

Neuere Entwicklungen in der Furan-Chemie

Von Dr. CARL-HEINZ SCHMIDT

Organisch-chemisches Institut der T. H. Aachen

Furan und zahlreiche seiner Derivate, darunter besonders Furfurol und Tetrahydrofuran, haben in den letzten Jahren auf den verschiedensten Gebieten der chemischen Technik laufend an Interesse gewonnen. Es wird daher eine Übersicht über die neuere Furan-Chemie mit Ausblicken auf die technische Bedeutung gegeben.

Einleitung

Seit der Entdeckung des Furfurols durch *Döbereiner* 1832 sind weit über 100 Jahre verflossen, bis das Furfurol zur großtechnischen Bedeutung gelangte. Diese Entwicklung wurde in den USA durch den 2. Weltkrieg beschleunigt. Es sind etwa 4000 bis 5000 Veröffentlichungen und etwa 3200 Patente bis jetzt über Furan-Verbindungen erschienen. Die *Quaker Oats* in USA als größter Furfurol-Produzent der Welt stellt diesen Aldehyd aus landwirtschaftlichen Abfallprodukten wie Haferschalen usw. und neuerdings besonders aus Maiskolben her, jedoch kann der Bedarf bei weitem nicht gedeckt werden. Ein großer Teil des Furfurols wird für die Herstellung von Kunstharzen und in der Petroleumindustrie als selektives Lösungsmittel zur Raffination verwandt. Ferner dient es u. a. als Fungicid in der Samenbehandlung, zur Holz- und Leimkonservierung, als Insektizid, als Herbizid (ein wäßriger Spray der Natriumbisulfid-Verbindung mit NaCl 1:1), als Repellent bei Moskitos und Schraubenwurmfiegen, als Einbalsamierungsflüssigkeit, zum Ausräuchern von Geflügelställen, als Farben- und Lackentfernungsmittel. In der Kautschukverarbeitung in USA werden bestimmte Derivate (Hydrofuramid = Vulkazol, Zinkdithiofuroat = Furac II, Blei-dithiofuroat = Furac III) als Vulkanisationsbeschleuniger und Furfurol-phenylhydrazon als Weichmacher für den amerikanischen GR-S-Butadien-Kautschuk angewandt. Furfurylalkohol ist ein ausgezeichnete Rußentferner für Benzinmotore. Furfurol und Furfurylalkohol werden den Treibstoffen der Düsenmotore als Antiklopfmittel zugesetzt. Auf pharmazeutischem Gebiet ist das baktericid wirkende „Furacin“ (5-Nitrofurfurol-semicarbazon)¹⁾ bekannt geworden. Als Antiseptikum wäre noch das „Furmethid“, ein quartäres Ammoniumsalz (Furfuryl-trimethyl-ammoniumjodid), zu erwähnen. Die größte Menge an Furfurol wird heute jedoch zur Herstellung von Zwischenprodukten gebraucht, so z. B. für die Gewinnung von Furan, Furfurylalkohol, Tetrahydro-furfurylalkohol, Dihydropyran und anderen.

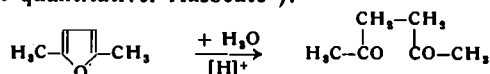
I. Chemisches Verhalten der Furan-Verbindungen

Der Furan-Ring ist polyfunktioneller Natur. Die chemischen Eigenschaften werden durch den Kern und die anhaftenden Gruppen bestimmt. Deshalb können die

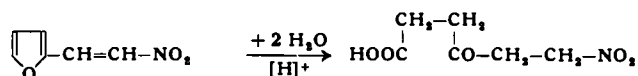
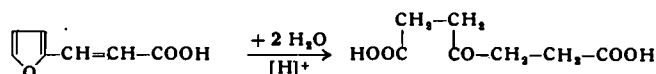
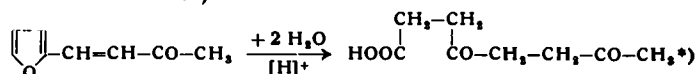
Furane ähnlich wie Äther, Diene und aromatische Verbindungen reagieren. Das Ausmaß, in welchem diese Reaktionsmöglichkeiten eintreten, wird von den Substituenten, den angreifenden Reagentien und dem Reaktionsmilieu bestimmt. Die Stabilität des Furan-Ringes ist geringer als die des Benzols, und die Reaktivität ist demzufolge größer; es sind daher mildere Reaktionsbedingungen angezeigt.

A. Äther-artige Natur des Furan-Ringes

Als cyclische Äther lassen sich die Furane leicht mittels Säuren unter Wasseraufnahme zu 1,4-Dicarbonyl-Verbindungen hydrolysieren. Im Falle des Dimethylfurans erhält man unter geeigneten Bedingungen Acetonylaceton in fast quantitativer Ausbeute²⁾:



Bei Verwendung von Furanen mit ungesättigter Seitenkette, z. B. Furfuralaceton, Furfurylacrylsäure oder Nitrovinylfuran entstehen unter Addition von 2 Mol Wasser Diketo-carbonsäuren, Keto-dicarbonylsäuren³⁾ bzw. Nitro-keto-carbonsäure⁴⁾:



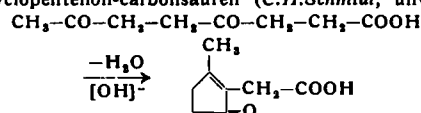
Falls eine endständige Aldehyd-Gruppe wie beim Furfurol vorhanden ist oder sich bei der hydrolytischen Spaltung bilden kann, so ist die entstehende Carbonyl-Verbindung meist nicht mehr faßbar, da sie durch Kondensationspolymerisation verharzt⁵⁾.

¹⁾ D. M. Young u. C. F. H. Allen, Org. Syntheses, XVI, 26 [1936].

²⁾ E. A. Kehler u. P. Igler, Ber. dtsh. chem. Ges. 32, 1176 [1899].

³⁾ Chr. Grundmann, Chem. Ber. 86, 939–943 [1953].

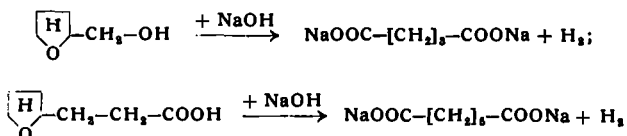
⁴⁾ Unter dem Einfluß von OH-Ionen findet bei γ -Dicarbonyl-Verbindungen Ringschluß statt und man gelangt so in die Reihe der Cyclopentenon-carbonsäuren (C. H. Schmidt, unveröffentl.):



⁵⁾ C. H. Schmidt, unveröffentl.

¹⁾ J. Amer. med. Assoc. 1946, 8, Juli, S. 8; USP. 2416233 [1947].
M. C. Dodd, J. Pharmacol. Therap. 86, 311 [1946].

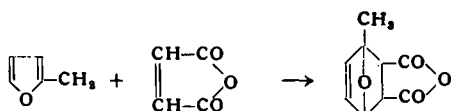
Die Aufspaltung des α -substituierten Tetrahydrofuran-Ringes in der Alkalischemelze ergibt Dicarbonsäuren, z.B.⁹⁾:



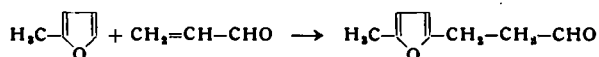
B. Dien-Natur des Furan-Ringes

Die Ähnlichkeit der Dien-Struktur des Furan-Ringes mit dem Butadien kommt in seiner Fähigkeit zur Dien-Synthese zum Ausdruck. Sie ist bei Furanen mit gesättigten Substituenten so allgemein⁷⁾, daß man sie zur Identifizierung benutzen kann.

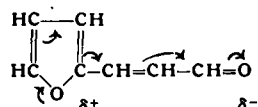
Das konjugierte Doppelbindungssystem addiert Olefin- und Acetylen-Verbindungen in 1,4-Stellung unter Bildung von bicyclischen Ringen mit Sauerstoff als Brückenglied, z. B.:



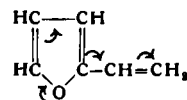
Bei den monocyclischen Furanen eignen sich allerdings nur die stärksten Philodien, wie Maleinsäureanhydrid und die Ester der Acetylendicarbonsäure zur Bildung der „Endoxoverbindungen“. Dieser Reaktionstyp läßt sich so erklären, daß die Dien-Synthese durch eine anionoidkationide Reaktion gestartet wird, bei der das Dien als Elektronendonator (nucleophile Aktivität) und das Philodien als Elektronen-Acceptor (elektrophile Aktivität) fungiert. Das Dien liefert also ein Elektronenpaar an die elektronenarme Olefinkomponente⁸⁾. Das Versagen der Addition von schwächeren Philodien wie Acrolein, Vinylketonen, Vinyläthern usw. läßt den Schluß zu, daß das cyclische konjugierte System des Furans weniger aktiv ist als im Butadien. In diesem Falle tritt bei der Reaktion zwischen α -Methylfuran und Acrolein, jedoch nur unter dem Einfluß von katalytisch wirkenden Säurespuren, eine „substituierende Addition“ ein⁹⁾:



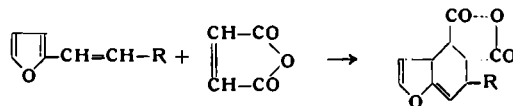
Furane mit negativierenden α -Ringsubstituenten, wie $-\text{CHO}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$ und auch mit OH geben kein normales Dien-Addukt¹⁰⁾. Ebenso addieren Furane, die ungesättigte polare α -Seitenketten tragen, wie Furyl-acrylsäure, Furylacrolein, Furfural-aceton oder Nitrovinylfuran, kein Maleinsäureanhydrid. Nach Hydrierung der Seitenkette gelingt jedoch eine glatte Addition zur entsprechenden Endoxoverbindung. Nach der elektronentheoretischen Interpretation von Herz¹¹⁾ inaktiviert die stark elektrophile Gruppe am β -C-Atom der ungesättigten Seitenkette dieses C-Atom und — mittels der Konjugation — den Ring:



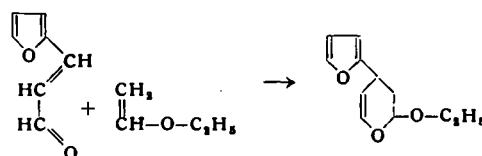
Im Vinylfuran andererseits, das keine endständige störende elektrophile Gruppe trägt, begünstigt die fortlaufende Konjugation den Angriff des Philodiens auf das β -C-Atom der Seitenkette:



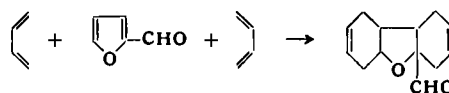
Maleinsäureanhydrid wird mit Leichtigkeit addiert. Von den zwei Dien-Systemen ist das die Seitenkette mit einschließende das aktivere; es bildet sich nicht die Brückenringverbindung, sondern man gelangt in die Reihe der Tetrahydro-cumaron-dicarbonsäuren¹²⁾:



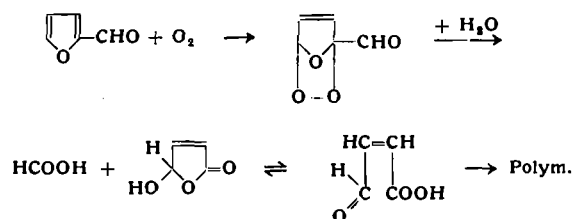
Ein weiteres Beispiel einer Dien-Synthese, bei der jedoch der Furan-Ring unbeteiligt bleibt, stellt die 1,4-Addition von Vinyläthern an β -(α -Furyl)-acrolein unter Bildung eines Dihydropyran-Derivates dar¹³⁾.



Furfurol geht selbst mit den stärksten Philodien keine Reaktion ein. Die geringere Aktivität des Furan-Ringes wird zweifellos durch die negative Aldehyd-Gruppe verursacht. Daraus könnte man schließen, daß Furfurol und andere negativ substituierte Furane eventuell mit geeigneten Dienen als Philodien reagieren würden. Tatsächlich scheint dies nach neueren Arbeiten der Fall zu sein bei der Reaktion von Furfurol mit Butadien¹⁴⁾. Es reagieren 2 Mole Butadien mit 1 Mol Furfurol:



Die Verbindung stellt wahrscheinlich ein 2,3,4,5-Bis-(Δ^2 -butylen)-tetrahydro-furfurol dar, da sie weder ein aktives H-Atom noch eine Enol-Ätherstruktur hat. Der Furan-Kern besitzt sogar gegenüber Sauerstoff einen gewissen Dien-Charakter; dies scheint auch beim Furfurol der Fall zu sein. Bei der Autoxydation des Furfurols sind Ameisensäure, β -Formyl-acrylsäure und daraus resultierende polymere Säuren die Hauptreaktionsprodukte:



Die einleuchtendste Erklärung für die Bildung der β -Formyl-acrylsäure ist die 1,4-Addition des Sauerstoffs an den Ring unter Peroxydbildung mit Ozonid-Struktur¹⁵⁾.

⁹⁾ J. Runge, R. Hueter u. H. D. Wulff, Chem. Ber. 87, 1430–1439 [1954].

⁷⁾ I. A. Norton, Chem. Rev. 31, 319 [1942].

⁸⁾ Hudson u. Robinson, J. Chem. Soc. [London] 63, 715 [1941].
Remick: Electronic Interpretations of org. Chemistry; John Wiley & Sons, New York, S. 131 [1943].

⁹⁾ K. Alder u. C. H. Schmidt, Ber. dtsch. Chem. Ges. 76, 183–205 [1943].

¹⁰⁾ M. G. van Campen u. J. R. Johnson, J. Chem. Soc. [London] 35, 430 [1933].

¹¹⁾ W. Herz, ebenda 68, 2732 [1946].

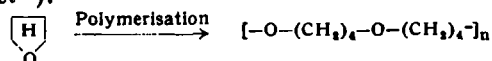
¹²⁾ R. Paul, Bull. Soc. Chim. France 10, 163 [1943]. C. H. Schmidt, Naturwiss. 40, 581–582 [1953].

¹³⁾ R. I. Longley u. W. S. Emerson, J. Amer. chem. Soc. 72, 3079–3080 [1950].

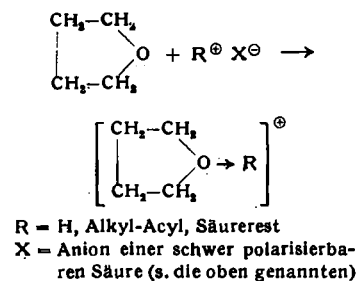
¹⁴⁾ I. C. Hillyer, S. Swadesh, M. L. Leslie u. A. P. Dunlop, unveröffentl. Ind. Engng. Chem. 40, 208–209, 2216–20 [1948].

¹⁵⁾ G. O. Schenck, Ber. dtsch. chem. Ges. 77 B, 661 [1944]. Zusammenfassung: Fiat-Berichte Bd. 11, 188–195.

sation und Mischpolymerisation des Tetrahydrofurans bearbeitet³¹⁾:



Entdeckt wurde die Tetrahydrofuran-Polymerisation 1939 von H. Meerwein³¹⁾. Sie wurde durch die IG.-Farbenind. A. G. Leverkusen weiter bearbeitet. Diese Reaktion stellt eine kationoide Ionenkettenpolymerisation dar, die folgendermaßen verläuft^{31a)}:



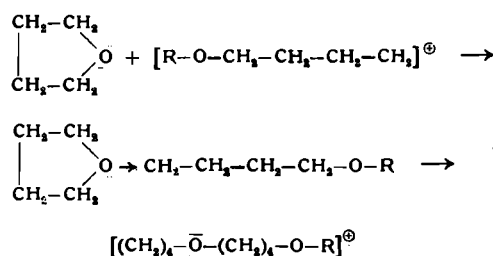
Die Reaktion beginnt mit der Bildung eines stabilen Oxonium-Ions mittels HFeCl_4 , HAICl_4 , HJO_3 , HClO_4 usw. Wichtig ist, daß Katalysatoren verwendet werden, deren Anionen sich nicht sofort mit den als Kationen fungierenden Oxonium-Ionen zu homöopolaren Verbindungen umsetzen, die eine Kettenverlängerung ausschließen, z. B. Salzsäure.

Das Oxonium-Ion, dessen Sauerstoff-Liganden locker gebunden sind, verhält sich wie ein Alkyl-Ion:

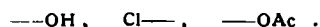


und vermag sich wiederum an das O-Atom einer Tetrahydrofuran-Molekel anzulagern wie das den Kettenstart einleitende Kation R^+ .

Durch die so eingeleitete Polymerisation gelangt man infolge fortwährender Addition weiterer Tetrahydrofuran-Molekeln zu einem Polyäther-oxoniumsalz:



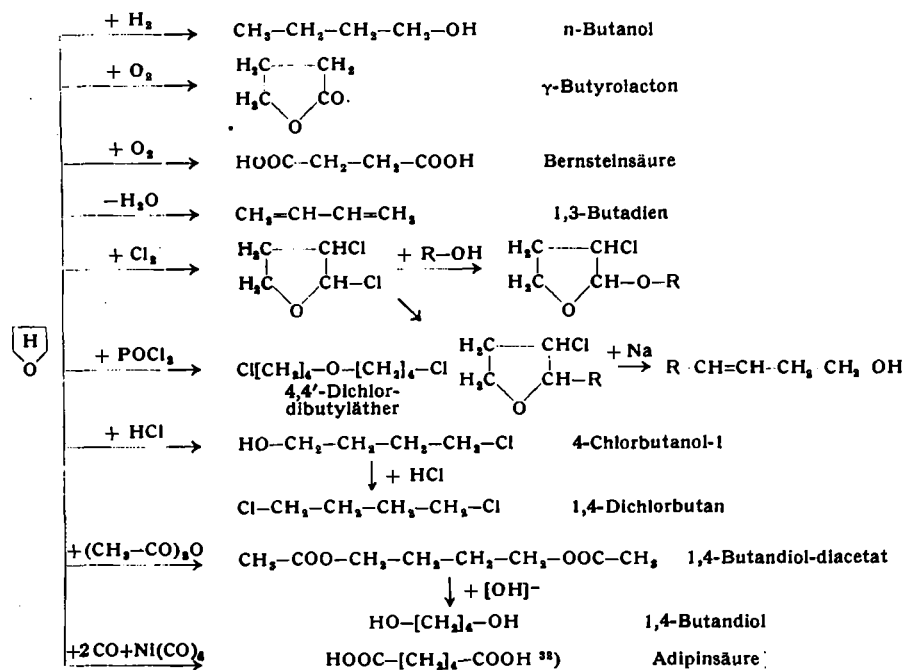
Der Kettenabbruch, bzw. die Beendigung der Polymerisation geschieht durch Behandlung mit Wasser, Salzsäure, Thionylchlorid, Eisenchlorid oder Carbonsäuren; als Endgruppen erscheinen z. B. dann



Es werden also verschiedene Gruppen in die Polyätherkette eingebaut.

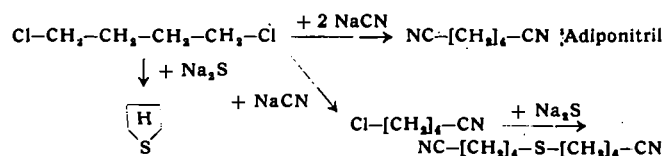
Diese Produkte stellen je nach Molekülgröße flüssige, viscose oder feste Produkte dar. Bei der Mischpolymerisation des Tetrahydrofurans werden Äthylen- oder

Propylenoxyd und Dicarbonsäuren oder Glykole zur Modifizierung der Polymeren verwandt. Die große Reaktionsfähigkeit des Tetrahydrofurans bringen einige der nachfolgenden Umwandlungen zum Ausdruck:



Die amerikanische Darstellungsweise des Butandiols ist das Gegenstück zur deutschen, die vom Acetylen und Formaldehyd über das Butindiol verläuft. Unter den vielen Ringöffnungsreaktionen besitzt die zum 1,4-Dichlorbutan führende großes Interesse, da diese Substanz das Vorprodukt des Adiponitrils ist, eines Zwischenproduktes für die Superpolyamid-Darstellung.

Aus dem durch Umsetzung von Dichlorbutan mit Natriumcyanid erhältlichen δ-Chlorvaleronitril läßt sich eine Reihe längerkettiger bifunktioneller Derivate herstellen, so z. B. mit Natriumsulfid das Bis-(4-cyanobutyl)-sulfid. Die hieraus, bzw. aus dem zum Sulfon oxydierten Körper erhältlichen Diamine und Säuren ähneln den Sebacinsäure-Derivaten.



Für synthetische Zwecke sind gerade die 1,4-Dichloride bzw. 1,4-Dibromide von Interesse, wegen ihrer beiden durch die 1,4-Stellung besonders reaktionsfähigen Gruppen: mit Na_2S gelangt man zum Tetrahydrothiophen, durch Kondensation mit Dinatrium-Derivaten, die eine aktive Methylene-Gruppe enthalten, z. B. β-Diketone, β-Ketoester oder Malonester usw., gelangt man zu zahlreichen Cyclopentan-Derivaten. Mit primären Aminen entstehen aus dem 1,4-Dihalogenbutan N-Alkylpyrrolidine.

3. Darstellung von 1,4-Glykolen und -Derivaten

Für die Herstellung der benötigten α-substituierten Furane gibt es zwei allgemeine Methoden. Die erste, wie aus dem Schema II ersichtlich, besteht in Grignard-Reaktionen des Furfurals, die zu den entspr. Furyl-alkyl-

³¹⁾ DBP. 741478 vom 21. 5. 1939; ausgeg. am 4. 11. 1952.

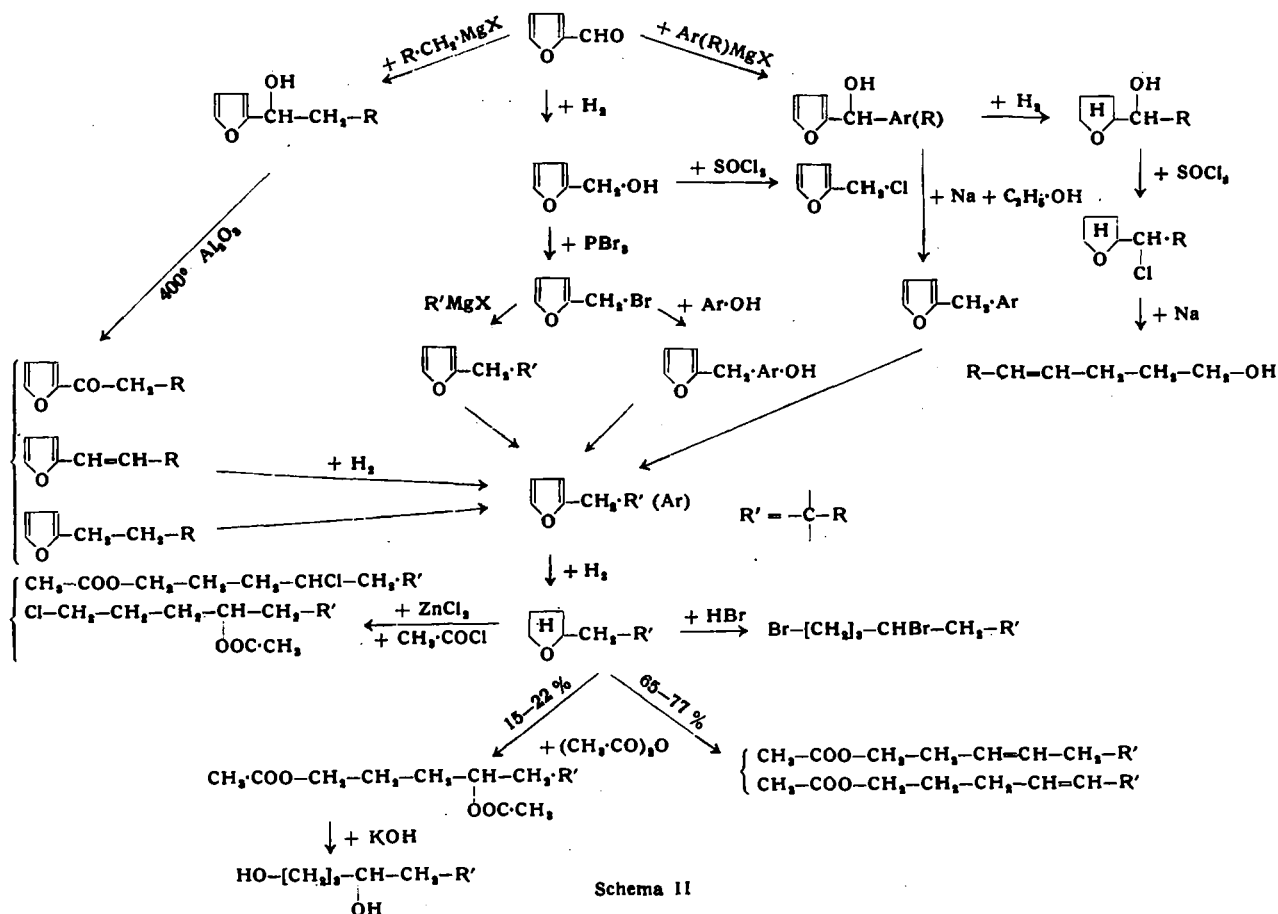
^{31a)} K. Hamann, diese Ztschr. 63, 236 [1951].

³²⁾ Org. Syntheses 25, 25 [1943].

carbinolen führen³⁵⁾. Die Carbinole werden anschließend dehydratisiert. Es bilden sich neben dem erwarteten Furyläthylen-Derivat noch größere Mengen des entspr. Furylketons und Alkyfurans in einem Redoxprozeß³⁶⁾. Die zweite Methode gebraucht als Zwischenprodukte die Furfurylhalogenide.

tels Acetanhydrid und etwas Zinkchlorid bei 150–200 °C erhältlich sind. Jedoch sind die Ausbeuten schlecht, da der Hauptteil der Tetrahydrofurane Acetate von primären 1,3- und 1,4-Äthylenalkoholen ergibt³⁵⁾.

Durch eine andere Methode, und zwar durch Erhitzen mit Zinkchlorid und Acetylchlorid bei 60–70 °C läßt sich



Aus dem zum Furfurylalkohol hydrierten Furfurol sind die Halogenide leicht erhältlich. Das Halogen, Chlor oder Brom, reagiert mit Grignard-Verbindungen unter Bildung der entsprechenden Furylmethan-Derivate.

Bei der Grignardierung des Furfurols mit Aryl-Mg-Halogenid bildet sich ein über Aluminiumoxyd nicht dehydratisierbares Carbinol, das sich jedoch leicht zum Arylfurylmethan reduzieren läßt³⁵⁾.

Die Umsetzung des Furfurylhalogenids mit Phenolaten ergibt etwa sechs mal mehr o-Furfurylphenol als Furfuryl-phenyläther³⁶⁾. Zur Darstellung der 1,4-Diole aus Furfurol ist nun die katalytische Hydrierung der oben auf verschiedene Weise dargestellten α -substituierten Furane zu den entspr. Tetrahydrofuranen notwendig³⁷⁾.

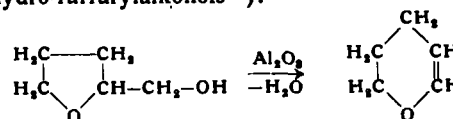
Diese 1,4-Epoxyde stellen durchdringend, fruchtartig riechende, leichtbewegliche Flüssigkeiten von großer Flüchtigkeit dar³⁸⁾.

Die Überführung der Tetrahydrofurane in die linearen 1,4-Dibrom-Derivate geschieht durch Erhitzen mit HBr-Eisessig³⁷⁾. Die 1,4-Glykole selbst muß man über ihre Diessigester durch Verseifung herstellen, die ihrerseits mit-

die Ringspaltung der Tetrahydrofurane sehr leicht und mit sehr guten Ausbeuten erzwingen. Die Mischung der isomeren 1,4- und 4,1-Chloracetate kann durch Erhitzen mit Kaliumacetat in die Diacetate verwandelt werden, Verseifung ergibt die Glykole. Wie schon beim Tetrahydrofuran erwähnt, lassen sich diese linearen 1,4-Verbindungen zu den mannigfaltigsten Synthesen verwenden.

4. Darstellung von 1,5-Diolen und -Derivaten

Nach dem Tetrahydrofuran ist das Dihydropyran das wichtigste Umwandlungsprodukt des Furfurols. Die Darstellung des als Ausgangsmaterial für die Synthese der 1,5-Diole und seiner Derivate dienenden Dihydropyrans gelingt durch Wasserabspaltung und Ringerweiterung des Tetrahydro-furfurylalkohols⁴⁰⁾:



Das Dihydropyran ist eine sehr reaktionsfähige Verbindung, die in vieler Hinsicht dem Tetrahydrofuran gleicht. Die aktive Doppelbindung ist zu mancherlei Additions- und Spaltungsreaktionen befähigt. Seiner Konstitution

³⁵⁾ Peters u. Fischer, J. Amer. chem. Soc. 52, 2079 [1930]. R. Paul, Bull. Soc. chim. France (5) 4, 846 [1937]; (5) 2, 2227 [1935].

³⁶⁾ R. Paul, ebenda (5) 74, 162 [1947].

³⁷⁾ R. Paul, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 202, 1444 [1936]; Bull. Soc. chim. France (5), 5, 1060 [1938].

³⁸⁾ R. Paul u. H. Normant, Bull. Soc. chim. France (5), 5, 1148 [1938].

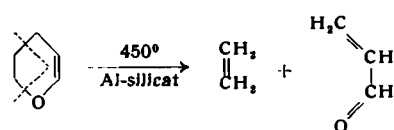
³⁹⁾ R. Paul, Bull. Soc. chim. France (5), 5, 1053 [1938].

⁴⁰⁾ R. Paul, ebenda (5), 6, 331 [1939].

⁴¹⁾ R. Paul, ebenda (5), 6, 1162 [1939].

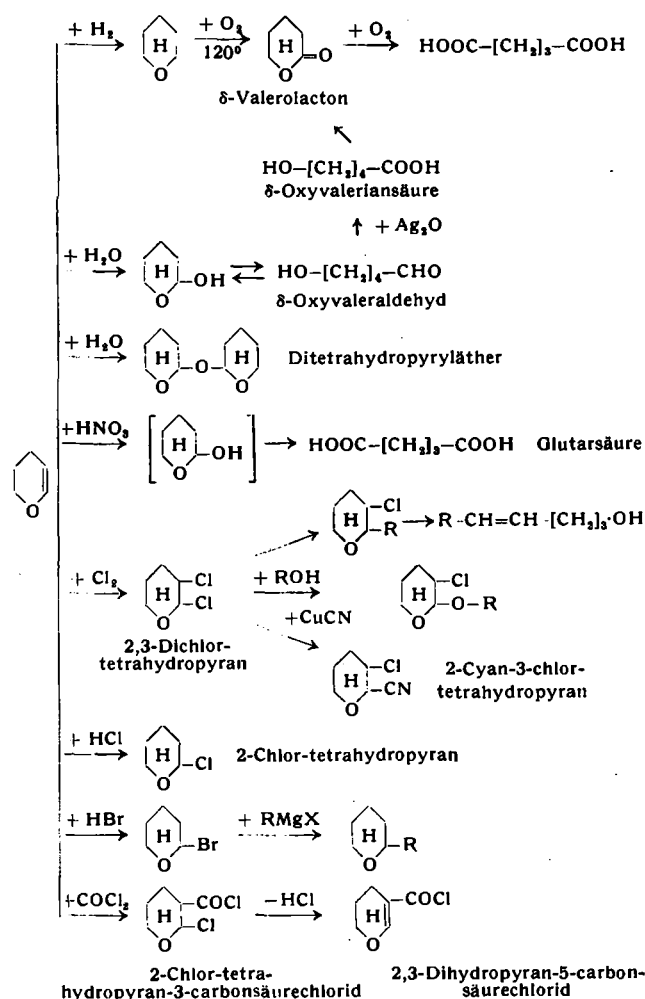
⁴²⁾ Org. Syntheses 23, 25 [1943]; R. Paul, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 196, 1409 [1933]; Bull. Soc. chim. France (4), 53, 1489 [1933]; I.G.-Farbenindustrie, Schwz. P. 233564 v. 15. 8. 1941; Kline u. Turkewich, J. Amer. chem. Soc. 67, 498 [1945].

nach ähnelt das Dihydropyran dem Cyclohexen und einem Vinyläther. Es erleidet wie jenes bei höherer Temperatur einen „Retrodien-Zerfall“, und zwar in Acrolein und Äthylen⁴¹⁾:



Die gleiche thermische Aufspaltung findet beim 3-Chlordihydropyran statt: es bilden sich Äthylen und 2-Chloracrolein⁴²⁾. Andererseits kann – infolge seiner sehr aktiven Doppelbindung – dieser cyclische Äther leicht zu viscosen bis harten Harzen polymerisiert werden.

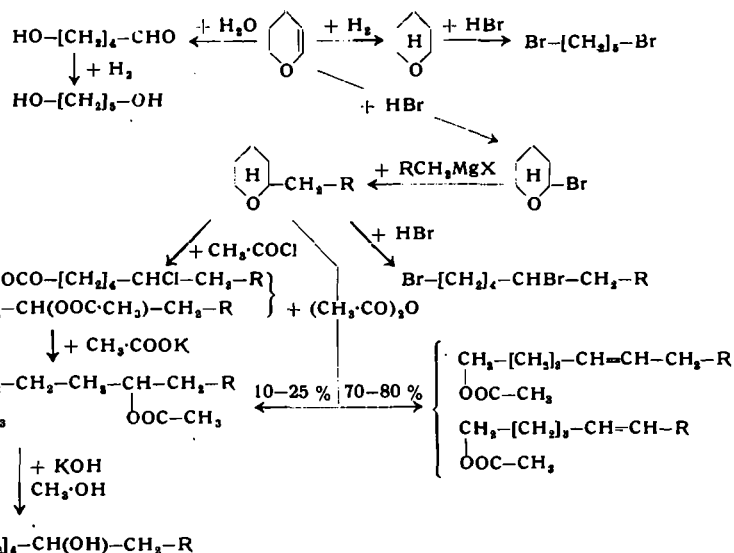
Die Übersicht III zeigt die wichtigsten Reaktionen des Dihydropyrans:



Schema III

Zu den 1,5-Diolen bzw. den entspr. linearen Derivaten gelangt man mittels der gleichen Reaktionen, wie sie bei den Tetrahydrofuranen zur Darstellung der 1,4-Verbindungen angewandt werden (Schema IV):

⁴¹⁾ Imp. Chem. Ind., Brit. P. 573507 vom 10. 8. 1943. Ch. L. Wilson u. Revertex, Brit. P. 569625 vom 20. 7. 1943.
⁴²⁾ Imp. Chem. Ind., F.P. 911802 vom 25. 6. 1945.



Schema IV

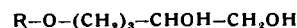
Mit primären Aminen führt ein Weg zu sechsgliedrigen Ringen der Piperidin-Reihe oder mit Dinatrium-Verbindungen von Substanzen mit aktiven Methylen-Gruppen in die Cyclohexan-Reihe.

5. Darstellung von 1,4,5-Triolen und Derivaten

Vom hydrierten Furfurylalkohol bzw. seinen homologen hydrierten Alkyl- oder Arylfuryl-carbinolen gelangt man mit Essigsäureanhydrid und etwas Zinkchlorid durch Erhitzen auf 180 bis 200 °C zu den entspr. 1,4,5-Triestern, die sich leicht zu den 1,4,5-Triolen verseifen lassen⁴³⁾; sie besitzen ähnliche Eigenschaften wie Glycerin. Bei dieser Reaktion bilden sich bemerkenswerterweise keine Äthylen-Verbindungen, wie bei den 1,4- oder 1,5-Epoxyden (s. o.) (Schema V s. S. 323).

Das 1,4,5-Pentantriol als erstes Glied der Reihe ähnelt dem Glycerin, ist praktisch ungiftig und könnte pharmazeutisch verwendet werden. Es läßt sich leicht mit Säuren wieder zum Tetrahydro-furfurylalkohol cyclisieren; Wasserabspaltung durch Erhitzen mit Oxalsäure ergibt Penten-(4)-ol-(1)⁴⁴⁾. Die beiden benachbarten OH-Gruppen lassen sich durch Kondensation mit Aceton nachweisen. Durch Oxydation mit Pb-Tetraacetat entsteht γ-Oxybutyraldehyd.

Durch direkte Alkylierung der OH-Gruppe des Pentantriols am C₁, die wesentlich reaktionsfähiger als die des C₅ ist, erhält man die Monoäther:



die ebenfalls mit Pb-Tetraacetat zu den Äthern des γ-Oxybutanals oxydierbar sind⁴⁵⁾.

Die Dihalogenhydrine lassen sich direkt mit HBr aus Tetrahydro-furfurylalkohol darstellen⁴⁶⁾.

Diese Verbindungen gehen beim Erhitzen, wegen der Unbeständigkeit der δ-Halogenalkohole, sofort in die Halogen-tetrahydro-furfurylalkohole über. Mit KOH in Äther resultieren jedoch die isomeren Epoxy-1,2-halogen-(5)-pentane.

⁴³⁾ R. Paul, Bull. Soc. chim. France (5), 8, 911 [1941]; Ann. Chimie (X) 18, 351 [1932].

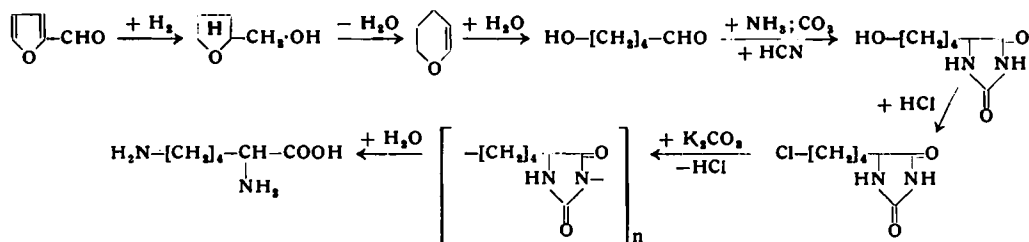
⁴⁴⁾ R. Paul u. H. Normant, Bull. Soc. Chim. France (5), 10, 484 [1943].

⁴⁵⁾ R. Paul, C. R. heb. Séances Acad. Sci. 275, 303 [1942].

⁴⁶⁾ R. Paul, Bull. Soc. chim. France (4), 53, 417 [1933]; Ch. Wilson, J. chem. Soc. [London] 1945, 48.

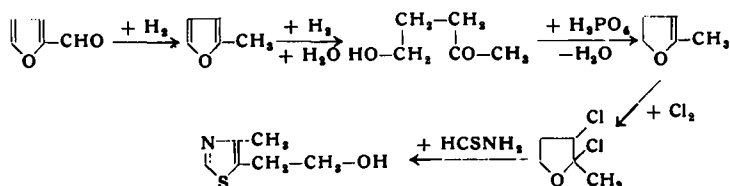


Lysin⁶⁵⁾:



Es dürften noch weitere Aminosäuren aus Furfural darstellbar sein.

Synthese des Thiazol-Fragments des Vitamins B₁:
(4-Methyl-5-(β-oxyäthyl)-thiazol)⁶⁶⁾.



III. Furanharze

Die Herstellung von Harzen der Furane baut sich auf fünf Grundreaktionen auf:

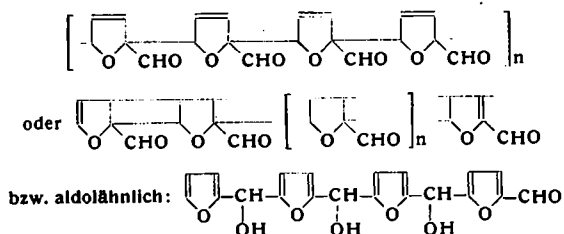
- 1.) Aldehydkondensationen (Phenol-furfurylharze)
- 2.) Bildung von Äther-Bindungen (Furfuryl-Dimethylolharnstoffharze)
- 3.) Methylen-Brückenbildung (Furfurylalkoholharze)
- 4.) Additionspolymerisation, hervorgerufen durch die Konjugation des Furan-Ringes (Endstadium bei der Furfurylalkoholverharzung)
- 5.) Chemische Umwandlungen zur Darstellung von Diaminen und Dicarbonsäuren für die Superpolyamidharze.

Aldehydkondensationen

Diese Reaktionen sind denen des Phenols mit Formaldehyd usw. völlig gleich. Im Anfangsstadium bilden sich, wenn ein Mol Phenol und weniger als ein Mol Furfural verwendet werden, das Dihydroxy-diphenylfurylmethan. Bei fortschreitender Reaktion verbinden sich mehrere Phenol-Gruppen zusammen und verharzen zu schmelzbaren Novolaktypen. Diese stellen lineare Polymere dar mit verhältnismäßig niederem Molgewicht. Hitzehärtende Produkte erhält man bei der Kondensation von mehr als einem Mol Furfural mit einem Mol Phenol.

Auf die umfangreiche Patentliteratur sei verwiesen⁶⁷⁾.

Für die Polymerisation des Furfurals wären folgende Reaktionstypen möglich⁶⁸⁾:



Die Furfurylharze sind jedoch von geringerer Bedeutung.

⁶⁵⁾ Gaudry, Canad. J. Res. B, 26, 387 [1948]. A. O. Rogers u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 71, 1837 [1949]. Ind. Engng. Chem. 45, 10, 18A [1953].

⁶⁶⁾ Th. E. Londergran, N. L. Hause u. W. R. Schmitz, J. Amer. chem. Soc. 75, 4456-4458 [1953].

⁶⁷⁾ Zusammenstellung in: „The Furans“ von A. P. Dunlop u. F. N. Peters; Reinhold Publishing Corp. New York [1953].

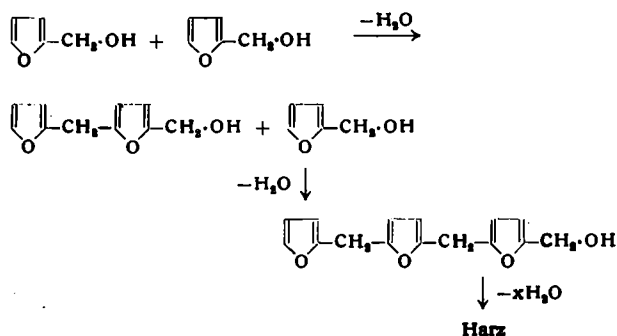
⁶⁸⁾ Brit. Plastics 16, 286-292 [1944]. I. Alexander, Colloid Chem. 6, 1048-1062 [1949] (New York, Reinhold).

Bildung von Äther-Bindungen

Mit aktiven OH-Gruppen reagiert Furfurylalkohol leicht unter Äther-Bildung, z. B. mit Dimethylolharnstoff. Man erhält unter bestimmten Bedingungen hellgelbe, hitzehärtende Harze (80-100 °C), die in der Holzverarbeitenden Industrie gebraucht werden, nur geringe Schrumpfung und Rißbildung aufweisen und eine erhöhte Wasserbeständigkeit gegenüber den Formaldehydharnstoffharzen besitzen. Die Verharzung des Furfurylalkohols kann mit verschiedenen polyfunktionellen Methylolkörpern, so mit Methylolmelaminen usw. ausgeführt werden. Die Auswertung dieser Harztypen steht noch in den Anfängen.

Methylenbrücken-Bildung

Furfurylalkohol reagiert bei Zusatz von Säuren außerordentlich heftig, ja explosiv. Es resultieren schwarze, feste, unlösliche Produkte. Durch geeignete Maßnahmen kann man jedoch die Reaktion so steuern, daß man Polymere fast jeder gewünschten Viscosität erhält. Die Hauptreaktion dieser Verharzung scheint die Methylenbrücken-Bildung zwischen den einzelnen Furan-Ringen unter Wasserabspaltung zu sein⁶⁹⁾:



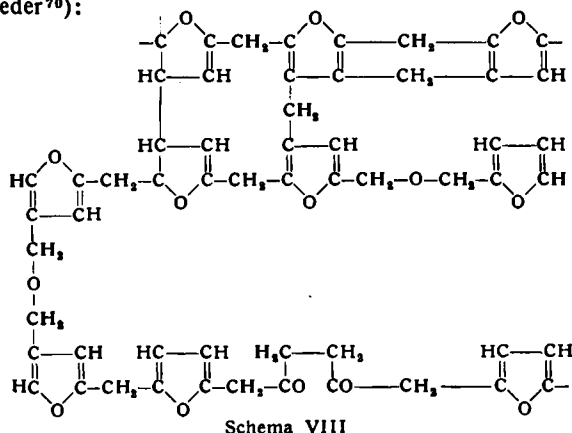
Diese Reaktion des Furfurylalkohols ist auch mit anderen aktive H-Atome enthaltenden Produkten, z. B. Formaldehyd, möglich. Der Methylen-Gehalt ist dann wahrscheinlich größer. Man erhält so chemisch sehr widerstandsfähige Harze, die im Gegensatz zu den Phenolharzen in Alkalien und Säuren unlöslich sind. Ihrer allgemeinen Verwendbarkeit sind — wegen der dunklen Farbe, bedingt durch Nebenreaktionen und Oxydation — Grenzen gesetzt.

Additionspolymerisation

Eine Peroxydkatalyse, wie bei den Vinyl-Verbindungen, tritt bei der Verharzung der Furane nicht ein. Die hohe chemische Widerstandsfähigkeit der hitzegehärteten Furfurylalkoholharze wird durch Additionspolymerisation, verursacht durch die Kerndoppelbindungen, bedingt. Diese Addition bewirkt eine Vernetzung der linearen Ketten; sie wird durch Erhitzen mit Säurekatalysatoren durchgeführt.

⁶⁹⁾ A. P. Dunlop u. F. N. Peters, Ind. Engng. Chem. 34, 814-817 [1942].

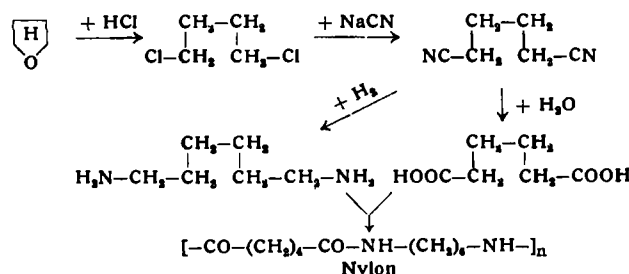
Das Schema VIII gibt die möglichen Bindungen im gehärteten, völlig vernetzten Furfurylalkohol-Polymerisat wieder⁷⁰⁾:



Wie ersichtlich, ist die Verharzung des Furfurylalkohols eine recht komplexe Reaktion⁷¹⁾.

Polyamidharze

Zur Herstellung von linearen Superpolykondensaten spaltet man Tetrahydrofuran mit Salzsäure zum 1,4-Dichlorbutan auf, erhält mit Alkalicyanid das Adiponitril, verseift einerseits zu Adipinsäure und reduziert andererseits zu Hexamethyldiamin. Die beiden Körper lassen sich leicht nach Carothers polykondensieren⁷²⁾:



Die Methylol-Verbindungen der Brenzschleimsäure- bzw. Furfylacrylsäureamide kondensieren sich beim Erhitzen ebenfalls zu Polyamiden⁷³⁾. Die aus der ϵ -Nitro- γ -keto-

⁷⁰⁾ The Quaker Oats Company, Bulletin 205, 10 [1953].

⁷¹⁾ Roberti u. Dinetti, Ann. Chim. applicata 26, 321 [1936]. Unveröffentl. Arbeiten der Quaker Oats Comp.

⁷²⁾ S. D. Kirkpatrick, Chem. Engng. 54, Heft 4, 100–101 [1947]. S. W. Cass, ebenda 54, 612–618 [1947]. USP. 1006873, 2218018, vom 15. 10. 1940, 2374149 vom 17. 4. 1945. F. P. 956159 vom 7. 1. 1944, D. Prior. v. 25. 1. 1943.

⁷³⁾ O. Moldenhauer u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. 583, 37–62 [1953]; 580, 169 [1953]. Ch. Grundman u. W. Ruske, Chem. Ber. 86, 939–943 [1953].

capronsäure⁴⁾ durch Reduktion erhältliche Amino-keto-capronsäure läßt sich nach den üblichen Methoden gleichfalls zu einem Polyamid des Perlon-Typs kondensieren.

IV. Technische Anwendungen des Furfurols

a) Raffinieren von pflanzlichen Ölen: Um pflanzliche Öle, die, bedingt durch den Gehalt an ungesättigten Fettsäuren, nur halbtrocknend sind, in gut- und nicht-trocknende Öle zu trennen, benutzt man als selektives Lösungsmittel Furfurol. So kann man es zur Fraktionierung der freien Fettsäuregemische des Soja- und Leinöles anwenden; ebenso zur Konzentrierung von Vitamin A aus Fischleberölen (gleichzeitig ist damit eine starke Verminderung des tranigen Geruchs und Geschmacks verbunden). Aus Tall-Öl lassen sich mit einem Furfurol-Benzin-Gemisch Harzsäuren und unverseifbare Produkte von den Fettsäuren abtrennen⁷⁴⁾.

b) Lösungsmittel in der Petroleumraffination: Einer der größten Furfurol-Verbraucher ist die Mineralöl-industrie. Die Erdöle enthalten außer den Paraffinen noch ziemliche Mengen an Naphthensäuren, Aromaten, Olefinen, Farbstoffen und Harzen. Um Schmieröle oder dergl. aus den Mineralölen zu gewinnen, muß man die Sauerstoff-instabilen Substanzen von den Paraffinkohlenwasserstoffen trennen. Das früher benutzte Schwefelsäure-Verfahren besitzt große Nachteile.

Die bemerkenswerten, selektiven Lösungseigenschaften des Furfurols, besonders für ungesättigte Kohlenwasserstoffe, dürften in den physikalisch-chemischen Verhältnissen der Molekel, bzw. in der durch die Elektronenkonfiguration bedingten Affinität zu Olefinen zu suchen sein (π -Elektronen der Mehrfachbindungen und einsame Elektronen-paare des Sauerstoffs).

Durch die außergewöhnlichen selektiven Lösungseigenschaften des Furfurols gelingt die Weiterverwendung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe, die bei der alten Schwefelsäure-Behandlung verlorengehen. Durch Waschen der Crack-Gase mit Furfurol gelingt es ebenfalls, die synthetischen Benzine von den darin enthaltenen ungesättigten Produkten zu befreien und diese dann für weitere Synthesezwecke zu verarbeiten. Zur Raffination von Paraffinölen und Vaselineölen ist Furfurol gleichfalls gut geeignet⁷⁵⁾.

Eingeg. am 17. Januar 1955 [A 638]

⁷⁴⁾ St. W. Gloyer, Ind. Engng. Chem. 40, 228–276 [1948].

⁷⁵⁾ L. C. Kemp Jr., G. B. Hamilton u. H. H. Gross, ebenda 40, 220–227 [1948].

Zuschriften

Hydrothermalsynthese von Hydroxylapatit

Von Prof. Dr. E. HAYEK,

and. phil. J. LECHLEITNER und and. phil. W. BÖHLER

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck

Zahlreiche Untersuchungen über die Natur der Mineralsubstanz von Knochen und Zähnen sowie über den Aufbau der Phosphat-erze und daraus gewonnener Düngemittel sind in ihren Ergebnissen dadurch sehr beeinträchtigt, daß die wichtigste Vergleichssubstanz, reiner Hydroxylapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, nicht leicht in gut kristallisierter Form zugänglich ist. Zwar haben wir¹⁾ vor einigen Jahren durch vielfach wiederholtes Auskochen weniger definierter Produkte mit reinem Wasser erstmalig Einkristalle herstellen können, jedoch erreichten diese nur eine Größe von etwa 0,002 mm und die Herstellung ist sehr zeitraubend. Auch andere inzwischen beschriebene kristalline Produkte sind nur elektronenmikroskopisch sichtbar und meist verwachsen.

¹⁾ E. Hayek, F. Müllner u. K. Koller, Mh. Chem., 82, 959 [1951].

Wir haben jetzt mit Hilfe der Hydrothermalsynthese wesentlich bessere Ergebnisse erzielt und lichtmikroskopisch homogene und regelmäßige Einzelkristalle in Form sechseckiger Prismen erhalten, die im ruhenden System bis zur Länge von 0,15 mm und zur Breite von 0,02 mm wuchsen. Z. B. werden ca. 1–2 g eines aus ammoniakalischer Lösung gefällten und geglähten Präparates von ungefähr der Zusammensetzung des Hydroxylapatites mit 15 cm³ 2 m NaOH 24 h auf 380 °C erhitzt. Zusätzliche Zirkulationsströmungen ergaben Kristalle bis zu 1 mm Länge. NaOH wirkt hier als spezifischer „Mineralisator“, denn weder mit reinem Wasser, noch mit LiOH oder $\text{Ca}(\text{OH})_2$ konnte ein auch nur annähernd gleich gut kristallines Produkt erhalten werden; auch KOH gibt wesentlich schlechter ausgebildete Kristalle. Die Analysenergebnisse stimmen innerhalb der analytischen Fehlergrenzen mit der Zusammensetzung des wasserfreien Hydroxylapatites überein; der Glühverlust bei 600 °C beträgt 0,01 %. Das Röntgenpulverdiagramm ist erwartungsgemäß schärfer als das in üblicher Weise gefällter und auch geglähter Präparate von Hydroxylapatit.

Eingeg. am 6. Mai 1955 [Z 197]