurden, sind Maiskolben. Auch hier liegen Patente und Arbeiten von *La Forge* u. *G. H. Mains* schon aus den Jahren 1918—1924 vor, die die Grundlagen für die Aufarbeitungsweisen bilden²⁰⁾. Da die Kolben ein sehr pentosanreiches Material sind und ein Teil dieser Pentosane leicht auslösbar und hydrolysierbar ist, wurde hier schon frühzeitig auf eine getrennte Gewinnung von Furfurol unter Schonung des Celluloseanteils hingewiesen²¹⁾. Diese soll durch kurzes Behandeln mit heißem Wasser unter Druck (180°, 2 h) erfolgen, wobei schon etwas Furfurol gebildet wird, worauf die Lösung vom Celluloserückstand abfiltriert und nochmals unter Druck erhitzt wird. Die Ausbeute an Furfurol beträgt, beide Stufen zusammengerechnet, 7,8% des Gewichtes der Maiskolben. Mit Schwefelsäure und Schwefeldioxyd werden auch hier ungefähr 10% erhalten. Bei Laboratoriumsversuchen mit Salzsäure wurden aus Mais und Maisstengeln sogar 15—18% Furfurol erzielt²²⁾. Nach einem Verfahren der Cornstalk Products Co. Inc.²³⁾ sollen die Maisstengel zuerst 1 h mit 1%iger Natronlauge behandelt werden, um das Lignin herauszulösen, und dann der Rückstand mit Schwefelsäure zur Furfurolgewinnung behandelt werden. *F. E. Brown* u. *E. R. Lewis*²⁴⁾ finden, daß die aus Maiskolben isolierten Pentosane mit Wasser erhitzt die besten Ausbeuten an Furfurol ergeben, wenn sie 5 h auf 173° erhitzt werden. Im allg. hat man sich mit der Furfurolgewinnung aus Mais und Maiskolben in den letzten Jahren weniger befaßt.

Das dritte Rohmaterial, das vielfach im Hinblick auf die Furfurolgewinnung untersucht wurde, ist das Holz. In diesem Falle ist die Lage insofern anders, als das Furfurol hier immer nur Nebenprodukt sein kann. Entweder wird eine vollkommene Verzuckerung der Kohlenhydrate des Holzes beabsichtigt, wobei natürlich die Glucose das erwünschte Produkt ist, oder es wird die Gewinnung der Cellulose angestrebt. Im ersten Falle hängt die Frage eng mit dem Problem der Holzverzuckerung zusammen, im zweiten mit dem Holzaufschluß zur Fasergewinnung, in beiden ist die Entfernung der Pentosane teils notwendig, teils tritt sie zwangsläufig ein.

Die Verzuckerung des Holzes wurde in großem Maßstabe erstmals während des Weltkrieges vorgenommen, u. zw. nach Hydrolyseverfahren, die mit verd. Schwefel- und Salzsäure und schwefliger Säure bei 165—170° (7—8 atü) arbeiteten. Unter diesen Bedingungen gelien die Pentosane schon zum Teil in Furfurol über, wenn auch die Hydrolysezeit kurz bemessen war (20 min). Aus der ausführlichen Mitteilung von *Heuser*²⁵⁾ geht schon hervor, welche Schwierigkeiten zu überwinden waren, um das Furfurol, das als Hefegift störend wirkte²⁶⁾, zu entfernen, was insbes. bei Laubhölzern, deren Pentosangehalt bis 25% beträgt, unbedingt notwendig ist. Das Furfurol kann nur bei sehr raschem Abblasen und sofort anschließendem Anlegen von Vakuum aus den feuchten Rückständen zum größten Teil gewonnen werden. Die nach dem Pentosangehalt des Holzes zu erwartenden Mengen werden aber bei weitem nicht erreicht, u. zw. weil nur ein Teil der Pentosane zu den Pentosen hydrolysiert, und von diesen wieder nur ein Teil in Furfurol umgewandelt wird. Auch wird bei der höheren Temperatur der Autoklaven wieder etwas Furfurol zerstört und ist das mit Wasserdampf sehr flüchtige Furfurol, besonders bei der Vakuum-

¹⁵⁾ D. R. P. 567 633, 567 634 [1933]; Franz. Pat. 727 335.

¹⁶⁾ Finn. Pat. 15 562 bzw. *Kemiska Kontrollbyråns Aktiebolag*, D. R. P. 566 153 [1930] und 583 324 [1933].

¹⁷⁾ Amer. Pat. 1 919 878 [1933].

²⁰⁾ *Ullmann*, Enzyklopädie, 2. Aufl., Bd. 5, S. 444.

²¹⁾ *La Forge*, Ind. Engng. Chem. **13**, 1024 [1921].

²²⁾ *W. W. Tschelinzew* u. *A. F. Wrobljewa*, J. chem. Ind. [russ.] **10**, Nr. 2, 27 [1933] (Chem. Ztbl. **1934** I, 123).

²⁴⁾ Iowa State Coll. J. Sci. **7**, 29 [1933].

²⁵⁾ Vgl. dazu *H. Lüters*, Z. Spiritusind. **60**, 7 [1937].

destillation, nicht leicht zurückzuhalten. Die Ausbeuten an Furfurol im technisch durchgeführten Prozeß bleiben unter 1% des Holzgewichtes. *L. Fauconau*²⁷⁾, der die salzsäure Verzuckerung des Holzes der Seekiefer besonders im Hinblick auf die Nebenprodukte genau untersuchte, erhält bei Laboratoriumsversuchen 1,5% Furfurol bei der eigentlichen Hydrolyse. Nach Vergärung der Hexosen und Abdestillieren des Alkohols bleiben aber pentosanreiche Lösungen als Rückstände, die bei neuerlicher Destillation mit Salzsäure weitere Furfurolmengen liefern. Er berechnet die erzielbare Ausbeute auf 45,7 kg Furfurol für 1000 kg Holz. Die Verarbeitung pentosanhaltiger Holzzuckerschlempen auf Furfurol nach Abdestillieren des Alkohols bildet auch den Inhalt neuerer Patente²⁸⁾.

Da die Bedingungen für die Hydrolyse der Hexosane und die der Pentosane bzw. die Bedingungen für die Furfurolbildung verschiedene sind, ist es begreiflich, daß man für die Verarbeitung von Rohstoffen, in denen beide Anteile vorkommen und aus denen man einen Anteil möglichst allein oder beide für sich gewinnen will, insbes. also auch beim Holz, versucht hat, die Phasen der Hydrolyse zu trennen. Daraus haben sich zwangsläufig Bestrebungen zu mehrstufigen Verarbeiten ergeben.

Neben den schon früher erwähnten Verfahren wären hier vielleicht noch das Patent von *A. Oosterbaan*²⁹⁾ (24stündige Vorhydrolyse mit verd. Mineralsäuren bei gewöhnlicher Temperatur und Abdestillieren des Furfurols) und die Arbeiten von *D. M. Mirliss* u. *M. Gorocholinskaja*³⁰⁾ zu erwähnen, die mit erhitztem Dampf bei anfänglich geringer, dann ständig steigender Säurekonzentration, besonders bei Laubhölzern, verzucken.

Andere entziehen zuerst pentosanreichen Stoffen die Pentosen und verarbeiten diese Lösungen dann gesondert auf Furfurol, wie die Holzhydrolyse *A.-G.*³¹⁾, die kurze Zeit (15—50 min) mit 10—30% Mineralsäure auf 90° erwärmt und dann die Lösung vom Aufschlußrückstand trennt, wobei die Cellulose nicht zu weit angegriffen wird. Auch *Ateliers Pingris* und *Molley-Fontaine Reunis*³²⁾ wollen die Cellulose bei der Extraktion der Pentosane aus Holz dadurch schonen, daß sie mit stark verdünnten Säuren bei verhältnismäßig hoher Temperatur (120—145°) aber nur kurze Zeit behandeln.

Durch die gesteigerte Verarbeitung von pentosanreichen Laubhölzern, insbes. Buchenholz, auf Cellulose hat diese Frage sehr an Interesse gewonnen. Zellstoffe mit einem Furfurolwert von über 5% sind für die Kunstseide- und Zellwollindustrie nicht brauchbar. Die Herstellung pentosanärmer Zellstoffe aus solchen Hölzern oder anderen Rohstoffen durch Anwendung anderer Aufschlußbedingungen und Kochlaugen kann wohl erzwungen werden, aber nur auf Kosten einer noch stärkeren Ausbeutesenkung. *G. Jayme*³³⁾ hat in sehr ausführlichen Untersuchungen ein Zweistufenverfahren entwickelt, bei dem zuerst Buchenholzschnitzel mit 20%iger Schwefelsäure 2 h bei 70—80° vorhydrolysiert werden. Aus dem Hydrolysat wird durch Wasserdampfdestillation das Furfurol in einer Menge von 7—7½% gewonnen. Der Rückstand kann mit einer Ausbeute von 32—34% zu einem pentosarmen Edzellstoff mit 92% α -Cellulose nach dem Sulfatverfahren aufgeschlossen werden. Je Tonne Zellstoff erhält man 210 kg Furfurol. Damit wäre eine reichliche Quelle für die Gewinnung von Furfurol als Nebenprodukt gegeben. Auch bei anderen pentosanreichen Celluloserohprodukten wären bei Anpassung der Bedingungen günstige Ergebnisse zu erwarten. Die Aufarbeitung von Stroh in ähnlicher Weise wird übrigens in einem Patent von *Henkel*³⁴⁾ behandelt.

Es entsteht natürlich auch beim normalen Sulfitaufschluß inimer etwas Furfurol, u. zw. besteht eine Beziehung zwischen dem SO_2 -Gehalt der Lauge und der Furfurolausbeute, die bei geringem SO_2 -Gehalt stark ansteigt³⁵⁾. Auch entsteht aus Hexosen (Ca-Gluconat) unter den Bedingungen der Sulfatkochung nach den Untersuchungen von *O. Routala* u. *T. Vauhkonen*³⁶⁾, wahrscheinlich über Arabinose, etwas Furfurol, wie überhaupt bestimmte Hexosen bei Destillation mit verd. Säuren über Pentosen auch Furfurol ergeben³⁷⁾, doch sind diese Mengen sehr gering.

²⁷⁾ Bull. Inst. Pin **1934**, 11, 70 (Chem. Ztbl. **1934** II, 1054).

²⁸⁾ *Holzhydrolyse A.-G.* (E. Färber u. H. Koch), D. R. P. 663 997 und Brit. Pat. 494 611 [1938/1939].

²⁹⁾ Holl. Pat. 33 668 [1934].

³⁰⁾ J. chem. Ind. [russ.] **12**, 156, 501 [1935] (Chem. Ztbl. **1935** II, 3158; **1936** I, 2229).

³¹⁾ D. R. P. 647 913 [1937].

³²⁾ Franz. Pat. 847 463 [1938].

³³⁾ *G. Jayme* u. *P. Schornig*, Holz als Roh- u. Werkstoff **3**, 273 [1940]; *G. Jayme*, Papierfabrikant **38**, 277 [1940].

³⁴⁾ Franz. Pat. 881 702 [1938].

³⁵⁾ *G. Spielmeyer*, Papierfabrikant **30**, 662 [1932].

³⁶⁾ Suomen Kemistilehti **10**, B. 2 [1937] (Chem. Ztbl. **1938** I, 475).

³⁷⁾ *M. J. Hunter*, *G. F. Wright* u. *H. Hibbert*, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 734 [1938].

Vergleichende Untersuchungen über Furfurolausbeuten, allerdings in Laboratoriumsversuchen, bei einer großen Zahl pentosanhaltiger Rohstoffe, insbes. landwirtschaftlicher Abfallprodukte, haben in neuerer Zeit *W. W. Tschelinzew* u. *A. F. Worobjewa*²²⁾ ausgeführt; auf bei 110° getrocknetes Ausgangsmaterial berechnet, ergaben sie folgendes: Hafer spelzen 14,4%, Haferstroh 14,6%, Eichenspäne 10,5%, Stechapfel 6,1%, Bambus 10,3%, Schilf 10,3%, Flachs 7,8—10,1%, Hanf 8,6%, Baumwollstaude 7,2%, Ramie 4,6%, Sonnenblumenschalen 11,8%, Soja 5—8%, Roggenstroh 6,8%, Roggenkleie 5%, Weizenstroh 8,4%, Weizenkleie 6,7%, Mais 14,8—17,5%, Maisstengel 18%²³⁾.

Über die Verwertungsmöglichkeiten verschiedener Abfallprodukte liegt noch eine Reihe, besonders russischer, Arbeiten aus den letzten 10 Jahren vor, die nur kurz erwähnt seien, so z. B. über Sonnenblumenschalen²⁴⁾, Torfabfälle²⁵⁾, Eichenrinden bzw. Eichengerberextraktstücke²⁶⁾, Baumwollkapseln²⁷⁾, Flachsabfälle²⁸⁾. Für Europa wäre, mit Ausnahme von einigen Ländern, in denen der Maisanbau eine große Rolle spielt, jedenfalls das Holz der interessanteste Rohstoff.

III. Abtrennung, Reinigung und Eigenschaften von Furfurol.

Das mit Wasserdampf überdestillierte Furfurol wird durch fraktionierte Destillation gereinigt. Die grundlegende Arbeit über das System Wasser—Furfurol stammt von *G. H. Mains*²⁹⁾. In ihr sind die gegenseitigen Löslichkeiten bei verschiedenen Temperaturen und die physikalischen Daten sowohl von reinem Furfurol als auch von Furfurol-Wasser-Gemischen genau untersucht. In jüngster Zeit hat sich mit dieser Frage noch *B. P. Woinow*³⁰⁾ beschäftigt. Auch *S. Molinski*, *F. Nowotny* u. *W. Calus*³¹⁾ geben eine Tabelle mit Dichte und Brechungskoeffizient wässriger Furfurolösungen im Konzentrationsbereich 0—8% und 95,5—100% Furfurol für je 0,5% Konzentrationsunterschied. Nach einem Patent von *G. C. Forrester*³²⁾ soll die Abtrennung von Furfurol dämpfen mit Magnesiumperchlorat vorgenommen werden.

Reines Furfurol siedet bei 760 mm bei 161,7° und ist eine farblose Flüssigkeit, die an der Luft rasch nachdunkelt. Eine Stabilisierung des Furfurols soll durch geringen Wassersatz (2,5%) erreicht werden²²⁾ oder aber durch Zusatz von 1% wasserfreiem Natriumcarbonat und Natriumchlorid, u. U. auch Pyrogallol³³⁾. Über die gegenseitige Löslichkeit Wasser—Furfurol geben folgende Zahlen Aufschluß.

t°	% Furfurol löslich in Wasser			% Wasser löslich in Furfurol		
	t°	t°	t°	t°	t°	t°
16	8,12	66	12,5	8	3,5	65
27	8,72	92	17,0	26,6	5,4	70
44	9,80			37	6,7	84
61	11,9			44	7,2	96
						15,5

IV. Verwendung des Furfurols.

a) Als Lösungsmittel.

Das Furfurol — auch ein großer Teil seiner Derivate, besonders der hydrierten — ist für Celluloseester, Harze, Kautschuk usw. ein gutes Lösungsmittel und wird in einer Reihe älterer Patente^{20, 49)} für Lacke und Firnisse angegeben, ebenso auch zur Entfernung von Lackanstrichen. Seine Bedeutung ist hier sehr zurückgegangen, da genügend farb- und geruchlose Lösungsmittel vorhanden sind. In Spezialfällen, wenn große Wasserbeständigkeit eines Lackfilms verlangt wird, oder z. B. zum Lösen von Lederfarben⁵⁰⁾, die damit besonders gut eindringen, wird es empfohlen.

b) Als selektives Lösungsmittel.

Hingegen hat das selektive Lösungsvermögen des Furfurols für manche Stoffe ihm ein weites Anwendungsfeld erschlossen; es dürften die größten Mengen heute auf diesem Gebiet verwendet werden.

- ²⁸⁾ Vgl. dazu *G. Schinkarenko*, Öl- u. Fett-Ind. [russ.] **14**, Nr. 2, 33 [1938] (Chem. Ztbl. **1939** II, 1930).
²⁹⁾ *P. Belov*, ebenda **1931**, Nr. 10, 22 (Chem. Ztbl. **1932** I, 2994); *N. Tschetwerikow*, ebenda **1932**, Nr. 3, 50 (Chem. Ztbl. **1933** I, 305); *G. Wygowski*, ebenda **1934**, Nr. 5, 40 (Chem. Ztbl. **1935** I, 3068); *W. S. Ssadikow*, Schr. zentr. biochem. Forsch.-Inst. Nahrungs- u. Genua-Zentral. [russ.] **4**, 308 [1936] (Chem. Ztbl. **1936** I, 672); *N. Tschetwerikow* u. *A. Lasarew*, Ind. organ. Chem. [russ.] **2**, 668 [1936] (Chem. Ztbl. **1937** II, 1289).
³⁰⁾ *I. W. Filipowitsch* u. *A. Susslow*, Russ. Pat. 46 530 (Chem. Ztbl. **1938** II, 2839).
³¹⁾ *L. Demidtschuk* u. *S. Subkowa*, Gär.-Ind. [russ.] **12**, Nr. 1, 11 [1935] (Chem. Ztbl. **1936** I, 2021); *C. G. Skogh*, Franz. Pat. 794 096. ⁴²⁾ Russ. Pat. 49 014 [1937].
³²⁾ *N. Orlow* u. *S. G. Rykliss*, Chem. J. Ser. B, J. appl. Chem. [russ.] **6**, 910 [1935] (Chem. Ztbl. **1935** I, 1316). ⁴⁴⁾ Chem. metallurg. Engng. **28**, 779, 841 [1922].
³³⁾ Chem. Ztbl. **1939** II, 2847, 3881.
³⁴⁾ Przemysl chem. **23**, 30 [1939]. ⁴⁷⁾ Amer. Pat. 2 049 608 [1937].
³⁵⁾ *N. Tschetwerikow* u. *M. Litschikow*, Öl- u. Fett-Ind. [russ.] **10**, Nr. 6, 39 [1934] (Chem. Ztbl. **1935** I, 1123); *J. P. Trickey*, Ind. Engng. Chem. **19**, 643 [1927].
³⁶⁾ Schweiz. Chemiker-Ztg. **28**, 275 [1940]. ⁵⁰⁾ Quaker Oats Co., Amer. Pat. 1 760 076 [1930].

Die grundlegenden Verfahren wurden von der Hercules Powder Co.⁵¹⁾ ausgebildet, und zwar hier vorwiegend für die Reinigung minderwertiger Holzharze.

Dabei wird das dunkle Harz in Benzin gelöst und dann mit Furfurol versetzt. Dann wird die Temperatur so weit gesteigert, daß sich eine homogene Lösung bildet (bei 15 Gewichtsteilen Harz, 86 Gewichtsteilen Benzin und 11 Gewichtsteilen Furfurol 40%), auf 16° abgekühlt, wobei sich das Furfurol mit dem überwiegenden Teil der färbenden Stoffe als untere Schicht abscheidet, die obere Schicht, die aus 85 Teilen Benzin, 12 Teilen Harz und 4,25 Teilen Furfurol besteht, nochmals mit 11 Teilen Furfurol versetzt und unter sehr gutem Rühren auf —12° abgekühlt. Dadurch wird der Rest der färbenden Stoffe herausgelöst, und es verbleiben in der oberen Schicht 10,5 Teile gereinigtes Harz. Die Lösungsmittel werden abdestilliert und kommen in den Arbeitsprozeß zurück. Das Harz ist so hell, daß es in der Papier- und Seifenindustrie an Stelle des bisher allein verwendeten Kolophoniums benutzt werden kann.

Auch die Eignung des Furfurols für die Raffination von Schmierölen ist eingehend untersucht worden⁵²⁾. Infolge seiner geringen Flüchtigkeit kann es auch bei viscosen Ölen bei hoher Temperatur verwendet werden. Vorteilhaft wird es über Füllkörpern, die es infolge seiner großen Oberflächenspannung gut bedeckt, im Gegenstromprinzip angewendet. Durch die hohe Dichte des Furfurols scheidet sich die Lösung rasch ab; das Furfurol ist durch Destillation teils mit Wasserdampf (u. U. unter Druck)⁵³⁾, teils im Vakuum leicht quantitativ wiederzugewinnen (Verluste unter 0,2%).

Für die Reinigung von Ölen, insbes. die Abtrennung aromatischer Anteile von aliphatischen durch Furfurol hat *E. Eichwald* schon 1925 ein amerikanisches Patent erhalten⁵⁴⁾. Auch Naphthene und schwefelhaltige Anteile sollen entfernt werden.

Als selektive Lösungsmittel zum Reinigen von Ölen und Wachsen, besonders zur Anreicherung von Fischlebertran an Vitamin A und D, können Furanderivate, wie Furfurol, Tetrahydrofurfurol usw., dienen⁵⁵⁾, ebenso zur Reinigung von Anthracen und Anthrachinon⁵⁶⁾. Interessant ist das Trennungsvermögen bei einfachen, niederen Kohlenwasserstoffen. So wird bei 0° aus einem Gemisch von Butylen und Butadien nur das letztere absorbiert⁵⁷⁾.

c) Als Treibstoffzusatz.

In steigendem Maße wird Furfurol von einigen großen amerikanischen Konzernen (Texas Co., Gulf Co., Standard Oil Co. of California) den Motortreibstoffen zugesetzt, u. zw. in Mengen von ungefähr 0,1%, teils allein, teils neben anderen Antiklopftmitteln. Es werden Octanzahlen von 99 erreicht, außerdem soll eine vollkommenere Verbrennung stattfinden, eine Verrußung der Kerzen vermieden und ein elastischerer Gang des Motors erzielt werden.

Für Dieseleöl wird ein Gemisch von Furfurol mit oberhalb 150° siedenden Brennstoffen genommen, u. U. auch noch mit Zusatz niedriger siedender. Die Gemische sind sehr beständig, entmischen sich erst unterhalb 0°; die Viscosität der schweren Öle wird stark herabgesetzt, und das Furfurol, das praktisch in Mengen von 5—25% zugesetzt wird, wirkt auch als Antiklopftmittel⁵⁸⁾.

d) Für Kunstarze.

Eine Verwendungsmöglichkeit für größere Mengen Furfurol ist auch auf dem Gebiet der Kunstarze gegeben. Während in früheren Jahren^{20, 59)} zahlreiche Verfahren angegeben wurden, um Kondensationsprodukte aus Furfurol und Phenolen oder Aminen herzustellen, ist die Entwicklung hier in letzter Zeit etwas ruhiger geworden, z. T. wohl infolge der stürmischen Fortschritte bei anderen Kunstarzprodukten. Dieses Gebiet ist aber vielleicht noch ausbaufähig.

In mancher Beziehung liegen die Verhältnisse für Furfurolharze zweifellos günstig. Furfurol ist ein außerordentlich billiges Rohmaterial. Dieser Vorteil wird noch dadurch gesteigert, daß infolge des höheren Molekulargewichts des Furfurols die Ausbeute an fertigem Kondensationsprodukt größer

⁵¹⁾ Brit. Pat. 253 082 [1926], 275 862 [1927]; *H. E. Kaiser* u. *R. S. Hancock*, Amer. Pat. 1 715 084, 1 715 085, 1 715 088 [1929].

⁵²⁾ *R. E. Manley*, *B. Y. McCarty* u. *H. H. Gross*, Oil Gas J. **32**, Nr. 23, 78 [1934]; *G. R. Bryant*, *R. E. Manley* u. *B. Y. McCarty*, ebenda **33**, Nr. 52, 50 [1935], und z. B. *Texas Co.*, Amer. Pat. 2 132 359, 2 121 323 [1938]; *Gulf Res. u. Devl. Co.*, Amer. Pat. 2 141 085 [1939]. Anzahl ähnlicher Patente der *Texas Co.* u. *Standard Oil*.

⁵³⁾ *Texas Co.*, Amer. Pat. 2 000 707 [1935]. ⁵⁴⁾ Amer. Pat. 1 550 523.

⁵⁵⁾ *Kodak-Paté*, Franz. Pat. 809 527 [1937].

⁵⁶⁾ *Selden Comp.*, Brit. Pat. 304 179 [1928]; Amer. Pat. 1 845 281 [1934].

⁵⁷⁾ *I. G. Farbenindustrie A.-G.*, Brit. Pat. 319 025 [1929]; Amer. Pat. 1 882 978 [1932].

⁵⁸⁾ *A. H. Fleming*, Brit. Pat. 461 671; Schw. Pat. 187 127 [1937].

⁵⁹⁾ Zusammenfassung aus neuer Zeit: *L. Light*, Brit. Plast. mould. Prod. Trader **11**, 314 [1939]; *F. N. Peters jun.*, Mod. Plastics **13**, 38, 56 [1936].

ist, als bei den niedrigmolekularen Aldehyden, da bei der Kondensation relativ weniger Wasser abgespalten wird. Furfurolharze können billiger hergestellt werden als Formaldehydharze. Durch den hohen Siedepunkt des Furfurols, der über der Kondensationstemperatur liegt, sind Verluste leicht zu vermeiden, die Reaktionswärme ist bequem abzuführen, und man erhält leichter rüß- und blasenfreies Material. Das Furfurol ist ein Lösungsmittel für Phenole und für die primären Kondensationsprodukte, so daß die Reaktion in homogener Lösung verläuft. Die Harze sind gut härtbar, nicht verformend, brauchen nur geringe Nachbearbeitung und sind, wenn sie ganz rein (in Glasgefäßen) hergestellt werden, sehr wasserfest. Auch handelsübliche Produkte nehmen in 100 h nur 0,18% Wasser auf. Die Ölausnahme ist ebenfalls sehr gering, und die Hitze-, Säure- und Laugenbeständigkeit sowie die elektrischen und mechanischen Eigenschaften sind sehr günstig⁶⁰.

Diesen Vorteilen stehen aber auch Nachteile gegenüber. So benötigen sie i. allg. längere Reaktionszeiten als Formaldehyd. Vor allem aber sind sie nur ganz dunkel herzustellen, was ihrer Verbreitung am meisten hinderlich war. Immerhin haben sie in Amerika auf einem bestimmten Gebiet praktisch eine Monopolstellung, nämlich zum Einketten der Glühlampen in die Fassungen.

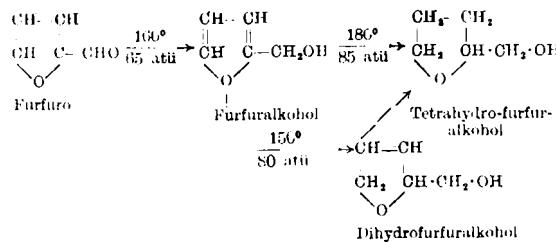
Die Kondensation wird wie bei den Formaldehydharzen durchgeführt, auch die Katalysatoren — saure und basische — sind die gleichen; es werden auch die gleichen Kondensationsstufen — Novolake, Resole, Resite — erhalten. Auf einige Patente der letzten Jahre sei verwiesen⁶¹), auch ohne Druck kann gehärtet werden⁶²). Mehrmals wird auch vorgeschlagen, Furfurol neben Formaldehyd anzuwenden⁶³). Als Kondensationspartner werden auch andere Stoffe wie Phenole oder Amine vorgeschlagen, so Lignin⁶⁴) oder Harnstoff und Thioharnstoff⁶⁵), andererseits auch Gemische von Furfurolharzen (aus Furfurol oder Hydrierungsprodukten) mit Vinylharzen⁶⁶ oder Celluloseacetat⁶⁷). Aus Furfurol, Furfuralkohol und Tetrahydrofurfuralkohol mit Salzsäure erhält G. Roberti⁶⁸) harzartige, elastische, kautschukartige Produkte.

Die bisher erwähnten Verwendungsweisen beziehen sich fast ausschließlich auf das Furfurol selbst. Nun ist dieses aber auch Ausgangsmaterial für eine Reihe leicht zugänglicher Derivate.

V. Hydrierungsprodukte aus Furfurol.

Besonders eingehend ist die Hydrierung bearbeitet. Die Produkte, die dabei erhalten werden können, sind Furfuralkohol und Tetrahydrofurfuralkohol, bzw., wenn auch der Furfuranring geöffnet wird, 1,5-Pentamethylen-glykol, Pentandiol-(1,2) und 1- und 2-Pentanol.

Die Reaktionsfolge bei der Hydrierung unter hohem Druck und reduziertem Nickel als Katalysator wurde von S. Komatsu und M. Masumoto⁶⁹) untersucht. Es ist danach folgender Verlauf anzunehmen:



Der Tetrahydrofurfuralkohol kann dann weiter zu den Pentandienen bzw. zu Amylalkoholen reduziert werden. Zum Teil tritt auch noch Reduktion zu Methyltetrahydrofuran, Tetrahydrofuran und Butylalkohol auf. Über die Reduktionsgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen mit Platinoxyd als Katalysator arbeiteten J. St. Pierce u. Ch. Parks⁷⁰). Wird der Katalysator nicht aktiviert, bildet sich schnell und

⁶⁰) Eigenschaften von Durit-Harzen: Anonymus, Chem. u. Met. Eng. Data Sheets, Supplement 1929; E. Novotny, Mod. Plastics 17, 55 [1939].

⁶¹) Rakelite Corp., D. R. P. 508 814 [1930]; Amer. Pat. 1 720 192, 1 728 378; J. St. Stokes, Amer. Pat. 1 737 121 [1929]; C. Ellis, Amer. Pat. 1 771 033 [1930]; mit Aminen: La Fibre Diamond, Franz. Pat. 35 202 [1930].

⁶²) Quaker Oats Co., Amer. Pat. 1 736 047 [1930].

⁶³) J. St. Stokes, Amer. Pat. 1 771 508 [1930]; Economy Fuse and Mfg. Co., Amer. Pat. 1 726 650, 1 726 671 [1930].

⁶⁴) M. Phillips, Amer. Pat. 1 750 908 [1930]; E. C. Sherrard u. E. Beglinger, Amer. Pat. 1 932 255 [1933].

⁶⁵) H. Kappeler, Schw. Pat. 133 387, 133 707 bis 133 718 [1930].

⁶⁶) E. I. du Pont de Nemours u. Co. u. W. E. Lawson, Brit. Pat. 294 911 [1930].

⁶⁷) J. K. Delano, Amer. Pat. 2 118 838 [1938].

⁶⁸) Bull. chem. Soc. Japan 5, 241 [1930] (Chem. Ztbl. 1930 II, 2865); vgl. dazu auch: Adams u. Kauffman, J. Amer. chem. Soc. 45, 3029 [1923].

⁶⁹) Ebenda 51, 3384 [1930].

quantitativ Furylalkohol, bei Aktivierung entstehen mehrere Produkte.

Bei den technisch durchgeföhrten Hydrierungen werden als Hauptprodukte meist Furfuralkohol und Tetrahydrofurfuralkohol angegeben. Durch Wahl des Katalysators und der Bedingungen hat man es aber in der Hand, welches Produkt man erhalten will. Als Katalysatoren werden Nickel⁷¹), Zink, Kupfer, Silber⁷²), Mangan und andere verwendet, mit und ohne Träger, besonders aber Kupferchromit. So hydriert die Schering-Kahlbaum A.-G.^{73a}) mit auf Trägern niedergeschlagenem Nickel bei 100—200° und 40 atm. Bei 100—150° werden aus 200 g Furfurol 190 g Tetrahydrofurfurol und 10 g Glykogemisch erhalten, bei 200—220° hingegen 195 g Pentandiole und Amylalkohol. Mit Ni auf ZnO bei 70—140 atm und 130—160° werden in 2—3 h 70% Furfuralkohol erhalten, mit Ni oder Kupferchromit und Wasser bei 140 atm und 100—140° mehr als 60% Tetrahydrofurfuralkohol⁷¹).

Bei Reduktion von Alkoholen, die den Furankern enthalten, mit Raney-Nickel werden nur die Doppelbindungen des Furankerns hydriert⁷³). Über die hydrierende Spaltung von Furfurol und Tetrahydrofurfuralkohol mit Kupferchromitkatalysator zu Pentanolen und Pentadiolen arbeiteten R. Conner u. H. Adkins⁷⁴), über die Hochdruckhydrierung von Furfurol in flüssiger Phase ebenfalls mit Kupferchromit G. Calingaert u. G. Edgar⁷⁵), wobei Furfuralkohol erhalten wird. Einige weitere Patente, die mit Kupferchromit arbeiten, seien nur kurz erwähnt, so von E. I. du Pont de Nemours⁷⁶), von Röhm & Haas⁷⁷) und Quaker Oats⁷⁸), die es mit Erdalkalioxyden anwenden. Es wird Furfuralkohol erhalten.

Einen Mischkatalysator aus Ni-Cu-Mn verwenden die Deutschen Hydrierwerke⁷⁹), die Furfuoldämpfe bei 165—175° und 200 atm zu 88% in Tetrahydrofurfuralkohol, zu 4% in Amylalkohol und 8% in Pentandiole überführen. Eine Reihe von Mischkatalysatoren führt auch noch E. I. du Pont de Nemours⁸⁰) an.

Bei energetischer Reduktion mit Molybdänsulfid als Katalysator kommt man zu Paraffinen neben Alkoholen⁸¹). Furfuralkohol erhält man neben Brenzschleimsäure auch durch die Reaktion von Cannizzaro. Da etliche Ester dieser Säure von Interesse sind, werden die Bedingungen dieser Reaktion ebenfalls mehrfach untersucht⁸²). Man muß bei einer Temperatur unter 20° arbeiten und erhält Ausbeuten von 25—30%. Läßt man die Reaktion in Gegenwart von Formaldehyd, der dabei zu Ameisensäure wird, verlaufen, so soll man gute Ausbeuten an Furfuralkohol erhalten⁸³).

VI. Oxydation von Furfurol.

Bei der Oxydation von Furfurol werden je nach den Bedingungen Brenzschleimsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure erhalten. Brenzschleimsäure wird außer bei der Reaktion nach Cannizzaro auch bei Oxydation mit Luft in alkalischer Lösung bei Gegenwart von Silber erhalten⁸⁴). Bei der katalytischen Oxydation des Furfurols zu Maleinsäure werden vor allem Vanadinerbindungen als Katalysatoren verwendet, so Vanadinpentoxyd allein mit und ohne Träger⁸⁵), Zinkvanadat auf Aluminiumkatalysator^{85a}), Vanadinpentoxyd und ein Alkali-, Erdalkali- oder Erdmetalloxyd^{85b}) oder auch Wismutvanadat bzw. ein Gemisch von Molybdänoxyd (10%) und Vanadinoxyd (90%). Das Furfurol oder auch Hydrierungsprodukte^{85c}) des Furfurols werden i. allg. mit Luft oder Sauerstoff vernebelt und bei 300—400° über den Katalysator geleitet. Die Ausbeuten werden mit 25—35%, bei Verwendung von Brenzschleimsäure bis zu 60% der Theorie angegeben. Mit einem sehr großen Luftüberschluß⁸⁶ (20—100fach) sollen bis zu 90% erhalten werden.

⁷¹) a) D. R. P. 555 405 [1932]; b) F. Brown, H. Gilman u. R. L. van Peursem, Iowa State Coll. J. Sci. 6, 133 [1932]; c) Quaker Oats Co., Amer. Pat. 1 906 873 [1932], 2 082 025 [1937]; d) H. Th. Böhme A.-G., Brit. Pat. 388 703 [1933]; e) G. Roberti, Ann. Chim. applicata 25, 530 [1936]; f) E. I. du Pont de Nemours u. Co., Amer. Pat. 1 794 453 [1931], 2 077 409, 2 077 422 [1937].

⁷²) E. I. du Pont de Nemours u. Co., Brit. Pat. 392 134 [1933].

⁷³) R. Paul, Bull. Soc. chim. France [5] 4, 846 [1937].

⁷⁴) J. Amer. chem. Soc. 54, 4078 [1932]. ⁷⁵) Ind. Engng. Chem. 28, 878 [1934].

⁷⁶) Amer. Pat. 2 137 407 [1930]; Canadian Ind., Ltd., Can. Pat. 332 643 [1936], 357 280 [1937].

⁷⁷) Brit. Pat. 410 148 [1934]. ⁷⁸) Amer. Pat. 2 094 975 [1938].

⁷⁹) Franz. Pat. 829 113 [1938]. ⁸⁰) Amer. Pat. 2 077 421 [1937].

⁸¹) N. A. Orlow, C. R. Acad. Sci. URSS [russ.] 1934, IV, 286; Chem. Ztbl. 1934 I, 1205, II, 1540.

⁸²) H. Gilman u. W. M. Selby, Iowa State Coll. J. Sci. 5, 15 [1930]; Ch. D. Hurd, I. W. Garrett u. E. N. Osborne, J. Amer. chem. Soc. 55, 1082 [1933].

⁸³) W. M. Rodionow u. A. M. Fedorowa, Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. [russ.] 7, 997 [1937] (Chem. Ztbl. 1937 II, 3446). ⁸⁴) Quaker Oats Co., Amer. Pat. 2 041 184.

⁸⁵) a) C. H. Boehringer Sohn (F. Zumstein), D. R. P. 478 726 [1929]; b) Selden Co., Franz. Pat. 689 610; c) N. A. Milas u. W. L. Walsh, J. Amer. chem. Soc. 57, 1389 [1935]; d) Research Corp., New York, Amer. Pat. 2 118 567.

⁸⁶) C. H. Boehringer Sohn, Brit. Pat. 297 607 [1928].

Nach Untersuchungen von *Ch. Dufraisse* u. *D. Nakae*⁸⁷⁾ wirken Kobalt und einige Verbindungen des Eisens verzögernd auf die Oxydation.

Im Gegensatz hierzu wird Furfurol durch Chlorate, besonders in Gegenwart von Vanadin-Eisen oder Vanadin-Aluminium-Katalysatoren nicht zu Maleinsäure, sondern zu Fumarsäure oxydiert⁸⁸⁾. Nach *N. A. Milas*⁸⁹⁾ erhält man eine Ausbeute von 50—58%, nach *A. H. Bulygina*⁹⁰⁾ von 74%.

Bei Behandlung von Furfurol in einer salzauren Lösung mit Chlor erhält man 30% Dichlormaleinsäure⁹¹⁾. Will man unter Vermeidung der Oxydation eine Chlorierung erreichen, muß man vom Furfuoldiacetat ausgehen⁹²⁾.

Die Oxydation von Furanverbindungen mit Seitenketten (auch Furfurol) mit Kaliumferricyanid führt, ohne daß der Furankern angegriffen wird, glatt zu den Carbonsäuren⁹³⁾.

Als Ausgangsstoff für Polyoxyverbindungen kann Furfurol dienen, wenn man es in Gegenwart von Alkoholen hydriert. Man erhält zum Teil Pentantriole⁹⁴⁾. Auch Überführung in Pyrrole (katalytische Behandlung mit Ammoniak oder primären Aminen über Aluminiumoxyd bei 450°⁹⁵⁾ oder Pyridinderivate⁹⁶⁾ ist möglich.

VII. Verwendung von Hydrierungs- und Oxydationsprodukten und einigen anderen Derivaten des Furfurols.

Die Verwendung der hydrierten Furfuolderivate ist vor allem auf dem Gebiet der Lösungsmittel gegeben. Sie sind wasserhell und in Wasser löslich. Ihre Lösungseigenschaften sowie einerseits die einer Anzahl von Estern des Furfuralkohols und seiner Hydrierungsprodukte, andererseits von Estern der Brenzschleimsäure mit verschiedenen Alkoholen wurden von *I. P. Trickey*⁹⁷⁾ besonders für Nitrocellulose untersucht, die Lösungseigenschaften von Dicarbonsäure-estern des Tetrahydrofurfuralkohols, die mit einem Siedepunkt von ungefähr 300° als Weichmacher für Celluloseester geeignet sind, von *I. N. Börglin*⁹⁸⁾. Derselbe Autor stellt auch Terpenester der Brenzschleimsäure sowie Hydrierungsprodukte davon her⁹⁹⁾. Manche dieser Ester sind für die Riechstoff-industrie recht interessant, wenn es sich dabei auch mengenmäßig nicht um einen Großabsatz handelt. Neben einer Reihe früherer Arbeiten über Geruchseigenschaften von Furan-derivaten¹⁰⁰⁾ hat insbes. *H. Faber* in letzter Zeit¹⁰¹⁾ ausführlich darüber berichtet. Außer den erwähnten Estern sind besonders für Geruchszwecke auch die Ester der Furfuracrylsäure und Furfurpropionsäure, die durch Hydrierung der ersteren erhalten wird, wichtig. Interessant ist, daß schwefelhaltige Abkömmlinge des Furans, so insbes. des Furfuryl-mercaptans, die wichtigsten Aromastoffe des Kaffees zu sein scheinen. Die Herstellung dieser Stoffe und ihre Verwendung für die Kaffeersatzmittel ist auch patentiert worden¹⁰²⁾. Für die Genußmittelindustrie kommt vielleicht auch die große Süßkraft einiger Furanabkömmlinge in Frage. So ist das syn-5-Benzyl-2-furfuraldoxim 690mal, die anti-Form 100mal so süß wie Zucker¹⁰³⁾.

VIII. Verschiedene Anwendungen von Furfurol.

Vielfach wurde versucht, Furfurol oder Abkömmlinge davon als Schädlings- und Unkrautvertilgungsmittel zu verwenden, besonders als Additionsverbindung mit Aminen oder Salzen¹⁰⁴⁾. Außer für Insektenvertilgung¹⁰⁵⁾ wird es für die Nagetierbekämpfung¹⁰⁶⁾, besonders auch in Form des Furfuramids empfohlen, 10—15%ige Furfurol-Petroleum-Gemische vernichten zu 70% Löwenzahn und zu 100% Wegerich auf stark besetzten Böden¹⁰⁷⁾. Interessant ist die Verwendung von

Furfurolkondensationsprodukten mit Aminen oder Ketonen zur Fixierung wasserlöslicher Insecticide auf Pflanzen¹⁰⁸⁾. Man mischt diese Produkte zu 5—25% dem Insecticid bei, entweder durch Vermengen oder gemeinsames Lösen und Verdampfen des Lösungsmittels. Werden diese Kondensationsprodukte, besonders wenn man etwas Katalysator ($\text{CuCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{Cl}$) zugesetzt hat, 1—4 h dem Licht ausgesetzt, verharzen sie und werden klebend. Es bleiben dann auch bei Regen viel größere Mengen des Insecticids auf den Pflanzen.

Kondensationsprodukte mit Sulfosäuren aromatischer Verbindungen oder mit Phenolen, u. U. auch nachträglich sulfoniert, werden für Gerbzwecke und als Dispergier- und Netzmittel und zur Steigerung der Farbstoff-affinität von Faserstoffen verwendet¹⁰⁹⁾.

Als Farbstoffkomponente wurde Furfurol mehrfach versucht, auch aus neuerer Zeit liegen hier Verfahren vor¹¹⁰⁾, doch scheint es sich in keinem Fall bewährt zu haben¹¹¹⁾. Die Verwendung von Furfurol und hydrierten Furfuolderivaten, insbes. solchen, die Stickstoff oder Schwefel enthalten (Hydrofurfuramid¹¹²⁾), Aminkondensationsprodukte¹¹³⁾, Dithiofurfur-säure¹¹⁴⁾ wurde sehr bald und in der Folge noch oft für Vulkanisationsbeschleuniger vorgeschlagen, ohne daß der Verbrauch hier zu besonderer Bedeutung gelangt ist¹¹⁵⁾.

Dasselbe gilt von den Versuchen, es für die Herstellung von pharmazeutischen Präparaten heranzuziehen (Furyl-analoga des Atophans¹¹⁶⁾). Über physiologische Wirkungen von Furfurol und seinen Derivaten liegen Untersuchungen von *H. Gilman*¹¹⁷⁾ und Mitarb. vor. Danach üben Halogen- und Nitroderivate des Furfurols und hydrierter Furfuolderivate eine Reizwirkung auf die Schleimhäute aus, zum Teil wirken sie blasenziehend, die Chloralkylfurylsulfide aber schwächer als Senfgas. Etliche Derivate bewirken Anästhesie, bei Inhalation sind sie zu toxisch¹¹⁸⁾ und schädigen die Leber.

Über die baktericide Wirkung von Furanabkömmlingen, besonders Quecksilberverbindungen, und den Einfluß von Substitution arbeiten *N. M. Phatak* u. *C. D. Leake*¹¹⁹⁾. Sie sind vielfach stark keimtötend.

In vielen Fällen kann Furfurol statt Formaldehyd als Konservierungsmittel oder Desinfektionsmittel verwendet werden und ist oft in seiner Anwendung bequemer. Die fungicide Eigenschaft des Furfurols, die stärker als beim Formaldehyd ist, soll zur Konservierung von Getreide, Holz usw. ausgenutzt werden.

Einige ganz verschiedene Verwendungsgebiete betreffende Patente seien nur kurz erwähnt, so die Anwendung als Bremsflüssigkeit¹²⁰⁾, als Gefrierschutzmittel¹²¹⁾ oder zur Bindung von Stickstoffbasen bei der Destillation von Alkohol¹²²⁾, wozu ein Zusatz von 2—2,5 g pro Kubikmeter Maische genügt, oder die Verwendung eines azeotropen Gemisches mit wässriger Essigsäure zur Konzentrierung der Säure¹²³⁾.

IX. Analytisches.

Die früher allgemein übliche Bestimmung von Pentosanen (bzw. Furfurol) nach *Tollens* durch Destillation mit verdünnten Säuren ist später mehrfach verbessert worden, u. zw. sowohl in bezug auf die Destillationsweise der Pentosane zur Überführung in Furfurol, als auch besonders in bezug auf die Bestimmung des Furfurols im Destillat. Besonders eingehende Untersuchungen hierüber stammen von *C. Kullgren* u. *H. Tyden*¹²⁴⁾. Diese wurden auch zur Grundlage für

⁸⁷⁾ C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. **194**, 880 [1932]; **191**, 1126 [1929].

⁸⁸⁾ W. I. Serdjukow u. D. K. Andreew, Russ. Pat. 38 145 [1935]; Regenerierung des Katalysators, Russ. Pat. 38 635.

⁸⁹⁾ ÖL- u. Fett-Ind. [Russ.], **10**, Nr. 4, 43 (Chem. Ztrbl. **1934** II, 4019).

⁹⁰⁾ L. S. Leder, Russ. Pat. **48** 297 [1937].

⁹¹⁾ H. Scheibler, J. Jeschke u. W. Beiser, J. prakt. Chem. **136**, 232 [1933].

⁹²⁾ E. V. Brown, Iowa State Coll. J. Sci. **11**, 227 [1938].

⁹³⁾ Quaker Oats Co., Amer. Pat. 2 097 498 [1938].

⁹⁴⁾ J. K. Jurjew, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 440, 1944 [1936].

⁹⁵⁾ W. Borsche, H. Leditschke u. K. Lange, ebenda **71**, 957 [1938].

⁹⁶⁾ Ind. Engng. Chem. **19**, 643 [1927].

⁹⁷⁾ Ebenda **28**, 35 [1936].

⁹⁸⁾ Ebenda **28**, 31 [1936].

⁹⁹⁾ H. Gilman u. G. F. Wright, Iowa State Coll. J. Sci. **3**, 109 [1929]; H. Wienhaus u. H. Leonhardt, Ber. Schimmel 1929, Jubiläums-Ausg. 223.

¹⁰⁰⁾ Seifensieder-Ztg. **66**, 534, 554, 574 [1939].

¹⁰¹⁾ Int. Nahrungs- u. Genußmittel-A.-G., Schwz. Pat. 128 720 [1928], 130 605 bis 130 608 [1929].

¹⁰²⁾ J. Amer. chem. Soc. **52**, 2010 [1930].

¹⁰³⁾ J. G. Farbenindustrie A.-G., D. R. P. 507 118 [1930]; Winthrop Chem. Co., Inc., Amer. Pat. 1 758 936 [1930].

¹⁰⁴⁾ Vgl. dazu A. P. Hewlett, Iowa State Coll. J. Sci. **6**, 439 [1933].

¹⁰⁵⁾ A. v. Wiczewsky, Brit. Pat. 388 007 [1933].

¹⁰⁶⁾ H. L. Buckardt, J. Amer. Soc. Agronom. **28**, 437 [1936].

¹⁰⁷⁾ Intern. Sugar and Alcohol Co., "Isaco", D. R. P. 650 085 [1937].

¹⁰⁸⁾ T. O. Wentworth, Amer. Pat. 2 123 348 [1938].

¹⁰⁹⁾ Ausführliches Referat in Cellulosechem. **11**, 15 [1930]; Schwalbe-Sieber: Die chemische Kontrolle in der Zellstoff- u. Papierindustrie, 3. Aufl., Jul. Springer, Berlin 1931, S. 95 ff.

die von der Faserstoff-Analysen-Kommission des Vereins der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure herausgegebene Einheitsmethode¹²⁶) genommen. Um vergleichbare Werte zu bekommen, muß unter den genau genormten Bedingungen mit 13-gew.%iger Salzsäure unter Zugabe von Kochsalz destilliert werden. Die Bestimmung des gebildeten Furfurols geschieht nicht durch Fällung mit Phloroglucin oder Barbitursäure, sondern titrimetrisch mit Bromid-Bromat-Lösung mit Ammoniummolybdat als Katalysator. Das Furfurol wird nicht, wie man bisher annahm, zu Brenzsleimsäure oxydiert, sondern unter Bildung einer zweiten Carbonylgruppe zu einem Ketodihydrofurfurol¹²⁸). Methylfurfurol und Oxymethylfurfurol müssen durch nochmalige Destillation zerstört werden, da sie das Ergebnis fälschen würden; die sonstigen organischen Stoffe, die noch beigemengt sein können, beeinflussen den Bromatverbrauch kaum. Für die bei nochmaliger Destillation geringe Menge ebenfalls zerstörten Furfurols soll nach S. Schmidt-Nielsen u. L. Hammer¹²⁷) ein Korrekturfaktor (+3,5%) angebracht werden.

Bei Bestimmung durch Fällung werden mit Phloroglucin Furfurol, Methylfurfurol und Oxymethylfurfurol ausgefällt. Das Methylfurfurol-phloroglucid (und damit die Methylpentosane) ist in Alkohol löslich und kann so extrahiert und bestimmt werden. Bei Gegenwart von Oxymethylfurfurol fällt man besser mit Barbitursäure nach Sieber, weil dieses erst bei hoher Konzentration gefällt wird¹²⁸). Sind alle 3 Furfurole vorhanden, so zerstört man das Oxymethylfurfurol durch nochmalige Destillation aus kochsalzgesättigter Salzsäure, bestimmt dann die Summe von Furfurol und Methylfurfurol nach der Barbitursäuremethode und aus einer Fällung mit Phloroglucin durch Extraktion mit Alkohol das Methylfurfurol¹²⁷).

Arbeiten und vergleichende Untersuchungen über diese Fällungsmethoden sind auch in den letzten Jahren durchgeführt worden¹²⁹), mit Thiobarbitursäure von W. G. Cambell u. L. Smith¹³⁰), R. Reeves u. I. Munro¹³¹) erhitzten zur Bestimmung von Pentosan die furfurolbildenden Substanzen mit Säuren in Gegenwart hochsiedender Lösungsmittel am Rückfluß, so daß das gebildete Furfurol von dem Lösungsmittel rasch extrahiert und der Zersetzung entzogen wird. Bei Xylose erhalten sie so eine 100%ige Umwandlung in Furfurol.

¹²⁵) Merkblatt 9 [1933].

¹²⁶) E. Hughes u. S. Acree, J. Res. nat. Bur. Standards 24, 175 [1940] (Chem. Ztbl. 1941 I, 40).

¹²⁷) S. Schmidt-Nielsen u. L. Hammer, Kong. norske Vidensk. Selsk. Forb. 5, 84 [1932] (Obem. Ztbl. 1933 I, 467).

¹²⁸) B. Peter, H. Thaler u. K. Täufel, Z. Unters. Lebensmittel 66, 143 [1933]; R. Lichner, Z. Spiritusind. 61, 342, 353, 358, 360, 366 [1938].

¹²⁹) F. Trost, Boll. Soc. adriat. Sci. natur. Trieste 31, 5 [1932] (Chem. Ztbl. 1934 II, 3800). Helge Aspelund u. F. W. Klingstedt, Suomen Paperi- ja Puutavaralehti [Finn. Pap. Timber J.] 1933, 682 (Chem. Ztbl. 1934 I, 314).

¹³⁰) Biochemie. J. 31, 335 [1937]. ¹³¹) Ind. Engng. Chem. 32, 551 [1940].

Derselbe Gedanke wurde, wie schon erwähnt, auch technisch auszuwerten versucht⁹).

Für die Fällung verwendet E. Simon¹³²) 2,4-Dinitrophenylhydrazin. Diese Methode wird von H. Reynolds u. Mitarb.¹³³) überprüft, sie soll rasch ausführbar sein und den anderen Methoden gleichwertige Ergebnisse liefern.

Etliche mikrochemische Reaktionen gibt M. Wagner¹³⁴ an, ebenso L. Rosenthaler¹³⁵). Darnach ist die Grenzkonzentration für die Fällung mit Barbitursäure 1:5000 bis 1:7500.

Eine große Anzahl von Nitro-, Dinitro- und Trinitrophenylhydrazenen und auch von Nitrophenylmethylhydrazenen wurde von J. J. Blanksma u. M. L. Wackers¹³⁶) hergestellt. Sie haben Schmelzpunkte von 200—250° und eignen sich zur Charakterisierung und Abscheidung. Über die quantitative Bestimmung mit p-Nitro-phenylhydrazin arbeitete L. Maaskant¹³⁷). Verschiedene andere substituierte Hydrazone (Bromphenylhydrazone, Naphthylhydrazone) sowie Semicarbazone (α - und β -Naphthylsemicarbazone, 3,5-Dinitrophenylsemicarbazone) stellte P. T. Sah¹³⁸) mit seinen Mitarbeitern her, das 5-(2',4'-Dimethyl-phenyl)-semioxamazon G. van Klee¹³⁹). Über Isomerie bei den Di- und Trinitrophenylhydrazenen, die wahrscheinlich eine cis-trans-Isomerie ist, berichten H. Bredereck u. E. Fritzsche¹⁴⁰). Mit o-Phenylen-diamin und Cu^{II}-acetat gehen Furfuolverbindungen in guter, teilweiser quantitativer Ausbeute in die entsprechenden Furylbenzimidazole über¹⁴¹). Da die quantitative Bestimmung des Furfurols sowie die Trennung von Methylfurfurol und Oxymethylfurfurol immer noch gewisse Schwierigkeiten bietet, ist es leicht möglich, daß die eine oder andere der erwähnten Reaktionen in gewissen Fällen mit Vorteil herangezogen werden kann.

Eingeg. 2. Mai 1941. [A. 29]

Einige Zusammenfassungen.

Ullmann: Enzyklopädie der techn. Chemie, 2. Aufl., Urban & Schwarzenberg, Berlin 1930, Bd. 5, S. 442.

F. N. Peters jun., The Furans, Ind. Engng. Chem. 28, 755 [1936]; Die technische Verwertung von Hafer in den Vereinigten Staaten, Chemiker-Ztg. 61, 357 [1937]; Industrial Uses of Furans, Ind. Engng. Chem. 31, 178 [1939]; Furfurol in plastischen Massen, Mod. Plastics 13, Nr. 11, 38, 56 [1936].

R. Heublum, Nitrocellulose 6, 41, 63, 83 [1935]; Metallwoche 1935, 61.

A. J. Hammer, J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 52, 608 [1934], Furfurol, ein industrielles Rohmaterial und Lösungsmittel. Hier besonders Lösungseigenschaften von Furfurol und Abkömlingen.

E. Belani, Chemiker-Ztg. 37, 325 [1939].

Anonymous, Techn.-Ind. schweiz. Chemiker-Ztg. 25, 272, 303 [1940].

¹³²) Biochem. Z. 247, 171 [1932]. ¹³³) Iowa State Coll. J. Sci. 7, 443 [1933].

¹³⁴) Pharmac. Weekbl. 69, 449 [1932] (Chem. Ztbl. 1932 II, 258).

¹³⁵) Mikrochem. 21, 215 [1937].

¹³⁶) Recueil Trav. chim. Pays-Bas 55, 655, 661 [1936].

¹³⁷) Ebenda 55, 1068 [1936]; weitere substituierte Hydrazone vgl. noch ebenda 56, 211, 413 [1937].

¹³⁸) Chem. Ztbl. 1935 I, 56, 57, 230; 1937 I, 1926, 2158.

¹³⁹) Recueil Trav. chim. Pays-Bas 55, 765 [1936].

¹⁴⁰) Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 802 [1937].

¹⁴¹) R. Weidenhagen, ebenda 69, 2263 [1936]; 70, 570 [1937].

Bildung und Bau von Phenoplasten*)

Von Prof. HANS VON EULER. Institut für organisch-chemische Forschung der Universität Stockholm

Obwohl Phenoplaste in der chemischen Technologie der Kunststoffe seit Jahrzehnten eine große Rolle spielen und in Tausenden von Untersuchungen und Patentschriften beschrieben sind, enthalten ihre Bildung und ihr Bau immer noch eine Reihe von wesentlichen ungelösten Problemen, und man kann annehmen, daß die Aufklärung der hauptsächlichen Reaktionswege und die Kenntnis der Struktur der Produkte zu praktisch wichtigen Folgerungen führen wird.

Phenoplaste bilden sich durch eine Serie von Reaktionen aus einfachen und substituierten Phenolen mit Formaldehyd, der manchmal durch andere Aldehyde ersetzt wird, u. zw. in zwei Gruppen von Vorgängen, von welchen man die erste als Kondensation, die zweite als Härtung zusammenfassen kann. Die Kondensation verläuft in wässriger Lösung oder in Suspension, die Härtung dagegen im kondensierten System, in einer Schmelze, bei 130—150° unter Druck. Bei saurer Kondensation entstehen aus Phenolen und Formaldehyd die in organischen Lösungsmitteln leicht löslichen und schmelzbaren Novolake, Mehrkernverbindungen vom Typus des Dioxy-diphenyl-methans, welche dann weiter mit Formaldehyd behandelt werden müssen. In alkalischer Lösung entstehen die Resole. Das Resolmolekül unterscheidet sich vom Novolakmolekül lediglich durch die ankondensierten Methyolgruppen. In beiden Fällen bilden sich aus Phenol und Formaldehyd primär Phenolalkohole. Man erhält dabei nur o-p-Phenolalkohole, in die m-Stellung tritt der Formaldehyd nicht ein.

*) Vorgetragen im Bezirksverein Groß-Berlin u. Mark des VDCh am 20. Mai 1941.

Zur Kinetik der Phenoplastenbildung.

Die erste Reaktion bzw. Reaktionsfolge der Phenoplastenbildung ist also der Eintritt der Methyolgruppe in den Benzolring. Die Durchführung dieses Vorgangs an verschiedenem Material und unter verschiedenen Bedingungen hat zu einer außerordentlich großen Zahl von Versuchen Anlaß gegeben, bei welchen man meist technisch-präparative Ziele verfolgt hat. Reaktionskinetische Messungen liegen bis jetzt nur in recht beschränktem Umfang vor, so daß wesentliche Fragen, welche den Mechanismus und zeitlichen Verlauf der einzelnen Reaktionsphasen betreffen, noch unbeantwortet geblieben sind.

Der Eintritt des Methyolrestes in das Phenolmolekül, welcher jedenfalls für die Gesamtgeschwindigkeit der Kondensation mitbestimmend ist, kann verfolgt werden durch Messung der jeweils vorhandenen freigebliebenen Formaldehydmenge als Dinitrophenylhydrazone, welches colorimetrisch bestimmt wird. Es handelt sich hier um ein homogenes System, welches sich allerdings nicht unwe sentlich von demjenigen unterscheidet, in welchem die technischen Kondensationen vorgenommen werden.

Sprung¹⁾ hat kürzlich die Reaktionsgeschwindigkeiten von Formaldehyd mit verschiedenen Phenolen und mit Saligenin in alkalischer Lösung vergleichend untersucht. Er bestimmte in der Reaktionsmischung die noch freien reaktiven Stellen der Benzolkerne durch Bromierung. Unter seinen Versuchsbedingungen werden Phenole in der o- und p-Stellung quanti-

¹⁾ J. Amer. chem. Soc. 63, 334 [1941].