

# ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

67. Jahrgang · Nr. 12 · Seite 317–336 · 21. Juni 1955

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

## 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 Kunstarzten 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 Natriumbisulfit-Verbindung mit NaCl 1:1), als Repellent bei Moskitos und Schraubenwurmfliegen, als Einbalsamierungsflüssigkeit, zum Ausründern von Geflügelställen, als Farben- und Lackentfernungsmittel. In der Kautschukverarbeitung in USA werden bestimmte Derivate (Hydrofuramid = Vulkazol, Zinkdithifuroat = Furac II, Blei-dithifuroat = Furac III) als Vulkanisationsbeschleuniger und Furfurol-phenylhydrazone als Weichmacher für den amerikanischen GR-S-Butadien-Kautschuk angewandt. Furfurylalkohol ist ein ausgezeichneter Rußentferner für Benzinmotoren. Furfurol und Furfurylalkohol werden den Treibstoffen der Düsenmotoren als Antiklopfmittel zugesetzt. Auf pharmazeutischem Gebiet ist das baktericid wirkende „Furacin“ (5-Nitrofurfurol-semicarbazone)<sup>1)</sup> 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

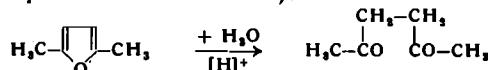
Der Furan-Ring ist polyfunktioneller Natur. Die chemischen Eigenschaften werden durch den Kern und die anhaftenden Gruppen bestimmt. Deshalb können die

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

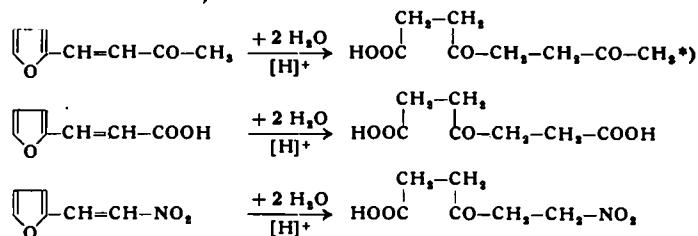
Furane ähnlich wie Äther, Diene und aromatische Verbindungen reagieren. Das Ausmaß, in welchem diese Reaktionsmöglichkeiten eintreten, wird von den Substituenten, den angreifenden Reagentien und dem Reaktionsmilieu bestimmt. Die Stabilität des Furan-Ringes ist geringer als die des Benzols, und die Reaktivität ist demzufolge größer; es sind daher milder 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 Acetonylacetone in fast quantitativer Ausbeute<sup>2)</sup>:



Bei Verwendung von Furanen mit ungesättigter Seitenkette, z. B. Furfuralaceton, Furylacrylsäure oder Nitrovinylfuran entstehen unter Addition von 2 Mol Wasser Diketo-carbonsäuren, Keto-dicarbonsäuren<sup>3)</sup> bzw. Nitro-keto-carbonsäure<sup>4)</sup>

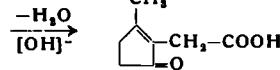
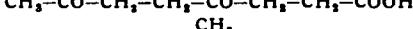


Falls eine endständige Aldehyd-Gruppe wie beim Furfurol vorhanden ist oder sich bei der hydrolytischen Spaltung bilden kann, so ist die entstehende Carbonyl-Verbindung meist nicht mehr faßbar, da sie durch Kondensationspolymerisation verharzt<sup>5)</sup>.

<sup>2)</sup> D. M. Young u. C. F. H. Allen, Org. Syntheses, XVI, 26 [1936].  
<sup>3)</sup> E. A. Kehler u. P. Igler, Ber. dtsch. chem. Ges. 32, 1176 [1899].

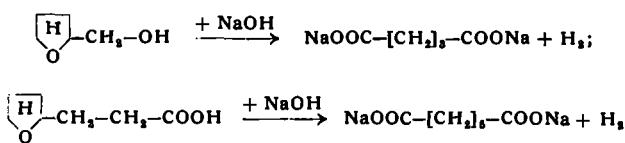
<sup>4)</sup> Chr. Grundmann, Chem. Ber. 86, 939–943 [1953].

<sup>5)</sup> Unter dem Einfluß von OH-Ionen findet bei  $\gamma$ -Dicarbonyl-Verbindungen Ringschluß statt und man gelangt so in die Reihe der Cyclopentenon-carbonsäuren (C. H. Schmidt, unveröffentl.):



<sup>6)</sup> C. H. Schmidt, unveröffentl.

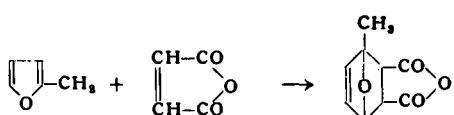
Die Aufspaltung des  $\alpha$ -substituierten Tetrahydrofuran-Ringes in der Alkalischmelze ergibt Dicarbonsäuren, z.B.<sup>6)</sup>:



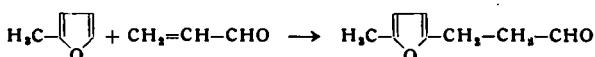
### B. Dien-Natur des Furan-Ringes

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 allgemein<sup>7)</sup>, daß man sie zur Identifizierung benutzen kann.

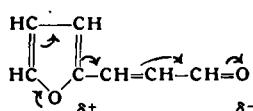
Das konjugierte Doppelbindungssystem addiert Olefin- und Acetylen-Verbindungen in 1,4-Stellung unter Bildung von bicyclischen Ringen mit Sauerstoff als Brückenglied, z. B.:



Bei den monocyclischen Furancen eignen sich allerdings nur die stärksten Philodiene, wie Maleinsäureanhydrid und die Ester der Acetylendicarbonsäure zur Bildung der „Endoxoverbindungen“. Dieser Reaktionstyp läßt sich so erklären, daß die Dien-Synthese durch eine anionoide 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 Olefinkomponente<sup>8)</sup>. Das Versagen der Addition von schwächeren Philodienen 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  $\alpha$ -Methylfuran und Acrolein, jedoch nur unter dem Einfluß von katalytisch wirkenden Säurespuren, eine „substituierende Addition“ ein<sup>9)</sup>:



Furane mit negativierenden  $\alpha$ -Ringsubstituenten, wie  $-\text{CHO}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{NO}_2$  und auch mit  $\text{OH}$  geben kein normales Dien-Addukt<sup>10)</sup>. Ebenso addieren Furane, die ungesättigte polare  $\alpha$ -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 Herz<sup>11)</sup> inaktiviert die stark elektrophile Gruppe am  $\beta$ -C-Atom der ungesättigten Seitenkette dieses C-Atom und — mittels der Konjugation — den Ring:



<sup>6)</sup> J. Runge, R. Hueter u. H. D. Wulff, Chem. Ber. 87, 1430—1439 [1954].

<sup>7)</sup> J. A. Norton, Chem. Rev. 31, 319 [1942].

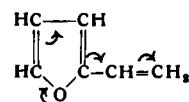
<sup>8)</sup> Hudson u. Robinson, J. Chem. Soc. [London] 63, 715 [1941]. Remick: Electronic Interpretations of org. Chemistry; John Wiley & Sons, New York, S. 131 [1943].

<sup>9)</sup> K. Alder u. C. H. Schmidt, Ber. dtsch. Chem. Ges. 76, 183—205 [1943].

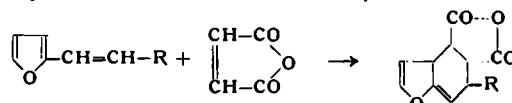
<sup>10)</sup> M. G. van Campen u. J. R. Johnson, J. Chem. Soc. [London] 55, 430 [1933].

<sup>11)</sup> W. Herz, ebenda 68, 2732 [1946].

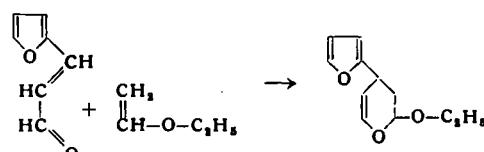
Im Vinylfuran andererseits, das keine endständige störende elektrophile Gruppe trägt, begünstigt die fortlaufende Konjugation den Angriff des Philodiens auf das  $\beta$ -C-Atom der Seitenkette:



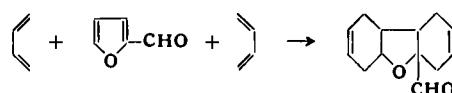
Maleinsäureanhydrid wird mit Leichtigkeit addiert. Von den zwei Dien-Systemen ist das die Seitenkette mit einschließende das aktiver; es bildet sich nicht die Brückerringverbindung, sondern man gelangt in die Reihe der Tetrahydro-cumaron-dicarbonsäuren<sup>12)</sup>:



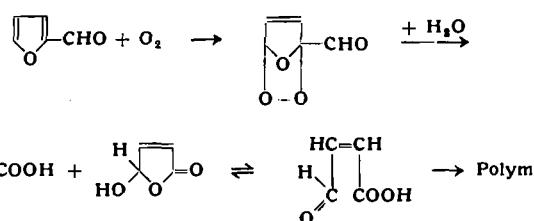
Ein weiteres Beispiel einer Dien-Synthese, bei der jedoch der Furan-Ring unbeteiligt bleibt, stellt die 1,4-Addition von Vinyläthern an  $\beta$ -( $\alpha$ -Furyl)-acrolein unter Bildung eines Dihydropyran-Derivates dar<sup>13)</sup>.



Furfurol geht selbst mit den stärksten Philodienen 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 Philodiene reagieren würden. Tatsächlich scheint dies nach neueren Arbeiten der Fall zu sein bei der Reaktion von Furfurol mit Butadien<sup>14)</sup>. Es reagieren 2 Mole Butadien mit 1 Mol Furfurol:



Die Verbindung stellt wahrscheinlich ein 2,3,4,5-Bis( $\Delta^2$ -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,  $\beta$ -Formyl-acrylsäure und daraus resultierende polymere Säuren die Hauptreaktionsprodukte:



Die einleuchtendste Erklärung für die Bildung der  $\beta$ -Formyl-acrylsäure ist die 1,4-Addition des Sauerstoffs an den Ring unter Peroxydbildung mit Ozonid-Struktur<sup>15)</sup>.

<sup>12)</sup> R. Paul, Bull. Soc. Chim. France 10, 163 [1943]. C. H. Schmidt, Naturwiss. 40, 581—582 [1953].

<sup>13)</sup> R. I. Longley u. W. S. Emerson, J. Amer. chem. Soc. 72, 3079—3080 [1950].

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

<sup>15)</sup> G. O. Schenck, Ber. dtsch. chem. Ges. 77 B, 661 [1944]. Zusammenfassung: Flat-Berichte Bd. 11, 188—195.

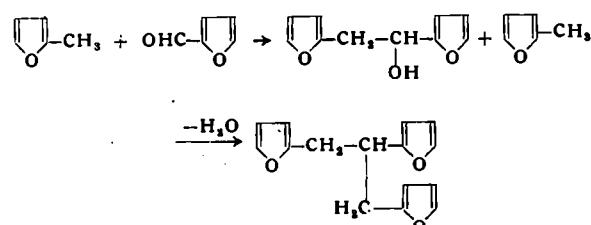
### C. Aromatische Natur des Furan-Ringes

Beim Furan tritt, wie beim Naphthalin, die Substitution am  $\alpha$ -C-Atom, in Nachbarschaft zum Ringheteroatom ein. Unabhängig von anderen Substituenten findet auch am zweiten  $\alpha$ -C-Atom Substitution statt, falls dieses Wasserstoff trägt. Es gelingt leicht mittels Salpetersäure in Acetanhydrid die entsprechenden Nitrofuran-Verbindungen herzustellen<sup>16)</sup>. Derartige Verbindungen besitzen chemotherapeutisches Interesse für die Behandlung von Streptokokken- und Trypanosomen-Infektionen.

Die Halogenierung der Furane gelingt ebenfalls unter Substitution in der 2- bzw. 5-Stellung<sup>17), 18), 19)</sup>.

Die Nitro- und Halogenfurane sind weniger stabil als die entsprechenden Benzol-Derivate. Jedoch erhöhen ungesättigte, mit dem Furan-Ring konjugierte Gruppen die Stabilität der Halogenfurane, während gesättigte sie vermindern<sup>20)</sup>.

Die Beweglichkeit der Methyl-Gruppe im  $\alpha$ -Methylfuran ist wesentlich größer als beim Toluol; so läßt sich Sylvan im Gegensatz zum Toluol mit Aldehyden, z. B. Benzaldehyd oder Furfurol unter Einwirkung von Spuren von Säuren glatt in folgender Weise kondensieren:



Man gelangt so zum 1,2,3-Trifurylpropan, das sich hydrolytisch zu verzweigten Polycarbonyl-Verbindungen aufspalten läßt. Merkwürdigerweise addieren die Propan-Derivate nur 1 Mol Maleinsäureanhydrid; die gleichen Reaktionen gibt das Difuryl-benzopropan<sup>21)</sup>.

Die Friedel-Crafts-Alkylierung verläuft im allgemeinen bei Furancarbonsäuren ebenso gut bzw. leichter als beim Benzol<sup>22)</sup>.

Überraschend ist, daß die Alkylierung des Furfurols mit Isopropylchlorid 4-Isopropyl-furfurol, an Stelle der erwarteten 5-Isopropyl-Verbindung ergibt<sup>23)</sup>.

Auch die Methylierung des Furan-Ringes verläuft glatter als in der Benzol-Reihe; ebenfalls ist die Mannich-Reaktion anwendbar<sup>24)</sup>. Im allgemeinen ist der Furan-Ring empfindlicher und deshalb reaktionsfähiger als der Benzol-Ring. Bei den Substitutionsreaktionen der Furane ist die Tendenz zur Verharzung die Regel. Man muß daher bestrebt sein, unter möglichst schonenden bzw. neutralen Bedingungen zu arbeiten.

<sup>16)</sup> H. Gilman u. G. F. Wright, J. Amer. chem. Soc. 52, 2550 [1930].

<sup>17)</sup> Dieselben, ebenda 52, 4165 [1930].

<sup>18)</sup> Dieselben, Rec. trav. chim. Paves-Bas 50, 833 [1931].

<sup>19)</sup> W. I. Chute u. G. F. Wright, J. Org. Chemistry 10, 541 [1945].

<sup>20)</sup> Zusammenfass. Bericht: G. F. Wright u. H. Gilman, Ind. Engng. Chem. 40, 1517-1522 [1948].

<sup>21)</sup> C. H. Schmidt, unveröffentl.

<sup>22)</sup> H. Gilman u. Colloway, J. Amer. chem. Soc. 55, 4197 [1933].

<sup>23)</sup> H. Gilman u. Mitarb., ebenda 57, 906 [1935].

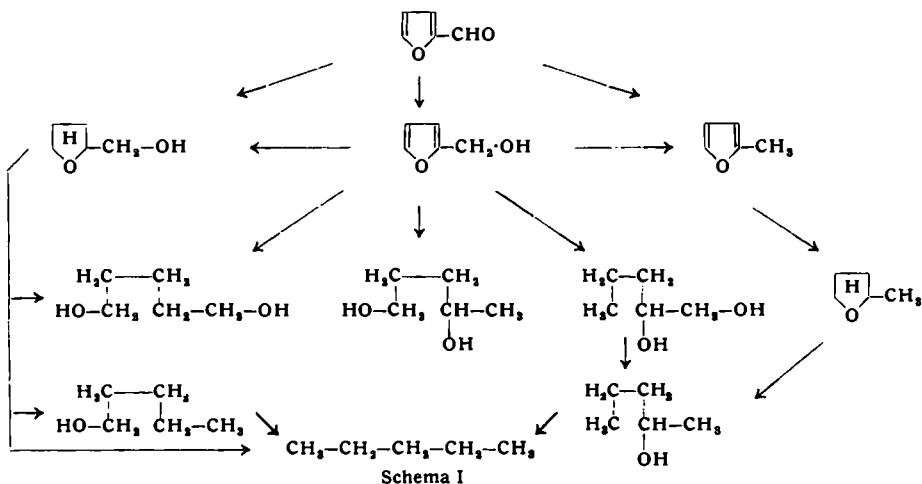
<sup>24)</sup> Dinelli u. Marini, Gazz. chim. ital. 67, 312 [1937].

<sup>25)</sup> J. Holdren, J. Amer. chem. Soc. 69, 464 [1947].

### II. Umwandlungsprodukte des Furfurols

#### 1. Hydrierung des Furfurols

Infolge der größeren Anzahl von möglichen Reaktionsprodukten verläuft die Hydrierung des Furfurols mit sehr aktiven und wenig selektiven Kontaktten und hohen Temperaturen recht komplex:



Durch Variation der Reaktionsbedingungen, besonders durch das Auffinden von selektiven Hydrierkatalysatoren, ist es gelungen, die Reaktion so zu lenken, daß jeweils fast nur ein Produkt entsteht. Siehe Schema I<sup>25), 26)</sup>.

Eine Methode zur direkten Hydrierung von Furfurol zum Tetrahydro-furfurol existiert bis jetzt nicht, dieses ist lediglich durch Oxydation von Tetrahydro-furfurylalkohol mit Silberoxyd zugänglich<sup>27)</sup>.

#### 2. Tetrahydrofuran

Durch katalytische Decarbonylierung des Furfurols erhält man Furan. Man läßt Furfurol auf geschmolzene Kalil- oder Natronlauge tropfen oder leitet die Furfurol-Dämpfe über Natronkalk und Eisen, Nickel oder Kobalt<sup>28)</sup>.

Die katalytische Hydrierung des Furans führt zum Tetrahydrofuran<sup>29)</sup>, das als Ausgangsprodukt für lineare  $\alpha,\omega$ -disubstituierte Verbindungen dient. Tetrahydrofuran läßt sich auch durch katalytische Eliminierung der Seitenkette des Tetrahydro-furfurylalkohols darstellen<sup>29a)</sup>.



Diesem Verfahren steht die Reppe-Synthese aus Acetylen und Formaldehyd gegenüber<sup>30)</sup>. Tetrahydrofuran ist ein vorzügliches Lösungsmittel für Polyvinylchlorid-Harze, synthetischen Kautschuk, Alkyd-Harze, Cellulose-Äther und Ester. Wie andere Äther neigt es zur Bildung explosiver Peroxyde. Für Grignard-Reaktionen ist Tetrahydrofuran ein ausgezeichnetes Lösungsmittel, da es gegenüber dem üblichen Diäthyläther eine Erhöhung der Reaktionstemperatur um 30 °C erlaubt.

Hauptsächlich in Deutschland wurde während des letzten Krieges zur Gewinnung von Schmierölen die Polymeri-

<sup>25)</sup> R. Paul, Bull. Soc. chim. France (5), 14, 162 [1947].

<sup>26)</sup> Ein allg. Überblick über die Hydrierung von Furan-Derivaten siehe B. H. Wojcik, Ind. Engng. Chem. 40, 210-216 [1948].

<sup>27)</sup> J. G. M. Bremer u. Mitarb., J. chem. Soc. [London] 1949, 25-27.

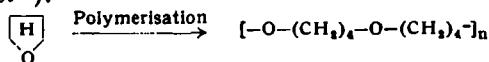
<sup>28)</sup> F. P. 956159 vom 7. 2. 1944, ausgeg. 25. 1. 1950, D. Prior. 25. 1. 1943.

<sup>29)</sup> R. Paul, Bull. Soc. Chim. France (5), 6, 1166 [1939]. Cloke u. Ayers, J. Amer. chem. Soc. 56, 2144 [1934].

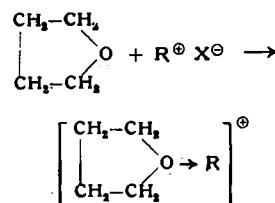
<sup>29a)</sup> W. H. Bagnall, E. P. Goodings u. Ch. L. Wilson, J. Amer. chem. Soc. 73, 4794-4802 [1951]. H. P. Thomas u. Ch. L. Wilson, ebenda 73, 4803-4805 [1951].

<sup>30)</sup> DRP. 725326 vom 22. 9. 1942 u. DRP. 726714 vom 19. 10. 1942.

sation und Mischpolymerisation des Tetrahydrofuran bearbeitet<sup>31)</sup>:



Entdeckt wurde die Tetrahydrofuran-Polymerisation 1939 von H. Meerwein<sup>31)</sup>. Sie wurde durch die IG.-Farbenind. A. G. Leverkusen weiter bearbeitet. Diese Reaktion stellt eine kationoide Ionenkettenpolymerisation dar, die folgendermaßen verläuft<sup>31a)</sup>:



$\text{R} = \text{H, Alkyl-Acyl, Säurerest}$   
 $\text{X} = \text{Anion einer schwer polarisierbaren Säure (s. die oben genannten)}$

Die Reaktion beginnt mit der Bildung eines stabilen Oxonium-Ions mittels  $\text{HFeCl}_4$ ,  $\text{HAICl}_4$ ,  $\text{HJO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$  usw. Wichtig ist, daß Katalysatoren verwendet

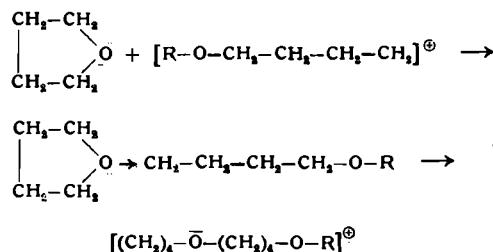
werden, deren Anionen sich nicht sofort mit den als Kationen fungierenden Oxonium-Ionen zu homöopolaren Verbindungen umsetzen, die eine Kettenverlängerung ausschließen, z. B. Salzsäure.

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  $\text{R}^\oplus$ .

Durch die so eingeleitete Polymerisation gelangt man infolge fortwährender Addition weiterer Tetrahydrofuran-Molekülen 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

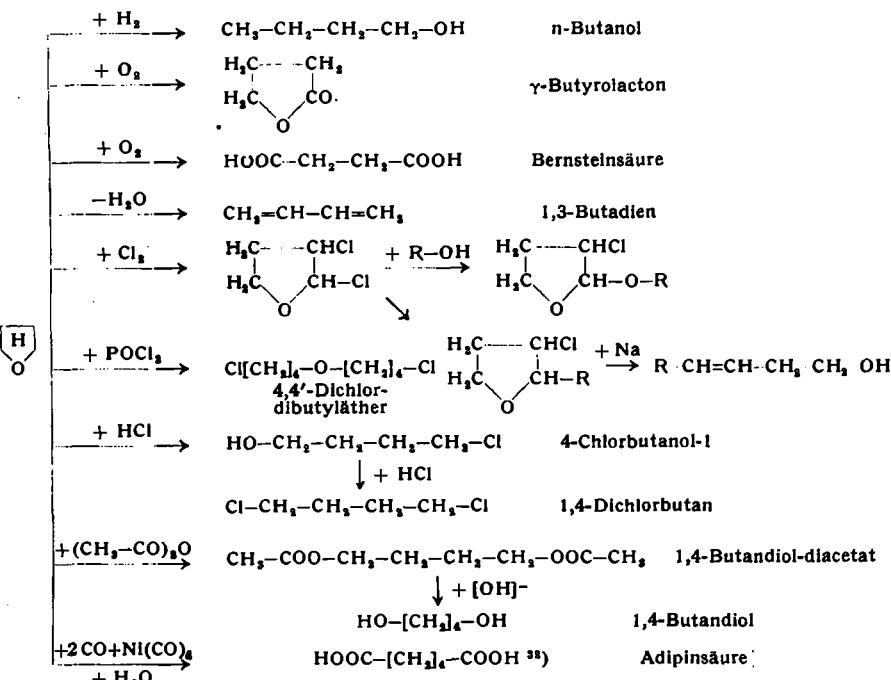


Es werden also verschiedene Gruppen in die Polyätherkette eingebaut.

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

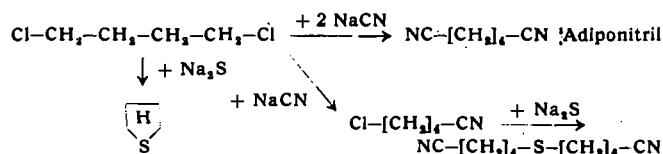
<sup>31)</sup> DBP. 741478 vom 21. 5. 1939; ausgég. am 4. 11. 1952.  
<sup>31a)</sup> K. Hamann, diese Ztschr. 63, 236 [1951].

Propylenoxid 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  $\delta$ -Chlorvaleronitril lässt sich eine Reihe langerkettiger 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  $\text{Na}_2\text{S}$  gelangt man zum Tetrahydrothiophen, durch Kondensation mit Dinatrium-Derivaten, die eine aktive Methylen-Gruppe enthalten, z. B.  $\beta$ -Diketone,  $\beta$ -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

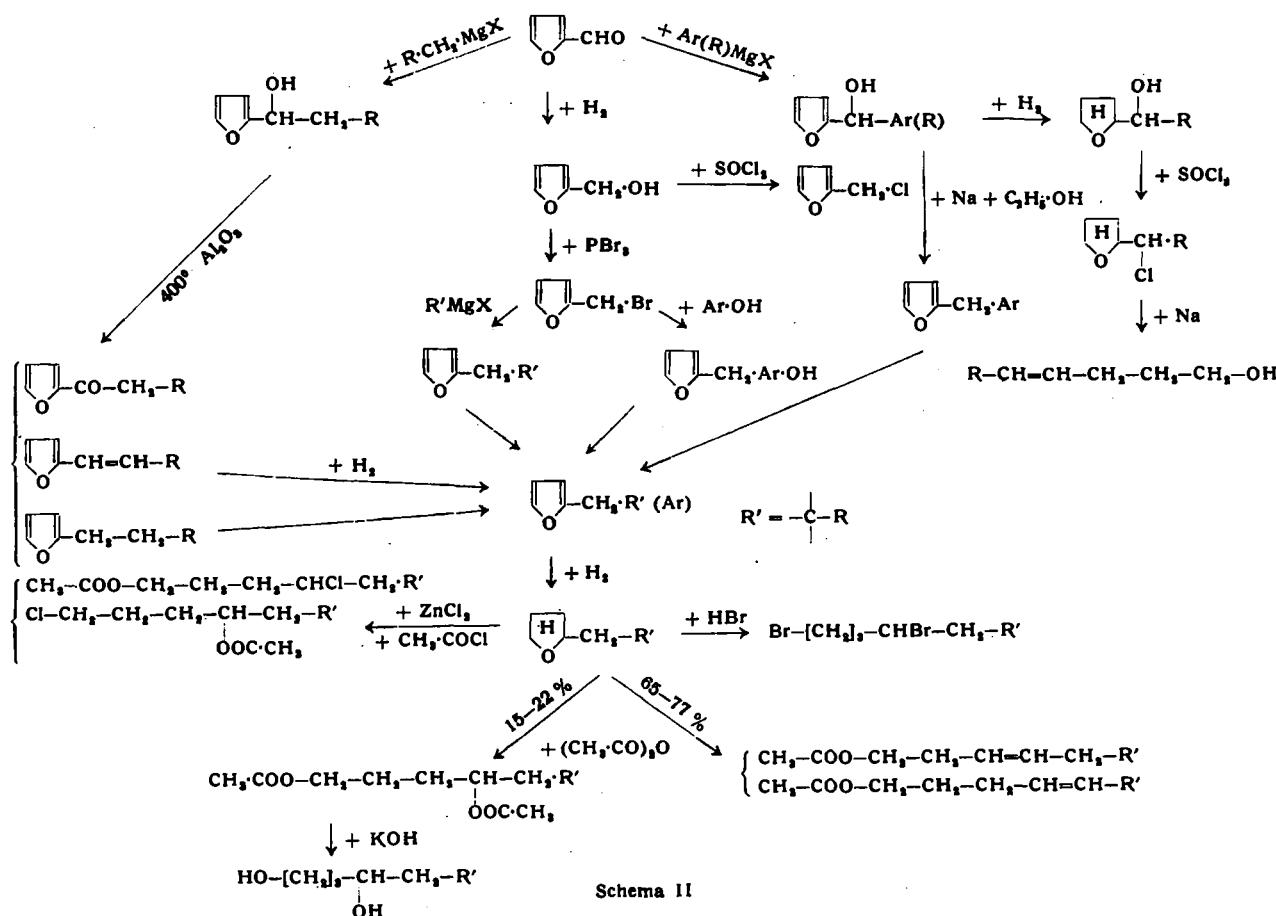
Für die Herstellung der benötigten  $\alpha$ -substituierten Furane gibt es zwei allgemeine Methoden. Die erste, wie aus dem Schema II ersichtlich, besteht in Grignard-Reaktionen des Furfurols, die zu den entspr. Furyl-alkyl-

<sup>32)</sup> Org. Syntheses 25, 25 [1943].

carbinolen führen<sup>33</sup>). Die Carbinole werden anschließend dehydratisiert. Es bilden sich neben dem erwarteten Furylätthylen-Derivat noch größere Mengen des entspr. Furylketons und Alkylfurans in einem Redoxprozeß<sup>34</sup>). Die zweite Methode gebraucht als Zwischenprodukte die Furfurylhalogenide.

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 ergibt<sup>35</sup>).

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 läßt<sup>36</sup>).

Die Umsetzung des Furfuryl-halogenids mit Phenolaten ergibt etwa sechs mal mehr  $\alpha$ -Furfurylphenol als Furfuryl-phenyläther<sup>36</sup>). Zur Darstellung der 1,4-Diole aus Furfurol ist nun die katalytische Hydrierung der oben auf verschiedene Weise dargestellten  $\alpha$ -substituierten Furane zu den entspr. Tetrahydrofuranen notwendig<sup>37</sup>).

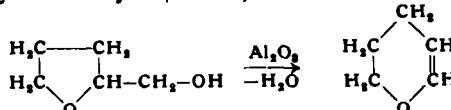
Diese 1,4-Epoxyde stellen durchdringend, fruchtartig riechende, leichtbewegliche Flüssigkeiten von großer Flüchtigkeit dar<sup>38</sup>).

Die Überführung der Tetrahydrofurane in die linearen 1,4-Dibrom-Derivate geschieht durch Erhitzen mit HBr-Eisessig<sup>37</sup>). Die 1,4-Glykole selbst muß man über ihre Diessigester durch Verseifung herstellen, die ihrerseits mit-

der 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 mannigfältigsten Synthesen verwenden.

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

Nach dem Tetrahydrofuran ist das Dihydropyran das wichtigste Umlaufungsprodukt 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-furfurylalkohols<sup>40</sup>:



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

<sup>33</sup>) Peters u. Fischer, J. Amer. chem. Soc. 52, 2079 [1930]. R. Paul, Bull. Soc. chim. France (5) 4, 846 [1937]; (5) 2, 2227 [1935].

<sup>34</sup>) R. Paul, ebenda (5) 14, 162 [1947].

<sup>35</sup>) R. Paul, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 202, 1444 [1936]; Bull. Soc. chim. France (5), 5, 1060 [1938].

<sup>36</sup>) R. Paul u. H. Normant, Bull. Soc. chim. France (5), 5, 1148 [1938].

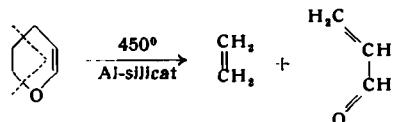
<sup>37</sup>) R. Paul, Bull. Soc. chim. France (5), 5, 1053 [1938].

<sup>38</sup>) R. Paul, ebenda (5), 6, 331 [1939].

<sup>39</sup>) R. Paul, ebenda (5), 6, 1162 [1939].

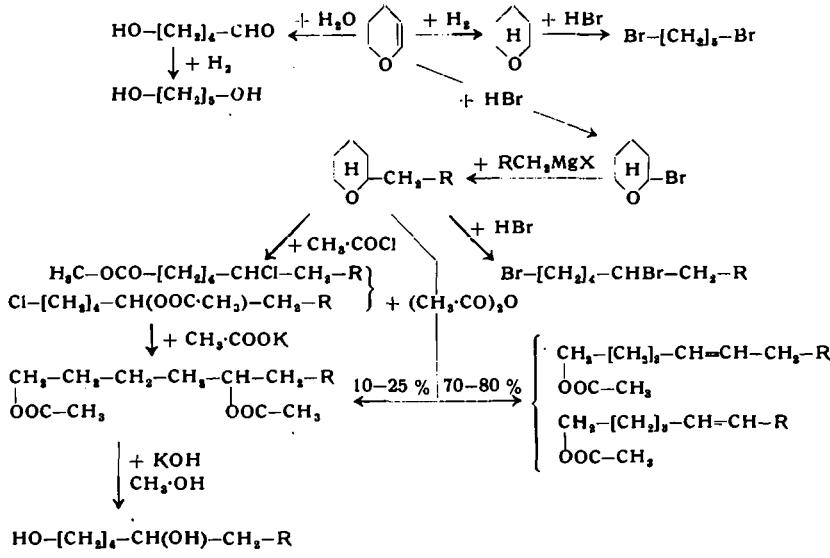
<sup>40</sup>) Org. Syntheses 23, 25 [1943]; R. Paul, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 196, 1409 [1933]; Bull. Soc. chim. France (4), 53, 1489 [1933]; I.G.-Farbenindustrie, Schwz. P. 233564 v. 15. 8. 1941; Kline u. Turkewich, J. Amer. chem. Soc. 67, 498 [1945].

nach ähnelt das Dihydropyran dem Cyclohexen und einem Vinyläther. Es erleidet wie jenes bei höherer Temperatur einen „Retrodien-Zerfall“, und zwar in Acrolein und Äthylen<sup>41)</sup>:

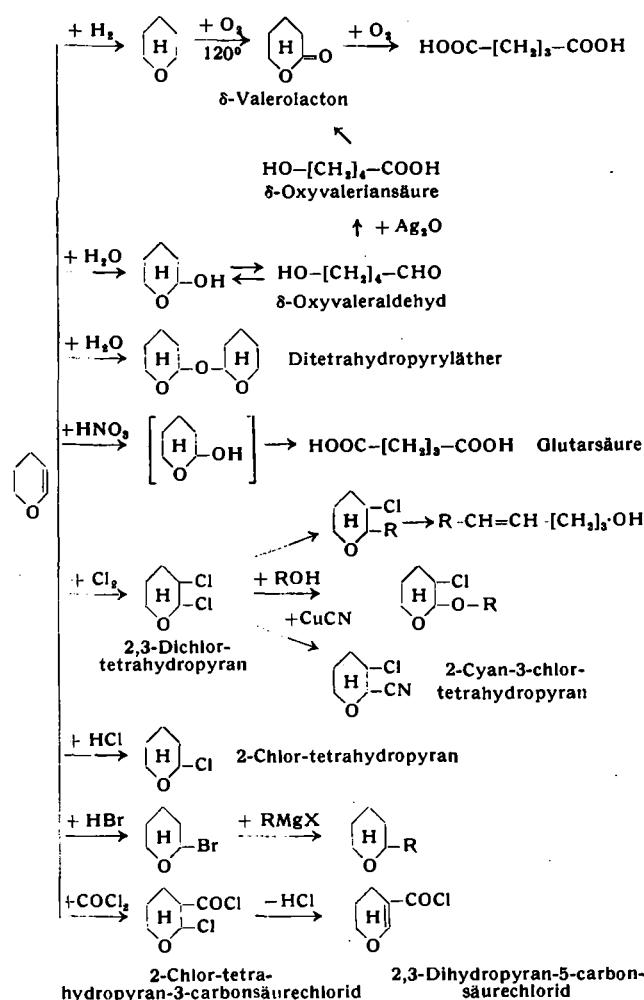


Die gleiche thermische Aufspaltung findet beim 3-Chlordihydropyran statt: es bilden sich Äthylen und 2-Chloracrolein<sup>43)</sup>. Andererseits kann — infolge seiner sehr aktiven Doppelbindung — dieser cyclische Äther leicht zu viscosen bis harten Harzen polymerisiert werden.

Die Übersicht 111 zeigt die wichtigsten Reaktionen des Dihydropyrans:



#### Schema IV



### 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):

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

4) Imp. Chem. Ind., F.P. 911802 vom 25. 6. 1945.

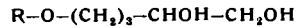
Mit primären Aminen führt ein Weg zu sechsgliedrigen Ringen der Piperidin-Reihe oder mit Dinatrium-Verbindungen von Substanzen mit aktiven Methylen-Gruppen in die Cyclohexan-Reihe.

## 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 lassen<sup>48</sup>); 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).

(Sekunda R. S. 323). Das 1,4-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)<sup>44</sup>). Die beiden benachbarten OH-Gruppen lassen sich durch Kondensation mit Aceton nachweisen. Durch Oxydation mit Pb-Tetraacetat entsteht  $\gamma$ -Oxybutyraldehyd.

Durch direkte Alkylierung der OH-Gruppe des Pentantrioles am C<sub>1</sub>, die wesentlich reaktionsf\u00e4higer als die des C<sub>5</sub> ist, erh\u00e4lt man die Mono\u00e4ther:



die ebenfalls mit Pb-Tetraacetat zu den Äthern des  $\gamma$ -Oxybutanals oxydierbar sind<sup>45)</sup>.

Die Dihalogenhydride lassen sich direkt mit HBr aus Tetrahydro-furfurylalkohol darstellen<sup>46).</sup>

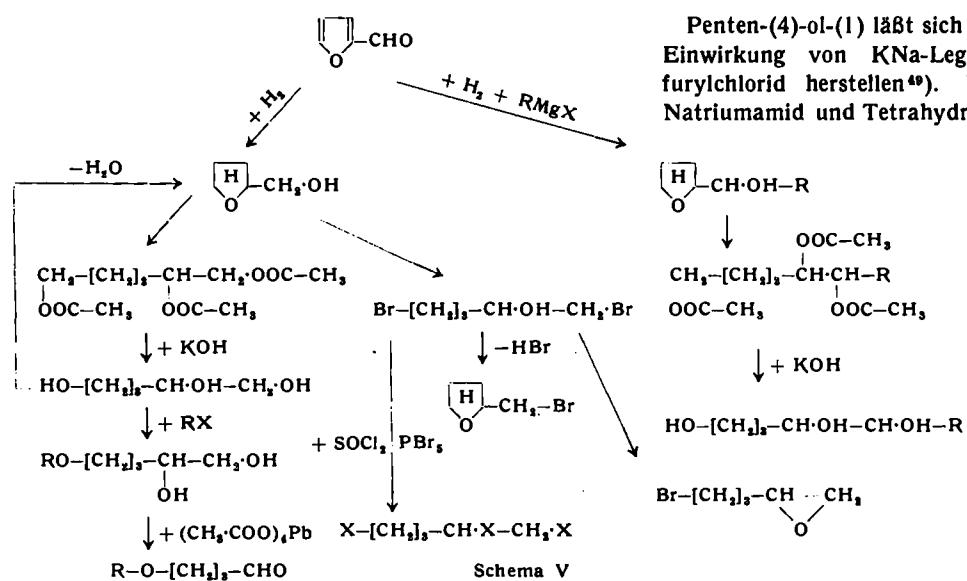
Diese Verbindungen gehen beim Erhitzen, wegen der Unbeständigkeit der  $\delta$ -Halogenalkohole, sofort in die Halogen-tetrahydro-furfurylalkohole über. Mit KOH in Äther resultieren jedoch die isomeren Epoxy-1,2-halogen-(5)-pentane.

<sup>48</sup>) R. Paul, Bull. Soc. chim. France (5), 8, 911 [1941]; Ann. Chim. (X) 18, 351 [1932].

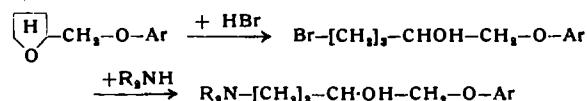
<sup>44</sup>) R. Paul u. H. Normant, Bull. Soc. Chim. France (5), 10, 484 [1943].  
<sup>45</sup>) R. Paul, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 215, 303 [1942].

44) R. Paul, Bull. Soc. chim. France (4), 53, 417 [1933]; Ch

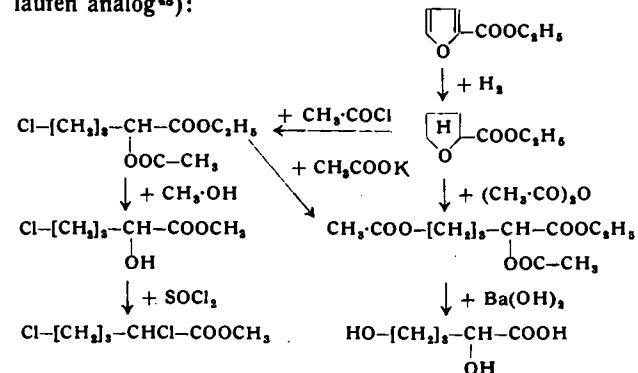
J. chem. Soc. [London] 1945, 48.



Bei der Ringsprengung der Arylather des Tetrahydro-furfurylalkohols erhält man die Monohalogenhydrine, aus denen man Aminoalkohole gewinnen kann<sup>47)</sup>.

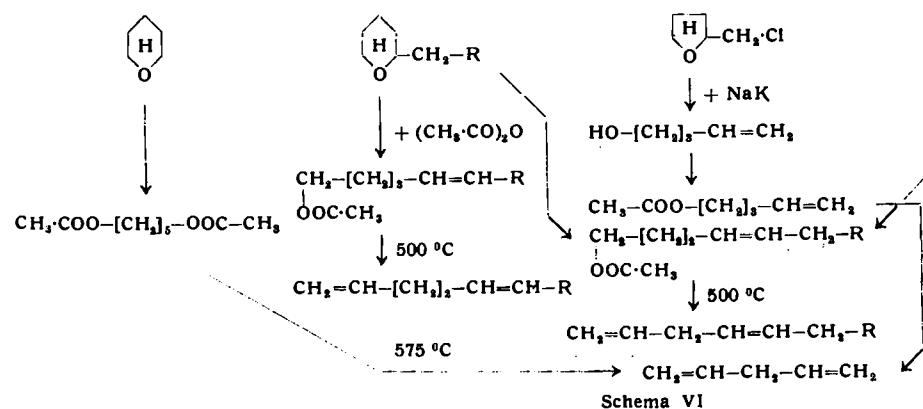


Hydrierung und Ringöffnung der Brenzschleimsäure verlaufen analog<sup>48)</sup>:



## 6. Darstellung von Dien-Kohlenwasserstoffen

Wie gezeigt wurde, lassen sich, ausgehend vom Furfurol Äthylen-alkoholacetate oder Diacetate der Glykole her-

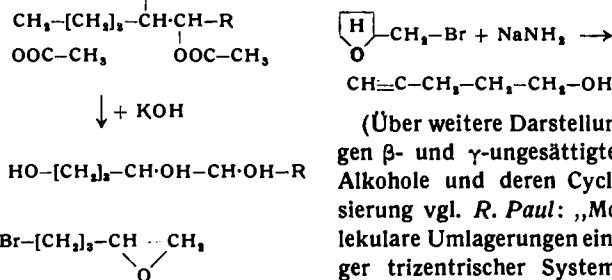


stellen. Von diesen und sogar von 1,4- bzw. 1,5-Epoxyden gelangt man direkt zu den Dienen (s. Schema VI).

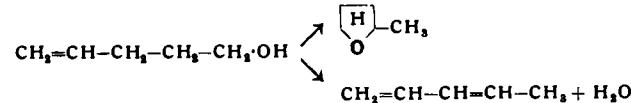
<sup>47)</sup> R. Paul u. H. Normant, Bull. Soc. chim. France (5), 12, 388 [1945].

<sup>48)</sup> R. Paul, Bull. Soc. chim. France, (5), 8, 369 [1941]; R. Paul u. G. Hilly, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 208, 359 [1939]; 212, 398 [1941].

Penten-(4)-ol-(1) lässt sich in sehr guter Ausbeute durch Einwirkung von  $\text{KNa}$ -Legierung auf Tetrahydro-furfurylchlorid herstellen<sup>49)</sup>. Bei der Reaktion zwischen Natriumamid und Tetrahydro-furfurylbromid in flüssigem Ammoniak entsteht leicht in hoher Ausbeute der  $\gamma$ -Acetylen-alkohol Pentin-(4)-ol-(1)<sup>50)</sup>:

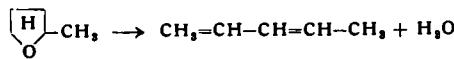


Aus dem Acetat entsteht durch Erhitzen auf  $500^\circ\text{C}$  unter Wasserabspaltung das Pentadien-1,4 (66%) ohne Bildung von Piperylen, das beim Erhitzen des freien Alkohols bei  $390^\circ\text{C}$  über Aluminiumoxyd neben etwa der gleichen Menge Tetrahydro-methylfuran auftritt<sup>52)</sup>.



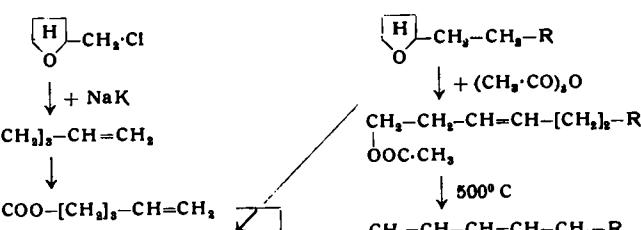
Das Pentandiol-1,5-diacetat dagegen liefert beim Erhitzen auf  $575^\circ\text{C}$  mit 96proz. Ausbeute Divinylmethan<sup>53)</sup>.

Über die aus Äthyl-tetrahydrofuran erhältlichen Diene siehe R. Paul und S. Tchelitcheff<sup>54)</sup>. Schließlich gelingt auch die direkte Überführung der Tetrahydrofuran- und Tetrahydropyrane in Dienkohlenwasserstoffe. So ist das dem Isopren isomere Piperylen durch katalytische Dehydratation von Tetrahydro-methylfuran über  $\text{AlPO}_4$  leicht in 90proz. Ausbeute zugänglich<sup>55)</sup>:



Analog verläuft das Verfahren der I.G.-Farbenindustrie bei der Herstellung von Butadien aus Tetrahydrofuran<sup>56)</sup>.

Über die Wasserabspaltung der Tetrahydropyrane liegen bisher nur wenig Erfahrungen vor, doch kann man sagen,



Schema VI

<sup>49)</sup> R. Paul u. H. Normant, Bull. Soc. chim. France (5), 10, 484 [1943]; R. Paul, ebenda (5), 2, 745 [1935]; Org. Syntheses 25, 84 [1945].

<sup>50)</sup> Jones, J. chem. Soc. [London] 1950, 757.

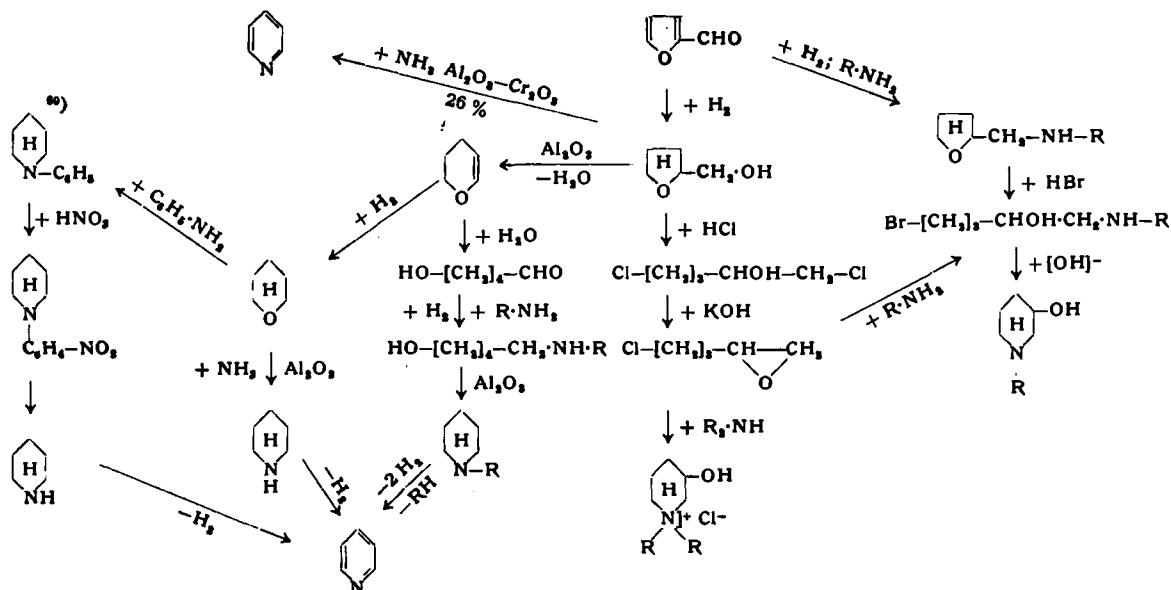
<sup>51)</sup> R. Paul, diese Ztschr. 63, 301–305 [1951].

<sup>52)</sup> R. Paul u. H. Normant, Bull. Soc. chim. France (5), 71, 365, [1944].

<sup>53)</sup> Schniepp u. Geller, J. Amer. chem. Soc. 67, 53 [1945].

<sup>54)</sup> R. Paul u. S. Tchelitcheff, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 223, 1136 [1948].

<sup>55)</sup> F. P. 811695 vom 3. 1. 1936. <sup>56)</sup> I.G.-Farbenind., Brit. P. 506038 vom 18. 11. 1937; Brit. P. 884893 vom 18. 10. 1938.



Schema VII

daß wegen der größeren Stabilität des Hydrofuran-Ringes gegenüber dem Hydrofuran-Ring auch schärfere Reaktionsbedingungen angewandt werden müssen.

### 7. Pyridin- und Piperidin-Synthesen

In letzter Zeit ist wiederholt versucht worden, Pyridin, das besonders für die pharmazeutische Industrie große Bedeutung besitzt, synthetisch aus Furfurol zu gewinnen. Erstmals gelang Zincke eine derartige Synthese eines Pyridin-Derivates aus Furfurol und Anilin<sup>60</sup>).

Aus Ammoniak und Tetrahydro-furfurylalkohol ist Pyridin beim Überleiten über einen Cr-Al-Oxyd-Kontakt zugänglich, jedoch mit geringer Ausbeute<sup>61</sup>).

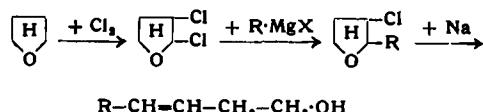
Die Darstellung von Piperidin und seinen Derivaten mit anschließender Dehydrierung erscheint aussichtsreicher. Beim Hydrieren einer methanolischen  $\text{NH}_3$ -Lösung von Furfurol mit einem Co-Kontakt soll sich mit guter Ausbeute Piperidin bilden<sup>62</sup>).

Im Schema VII sind die Herstellung von Pyridin und Piperidinen, ausgehend vom Furfurol, skizziert.

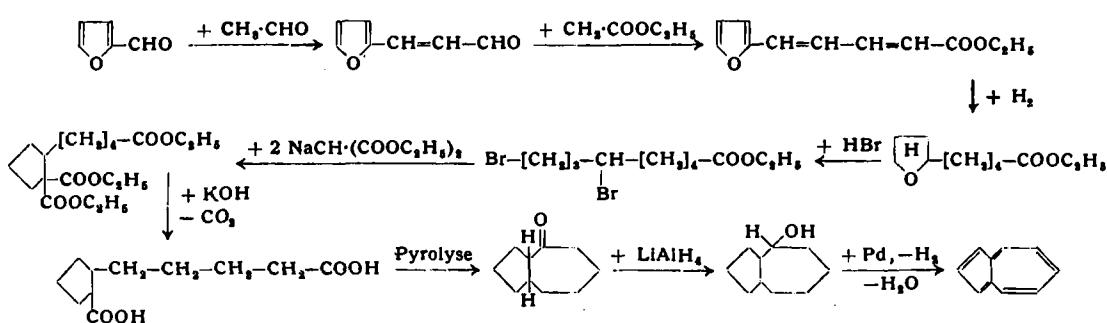
### 8. Furfurol als Ausgangsmaterial für verschiedene Synthesen

Als Beweis für die vielseitige Verwendbarkeit des Furfurols als Ausgangsmaterial mögen einige Synthesen von Naturstoffen dienen:

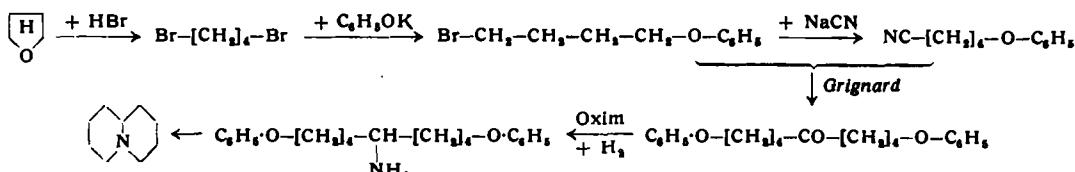
cis-Hexen-(3)-ol-(1)<sup>63</sup>):



Vom Hexenol ausgehend läßt sich der charakteristische Bestandteil des Jasminblütenöls, das Jasmon, aufbauen<sup>64</sup>). Azulen(65):



Norlupinan (Chinolizidin)<sup>66</sup>):



<sup>60</sup>) Zincke u. Mühlhausen, Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 3825 [1905].

<sup>61</sup>) Natta, Mattei u. Bartoletti, Chim. e Ind. [Milano] 24, 81 [1942].

<sup>62</sup>) I.G.-Farbenind., Brit. P. 860625 vom 16. 8. 1939.

<sup>63</sup>) A. N. Bourns u. A.-P. Tudge, Canad. J. Chem. 30, 71-73 [1952].

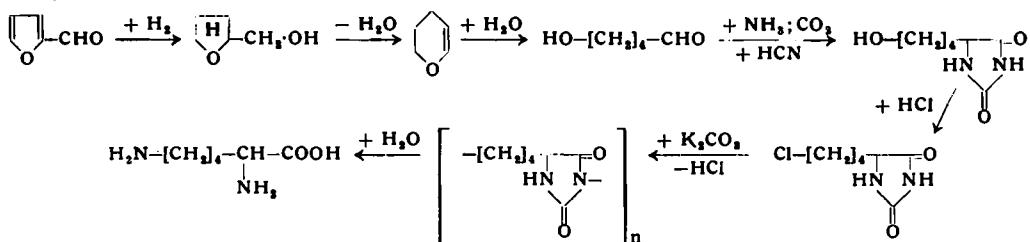
<sup>64</sup>) H. Normant, Ind. Parfumerie 3, 136-138 [1948].

<sup>65</sup>) H. Hunsdiecker, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 460-468 [1942].

<sup>66</sup>) H. Pommer, Naturwiss. 39, 44-45 [1952].

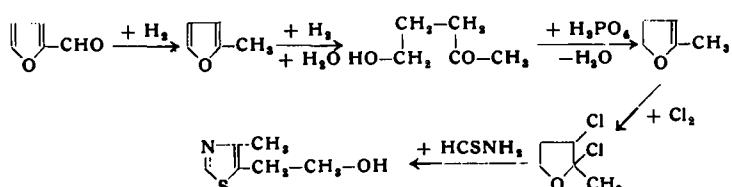
<sup>67</sup>) G. Walther, Chem. Ber. 84, 304-307 [1951].

### Lysin<sup>66)</sup>:



Es dürften noch weitere Aminosäuren aus Furfurol darstellbar sein.

Synthese des Thiazol-Fragments des Vitamins B<sub>1</sub>: (4-Methyl-5-(β-oxyäthyl)-thiazol)<sup>66)</sup>.



### III. Furanhärtung

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

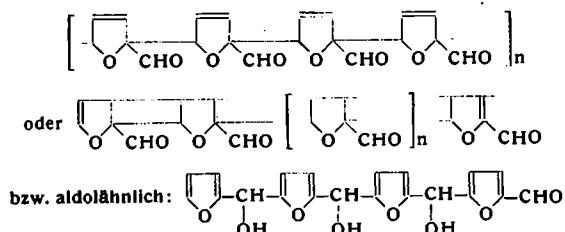
- 1.) Aldehydkondensationen (Phenol-furfurolharze)
- 2.) Bildung von Äther-Bindungen (Furfurol-Dimethyloharnstoff-harze)
- 3.) Methylen-Brückenbildung (Furfurolalkohol-harze)
- 4.) Additionspolymerisation, hervorgerufen durch die Konjugation des Furan-Ringes (Endstadium bei der Furfurolalkoholverharzung)
- 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 Furfurol 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 niedrigem Molgewicht. Hitzehärtende Produkte erhält man bei der Kondensation von mehr als einem Mol Furfurol mit einem Mol Phenol.

Auf die umfangreiche Patentliteratur sei verwiesen<sup>67)</sup>.

Für die Polymerisation des Furfurols wären folgende Reaktionstypen möglich<sup>68)</sup>:



Die Furfurolharze sind jedoch von geringerer Bedeutung.

<sup>65)</sup> 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].

<sup>66)</sup> Th. E. Londergan, N. L. Hause u. W. R. Schmitz, J. Amer. chem. Soc. 75, 4456–4458 [1953].

<sup>67)</sup> Zusammenstellung in: "The Furans" von A. P. Dunlop u. F. N. Peters; Reinhold Publishing Corp. New York [1953].

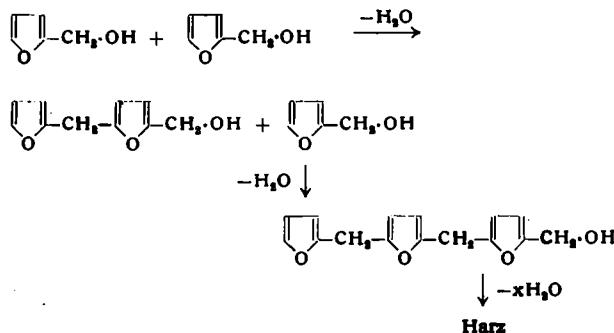
<sup>68)</sup> Brit. Plastics 16, 286–292 [1944]. I. Alexander, Colloid Chem. 6, 1048–1062 [1949] (New York, Reinhold).

#### Bildung von Äther-Bindungen

Mit aktiven OH-Gruppen reagiert Furfurolalkohol leicht unter Äther-Bildung, z. B. mit Dimethyloharnstoff. 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 Furfurolalkohols kann mit verschiedenen polyfunktionellen Methyolkörpern, so mit Methyolmelaminen usw. ausgeführt werden. Die Auswertung dieser Harztypen steht noch in den Anfängen.

#### Methylenbrücken-Bildung

Furfurolalkohol 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 Wasserspaltung zu sein<sup>69)</sup>:



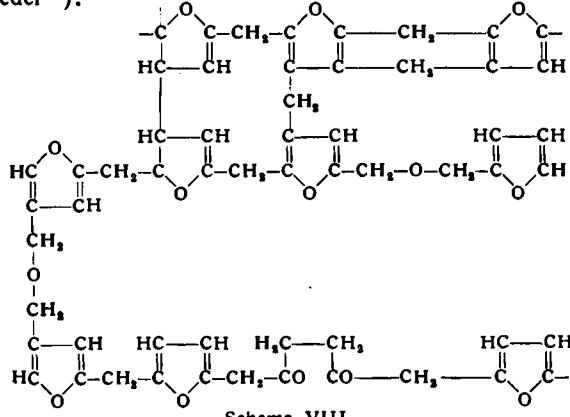
Diese Reaktion des Furfurolalkohols ist auch mit anderen aktiven H-Atome enthaltenden Produkten, z. B. Formaldehyd, möglich. Der Methylen-Gehalt ist dann wahrscheinlich größer. Man erhält so chemisch sehr widerstandsfähige Harze, die im Gegensatz zu den Phenolharzen in Alkalien und Säuren unlöslich sind. 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 Furfurolalkoholharze wird durch Additionspolymerisation, verursacht durch die Kerndoppelbindungen, bedingt. Diese Addition bewirkt eine Vernetzung der linearen Ketten; sie wird durch Erhitzen mit Säurekatalysatoren durchgeführt.

<sup>69)</sup> 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 wieder<sup>70</sup>:

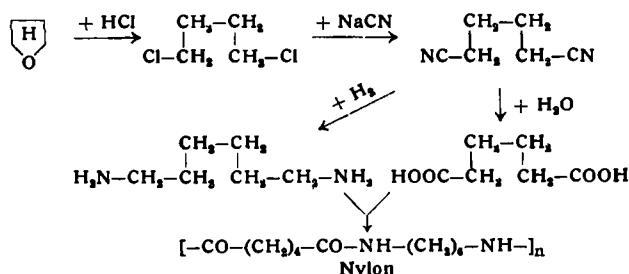


Schema VIII

Wie ersichtlich, ist die Verharzung des Furfurylalkohols eine recht komplexe Reaktion<sup>71</sup>.

#### 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 Hexamethylendiamin. Die beiden Körper lassen sich leicht nach Carothers polykondensieren<sup>72</sup>:



Die Methylol-Verbindungen der Brenzspleimsäure- bzw. Furylacrylsäureamide kondensieren sich beim Erhitzen ebenfalls zu Polyamiden<sup>73</sup>). Die aus der  $\epsilon$ -Nitro- $\gamma$ -ketocapronsäure<sup>74</sup>) durch Reduktion erhältliche Amino-keto-capronsäure läßt sich nach den üblichen Methoden gleichfalls zu einem Polyamid des Perlon-Typs kondensieren.

capronsäure<sup>74</sup>) 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 destranigen Geruchs und Geschmacks verbunden). Aus Tall-Öl lassen sich mit einem Furfurol-Benzin-Gemisch Harzsäuren und unverseifbare Produkte von den Fettsäuren abtrennen<sup>74</sup>).

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 ( $\pi$ -Elektronen der Mehrfachbindungen und einsame Elektronenpaare 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 Synthese-zwecke zu verarbeiten. Zur Raffination von Paraffinölen und Vaselinölen ist Furfurol gleichfalls gut geeignet<sup>75</sup>).

Eingeg. am 17. Januar 1955 [A 638]

<sup>70</sup> The Quaker Oats Company, Bulletin 205, 10 [1953].

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

<sup>72</sup> 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.

<sup>73</sup> 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].

<sup>74</sup> St. W. Gloyer, Ind. Engng. Chem. 40, 228–276 [1948].

<sup>75</sup> 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,  
cand. phil. J. LECHLEITNER und cand. 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 Phosphate 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 kristallisierte Form zugänglich ist. Zwar haben wir<sup>1)</sup> vor einigen Jahren durch vielfach wiederholtes Ausköochen weniger definiter Produkte mit reinstem 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.

<sup>1)</sup> 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 geglühten Präparates von ungefähr der Zusammensetzung des Hydroxylapatites mit 15 cm<sup>3</sup> 2 m NaOH 24 h auf 380 °C erhitzt. Zusätzliche Zirkulationsströmungen ergeben Kristalle bis zu 1 mm Länge. NaOH wirkt hier als spezifischer „Mineralisator“, denn weder mit reinem Wasser, noch mit LiOH oder Ca(OH)<sub>2</sub> konnte ein auch nur annähernd gleich gut kristallines Produkt erhalten werden; auch KOH gibt wesentlich schlechtere ausgebildete Kristalle. Die Analysenresultate stimmen innerhalb der analytischen Fehlgrenzen 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 geglühter Präparate von Hydroxylapatit.

Eingeg. am 6. Mai 1955 [Z 197]