フルフラールの利用

工業技術廳燃料研究所 勝野正治・芦田誠二

要旨 フルフラールはその原料が極めて豊富であるので種々な目的に利用され得る。本綜説に於てはフルフラールの製造、性質及び主な用途に就て概説し、特に燃料工業に於ける應用に關して述べてある。燃料工業に於けるフルフラールの利用としては第一に溶劑精製がある。古くから潤滑油の精製に用いられたが近年ではディーゼル油、脂肪油、タール中のアントラセン溜分の精製等に用いられている。燃料としてフルフラール自體を使用する事は望ましくないがテトラヒドロフルフリルアルコールやメチルテトラヒドロフラン等はガソリン配合燃料として用いられる可能性がある。又メチルフランは高い混合オクタン價を有する。その他内燃機關の冷却水の氷結防止劑としてのテトラヒドロフルフリルアルコール及びフルフリルアルコールやフルフラールからのビリヂンの合成等も燃料工業とは密接な關係がある。

(I) フルフラールの製造原料

フルフラールはペントース又はその重合体ペンタザンを硫酸、鹽酸等の鑛酸水溶液と加熱する時定量的に近い得率で得られ、フラン核を有するアルデヒドであ

る。ここに示した反應は植物體中のペンタザンの定量に用いられる。即ち、得られるフルフラールをフロログルチン、バルビツール酸等と縮合させて定量する。ペンタザンは植物體に廣く分布し、澱粉、セルローズの様なヘキソザンと異つて殆ど利用價值がなく、オートミルの穀、とうもろこしの芯、稻藁、穀殼、麥藁、綿實殼、バガス等の不用農産物に多く含まれ、これらはフルフラール製造の原料となる。ペンタザンはその他熊笹、葦等、山野、水邊に自生する雜草にも含まれ又木材にも含まれる。殊に潤葉樹では針葉樹の約2倍通常約20%のペンタザンが含まれる。フルフラールの製造は米國で最も大規模に行われ、價格も非常に安價であるが尙莫大なペンタザン資源の一部分にすぎない。我國に於ても同様に莫大な資源があるが未だフルフラールの生産甚だ少く殊に原料の集荷等の問題がある。第1表に米國農務省の調査による米國に於けるフルフラール原料とこれを全部フルフラール製造に用いた場合の見込生産高を示す。

フルフラールの製法は以上の原料を稀鑛酸と共に稍加壓下に加熱しフルフラールを水と共に溜出させ再蒸溜によつて脱水純化する。工業的にはペンタザンの約50~60%が經濟的にフルフラールとして得られる。

第1表 米國におけるフルフラール製造可能量

廢農産物	年産出量 (t)	フルフラール得率(理論値の50%) %	フルフラール製造可能量 t
燕麥の穀	321,000	11.0	35,362
とうもろこし穂軸	1,492,000	11.0	164,120
棉實がら	1,376,000	9.6	132,096
落花生がら	79,000	6.3	4,953
もみがら	189,000	6.1	11,546
ひまわり種子のから	5,000	11.0	550
とうもろこしの莖	32,083,000	6.0	1,924,980
小麥の莖	37,465,000	6.0	2,247,900
大麥の莖	5,176,000	6.0	310,560
いねわら	877,000	6.0	52,620
らい麥の莖	20,980,000	6.0	1,258,800
亞麻の莖	1,367,000	6.0	82,020
バガス	330,000	8.5	28,050
合計	101,740,000	-	6,253,557

(3) 寺本、安田兩氏による種々の廢農産物からのフルフラールの得量を示すと第2表の如くである。

フルフラールは古くから知られて多くの研究があるが又かなり以前から米國で多量に生産されていたにかゝらず、長い間潤滑油製造以外に大きな工業的用途が殆どなかつた。しかしその後、米國で滑油のフルフラールによる精製が大規模に行われる様になり、又たゆまざる研究は最近になつて種々の新しい工業的用途を見出し、例えばナイロン中間物の原料としてフルフラールが從來の原料の石炭酸に代りつゝあり、又その種々の中間物にも多くの用途が開けつゝある。更にフル

第 2 表 フルフラールの得率

原 料	フルフラールの得率(%)	
	對風乾物	對無水物
棉 實 が ら	19.82	22.61
とうもろこし穂軸	16.71	18.42
芦 の 穂	13.67	15.59
菜 種 (全 部)	13.72	15.35
疊 草	13.50	14.99
落 花 生 が ら	13.97	14.40
い ね わ ら	13.36	14.89
む ぎ わ ら	13.11	14.42
く ま ざ さ の 莖	13.09	15.59
ご ま の 莖	13.09	14.62
芦 の 莖	12.95	15.49

フルールによる脂肪油の溶剤分別、重油の精製等も工業的に行われる様になつて來た。これらは何れも米國で發達しつつある。

(II) フルフラールの性質及び主な應用

1. フルフラールの性質 フルフラールは特臭を有する液体で (沸點 162°C ; d_4^{20} 1.1598; n_D^{20} 1.52624), 純粹なものは無色であるが放置により次第に黄, 橙, 褐色を経て暗褐色になり, 暗色樹脂狀物質を生成する。水と自由に混合しないに拘らず飽和炭化水素とも難溶であるが, 不飽和及び芳香族炭化水素はよく溶解する。他の有機溶剤とは一般によく混る。ベンザルデヒドその他のアルデヒドは空氣の酸素によつて過酸化物を經てカルボン酸に酸化されるが, フルフラールは同時にフラン核がおかされ, 酸素を吸収するが過酸化物の反應を示さず, 又酸化生成物は HCOOH 及び複雑な暗色樹脂狀物から成る。古くから研究があるが, 最近 Dunlop によればフルフラールの空氣酸化は次の式の形で示される。

フルフラールの酸化防止劑は種々研究されているが, その酸化はオレフィンやエーテルの自動酸化よりも複雑であり, 同時に生成する酸性物質を中和するアミノ基を含む様なものが⁽⁸⁾に有効である。

2. 溶剤としての應用 フルフラールは溶剤としてすぐれた特性を有し, 種々の有機物, 樹脂類に對し選擇的に溶解する力が強い。大規模に溶剤精製に用いられるがこれは後に詳述する。フルフラールのみならずその誘導體即ちフルフリルアルコール, フルファリルアルコール(テトラヒドロフルフリルアルコール), テ

トラヒドロフラン, メチルテトラヒドロフラン, 2-フランカルボン酸のエステル類等も各溶剤として種々の特性を有し, 各種の樹脂や纖維素誘導體等の溶剤として用いられる。

3. 樹脂としての應用⁽⁸⁾ フルフラールはフォルマリンと同様にフェノール類と縮合して樹脂化するので多量のフルフラールがフォルマリンに代つて以前から使用された。得られる樹脂は概ね暗色であるが種々の特點を有する。フェノール類の代りにリグニンをを用いたリグニンフルフラール樹脂も得られる。その他フルフラールとアセトンからフルフラールアセトン樹脂が得られ, これはやゝ淡色で塗料として用いられる。この他にも種々の樹脂が得られ, 我國では近年八濱, 井本兩氏等の多くの研究がある。

4. 多くの誘導體の合成 主要な誘導體についてのみ述べ, 詳細は他の總説にゆづる。⁽⁸⁾ フルフラール(I)に對應するカルボン酸, フランカルボン酸(II)は加熱によつて容易にフラン(III)と CO_2 に分解しフルフラール利用の重要な中間物であるが之はフルフラールの苛性アルカリによる Cannizzaro 反應によつてフルフリルアルコールと共に得られる。フルフラールをカルボン酸に酸化する酸化劑は目下 KMnO_4 及び酸化銀しかない。 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ と硫酸を用いる報告は誤りである。⁽¹¹⁾⁽¹⁰⁾

近年フルフラールからナイロン合成に關聯してフルフラールを接觸的に脱 CO してフラン(III)を得る方法が工業化されている。フランの接觸的水素化でテトラヒドロフラン(IV)が好得率で得られる。テトラヒドロフランはすぐれた溶剤であると共に重要な中間體でこれより有用な種々の化合物が合成される。まず HCl 又は HBr によつてテトラメチレンジクロリド又はテブロミド(IX)となり, 之と KCN 又は NaCN からアデボニトリル(XXXIV)がえられ之からヘキサメチレンジアミン(XXXV)及びアデビン酸(XXXVI)が得られてナイロンの原料となる。又脱水によつてブタチエン(VII)が得られ, 大戦中ドイツで工業化された。その他テトラメチレンクロルヒドリンを經てテトラメチレングリコール(V), 酸化により γ -ブチロラクトン(VI), 硝酸酸化により琥珀酸(VII), 重合によりポリテトラヒドロフラン(X), ニツケル觸媒の存在で CO と反應させて δ -ブチロラクトン(XVIII), 更にアデビン酸が得られる。 γ -ブチロラクトンからはピロリドン(XXX)を經て, ドイツで大戦中代用血液に用いられたポリビニルピロリドン(XXXII)が得られ δ -ブチロラクトンからは δ -アノブチリアン酸を經て ϵ -カプロラ

フルフラールをジアセテートとしてニトロ化後アセチル基を放してニトロフルフラールが得られるがこの誘導體とくにセミカルバゾン⁽²¹⁾はすぐれた抗菌性を有し Furacin 等と稱して醫藥として用いられる。

(Ⅲ) 燃料工業に於ける應用及びその可能性

1. 溶劑精製 フルフラールの最も大規模な用途は滑油の溶劑精製である。始めロジン (コロホニウム) の溶劑精製に用いられて淡色良質のロジンが製せられたが 1933 年頃滑油の精製に用いられて以來廣く使用される様になつた。即ちフルフラールによつて不飽和及び芳香族炭化水素及び硫黄化合物が溶解除去されて滑油の性能例えば粘度指數、安定性等が改善される。方法は充填塔の下部から豫熱した滑油を上部からフルフラールを送つて約 200°F で向流させ下部からフルフラールが上部から精製油が抜かれ、精製油はその中に溶存するフルフラールを回収し、更に眞空蒸溜で純化される。フルフラールは 99% 以上で回収純化され⁽²¹⁾⁽⁸⁾再び用いられる。

その後フルフラールによる溶劑精製は低沸點石油溜分にも擴大された。即ち重油、ガス油、燈油等をフルフラールで抽出すると不飽和及び芳香族成分及び硫黄化合物が除かれて安定性がまし、特にチーゼル油ではセタン價⁽²²⁾が上昇して品質が改善され、次第に工業化されつつある。その他 C₄ の炭化水素溜分からフチレン⁽²³⁾ブタジエンを分離精製する事にも用いられる。又タール中のアントラセンケキをフルフラールで處理してカルバゾール、フェナンスレンを除き、アントラセン⁽²⁴⁾を得る事にも適している。フルフラールは低温でカルバゾールをよく溶解するが、アントラセンは高温でな

いと溶解し難い。更に從來この目的に用いられているピリヂンに比べて惡臭の少い利點を有する。又近年植物油をフルフラールで處理して之を不飽和の⁽²⁵⁾高い成分と低い成分とに分別する事が廣く行われている。

2. 燃料としての應用 燃料としてフルフラール (沸點 161.7°C) 及びフルフリルアルコール (沸點 170°C) は種々の提案もあるが不安定で保存中に容易に暗色樹脂狀物質や酸性物質等を生じ⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾燃燒熱が低く (各 5,831 cal/g 及び 6,208 cal/g 定容), 石油の主成分をなす飽和炭化水素と溶解し難くガソリン混用燃料として適当でない。殊に前者は水とも難溶であり、後者は水と自由に混合する。

フラン核の飽和されたフルファリルアルコール (沸點 177.5~8.7°C; $d_4^{20}=1.0537$) は甚だ安定で保存が出来、樹脂化もしない。石油とよく混合し、⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾燃燒熱 8,938 (定容), 6,947 (定壓) cal/g はエタノールの 7,094 (定容), 7,104 (定壓) cal/g に近く、⁽¹⁷⁾オクタン價 76 で自動車用燃料としては充分である。従つてガソリン混用燃料としてエタノールと同様に使用の可能性が考えられる。しかして炭化水素のうちナフテン族及び芳香族炭化水素とは自由に混合するが、パラフィン族とは自由な割合には混合せず、ある割合の範圍では 2 層に分れるが、少量のナフテン族、芳香族炭化水素又は無水アルコールの存在ではパラフィン族炭化水素とも自由な割合で混合する。水とも自由な割合に混合し、少量の水の存在で炭化水素から分離してしまう點でエタノールの場合と同様であるが、エタノールの場合と異つて水と共沸混合物を作らず、分溜によつて容易に脱水出来る。⁽³³⁾

第 4 表 フラン系化合物のオクタン價と自然發火溫度

物 質	沸 點 (°C)	自然發火溫度 ⁽²⁸⁾	混合物のオクタン價		オクタン價又は
		(°C)(發火待時間(秒))	混合割合 (Vol%)	オクタン 價	混合オクタン價
フル フ ラ ー ル	162	389 (10.1)	100	45.8	45.8 ⁽²⁸⁾
フルフリルアルコール	170	446 (10.7)	—	—	—
フルファリルアルコール	177.5~8.7	324 (7)	100	76.0	76.0 ⁽¹⁵⁾
			50	65.0(a)	80.8
フ ラ ン	31~2	516 (6.5)	—	—	—
メ チ ル フ ラ ン	63~64.5	445 (10.2)	100	85.5	85.5 ⁽³³⁾
			20	70.2(a)	152
			50	80.8(a)	111.8
			20	96.9(b)	91.7
テトラヒドロフラン	65.5~6.5	298 (10)	20	49.8(a)	49.8 ⁽³³⁾
テトラヒドロメチルフラン	79.8~80.5	326 (9)	20	53.0(a)	65.8 ⁽³³⁾

(a) 基本ガソリンのオクタン價 49.8

(b) 基本ガソリンのオクタン價 98.2

Bayan 及び Beati⁽⁸¹⁾ によれば自動車燃料としてフルフラールは不適當であり、その水素化物フルフリルアルコール、フルファリルアルコール、メチルフラン、メチルテトラヒドロフランのうちメチルテトラヒドロフラン (沸點 79.8~80.5°C; $d_4^{20}=0.8539$) のみが自動車燃料として適當であると報告している。各のオクタン價は 53~4, 83~4, 82.5 及び 74 である。

フランはやや低い沸點 (31.0~32.0°C; $d_4^{20}=0.9366$; 燃焼熱 7,347 cal/g (定容)) を有するが、Nisbet⁽³²⁾ によればこのものは低いオクタン價のガソリンに混ざると著しくそのオクタン價を上昇し、例えばオクタン價 52.5 のガソリンに対する 10% 混合オクタン價は 174.5 に達する。又加鉛効果も良好である。しかしオクタン價の上昇は混合割合の増加及び基本ガソリンのオクタン價が高いと減少する。又工業用イソオクタンに混合すると逆にオクタン價を低くする。我々はフルフラールを約 250°C で銅クロマイト觸媒で水素化してメチルフラン (沸點 63~64.5°C; $d_4^{20}=0.9128$) を稍多量に作り、オクタン價を測定した結果、自身のオクタン價は 85.5 であるがフランと同様に低いオクタン價のガソリンに混する時オクタン價の上昇率が高く、20% オクタン價は 152 に達した。フランと同様に工業イソオクタンに混する時はオクタン價を低下する。恐らくフランもメチルフランと同様に自身のオクタン價は 100 より低いものであろう。メチルフランは稍不安定で酸で樹脂化する。我々の測定したメチルフランその他のオクタン價及び自然發火温度を第4表に示す。

メチルフランはフルフラール又はフルフリルアルコールを銅觸媒で約 250°C で液相加壓水素化して 30~40% の得率で他の種々の副生物と共に得られる。最近になつて反應温度は 200~230°C 又は 250°C で銅クロマイト-活性炭觸媒を用い、水素化を氣相で行う時は 90~95% の好得率で得られる様になり、フルフラールの新しい利用方法として注目される。殊に燃料として利用する爲にはメチルテトラヒドロフランへの途が開けたわけである。メチルフランの水素化で得られるメチルテトラヒドロフランは Bayan 及び Beati⁽⁸¹⁾ の報告の様にガソリン混用燃料として適當と考えられる。安定で燃焼熱高く (恐らくテトラヒドロフランより大)、ガソリンとの混合性がよく、オクタン價は 74 である。

テトラヒドロフラン (沸點 66~7°C; $d_4^{20}=0.8884$; 燃焼熱 (定容) 8,315 cal/g)⁽⁵¹⁾ も恐らくこの目的に使用出来るこのものはナイロンの中間物として工業的にフルフラールから作られる他に、Reppe の合成化学で

アセチレンからも出来る。デオキサンの様に水と自由に混合するが、同時に炭化水素その他の有機溶媒ともよく混合し恐らくエタノールの媒溶剤としても價值があろう。デヒドロピランの水素化で得られるテトラヒドロピラン (沸點 88°C; $d_4^{20}=0.8816$) も恐らく同様の目的に使用できよう。

フルフラールの水素化の條件によつてはアミルアルコール (正ペンタノール-2 及び-1, 沸點各 118°C 及び 137°C) を生じ、これは燃料として使用しうるものであるが、通常その量は少い。我々が反應温度 200~250°C でコバルト觸媒を用いて水素化した時、水素化分解が著しく起り、得率約 30~35% を得た。⁽³⁵⁾

3. ビリヂンの合成 ビリヂンは高温タールにごく少量含まれるのみで種々の用途があるのに供給不足であるが近年フルフラールからの合成が試みられている。ビリヂン分子を構成する 5 つの直鎖状炭素鎖はそのままフルフラール又はペントーズに含まれている。フルフラールからビリヂン核の生成に關しては古くから知られた反應があり、フルフラールとアニリン及び鹽酸アニリンをアルコール中で室温で混合すると直ちに反應して紅紫色の色素を晶出する (得率約 80%) このものをアルコール又は醋酸で加熱するとビリヂン核を有する N-phenyl- β -oxypiridinumchlorid を生ずるが、このものからビリヂンを得る途は未だ開かれていない。⁽³⁶⁾⁽³⁷⁾

中間に生ずる色素の構造は最近種々論議があるが、古い開鎖式即ち Oxyglutacondialdehyddianilchlorhydrat とみなすべきが適當であり、これに二重結合及び電荷の位置の異つた電子構造が量子力學的に共鳴を行うものと考えられる。⁽³⁷⁾

麻生氏はフルフラールを硫酸アンモニウム及び水と加壓下に 155~160°C に 2.5 時間反應させて β -オキシビリヂンを少量 (得率 10%) 得た。フルファリルアルコールの氣相接觸的脱水で環の擴大したデヒドロピランを作り (アルミナ 350°C, 得率約 70%), これとアンモニアをアルミナを付けた酸化クロム觸媒に 400°C で通し、1% のビリヂンと 9% のベビリヂンが得られ、又テトラヒドロピランとアンモニアをアルミナに 400°C で通じて 16% のベビリヂンと痕跡のビリヂンが得られ、フルファリルアルコールとアンモニアを 400°C でアルミナ上に通じて 3% のビリヂンと

8% のピペリジンが得られる。⁽⁴¹⁾ 正アミルアミン及びデメチルアミンはアルミナにつけた酸化クロム觸媒では環式化しない。又フルフリルアルコールとアンモニアを液相低温及び気相高温で反応を試みたが、⁽⁴¹⁾ ピペリジンを生じない。ピペリジンは酸化、脱水素等によつてピリジンとなる。又フルフリルアミンを Raney-Ni を用いて稍高温で加圧水素化すると(始め 140°, 後 200 ~ 215°C), 9% のピペリジンと 40% の N-テトラヒドロフルフリルピペリジンが得られる。⁽⁴²⁾

フルフラールからピリジンの合成は以上の如き種々なる途が考えられるが未だ満足な結果は得られておらず、今後研究の餘地が多い。

4. その他の應用 自動車その他内燃機関の冷却の水結防止劑としてエチレングリコールが廣く用いられているが、⁽⁴³⁾ フルフリルアルコール又はフルファリルアルコールを使用する可能性もある。フルフラールの水素化に於て條件により 2 種のグリコール (Pentandiol-1.2 及び -1.5) を副生するが主生成物としては得られ

ない。フルファリルアルコールのエーテル結合を加水分解すれば Pentantriol-1.2.5. を生じこのものはグリセリンに似た粘性の大きな液體であり近年になつて次の反應経路で好得率で得られる。恐らくグリセリン代用物として用いられよう。その他臭化水素、無水醋酸

と鹽化亜鉛を用いる開環方法もある。

我々はフルフラールとアセトンとの縮合物フルフリリデンアセトン及びデフルフリリデンアセトンを銅クロマイト及びニッケル觸媒 (Ni-珪藻土及び Raney Ni) を用いて水素化して銅クロマイトでは 1-フリルブタノール-3 及び少量の正ブチルフラン、ニッケルでは 1-テトラヒドロフリルブタノール-3 及び少量の正ブチルテトラヒドロフランを得、デフルフリリデンアセトンも同様に水素化して 1.5-デフルリルペンタノール-3 及び 1.5-デテトラヒドロフリルペンタノール-3⁽⁴⁸⁾ が得られるが、何れも粘度の割合少い液體であつた。

次に環を有するケトンとしてシクロヘキサノンを選び之とフルフラールを縮合させて得られるモノ及びデ

フルフリリデンシクロヘキサノンを水素化した。

これらの水素化生成物は粘度が相當大きいグリセリン⁽⁴⁸⁾狀の液體である事を見出した。我々は以上の如くにしてグリセリン代用物又は更に潤滑油代用物を得る希望を有している。

(IV) 結 言

我國に於てフルフラールの生産は戦時中多少行われたが、戦後は甚だ振わず生産量も至つて少い。しかし豊富な原料を用いて多量に安價な工業藥品として製造される事は今後期待される。石油資源の豊富な米國と異り、我が國では將來燃料工業において溶劑としてのみならず、代用燃料として、又潤滑油原料その他として今後一層研究の必要を痛感するものである。

文 献

- (1) *Ind. Eng. Chem., News Ed.*, **15**, 269, 1937, 参照, 鳩山正祥, 化學評論, **9**, 155, 223, 425, 1943.
- (2) 井本稔; 工化, **44**, 1002, 1941; B. H. Wojcik, *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 210, 1948; 勝野正治 化學と工業, **1**, 179, 1948.
- (3) 寺本四郎, 安田三郎, 醸造學雜誌, **19**, 435, 1941.
- (4) N. A. Milas & A. McAlevy, *J. Amer. Chem. Soc.*, **56**, 1219, 1934.
- (5) Marcusson, *Ber.*, **54**, 542, 1921; **58**, 869, 1925.
- (6) A. P. Dunlop, P. R. Stout, S. Swadeth, *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 705, 1946; A. P. Dunlop, *ibid.*, **40**, 204, 1948; G. O. Schenk: *Ber.*, **77**, 661, 1944.
- (7) 井本稔, 川田恒爾, 工化, **46**, 457, 1943; A. P. Dunlop, *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 204, 1948; Mouren, *Durfrasse, Chem. et. Ind.*, **47**, 819, 1928 等
- (8) 八濱義和, 工化, **46**, 995, 1943; F. N. Peters, *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 200, 1948; **31**, 178, 1939; **28**, 755, 1936; C. S. Miner, J. P. Trickey & H. J. Brownlee, *Chem. Met. Eng.*, **27**, 299, 362, 1922; 勝野正治, 化學と工業, **1**, 179, 1948; 西海技東雄, 藥學研究, **21**, 150, 1949 等
- (9) 八濱義和, 井本稔及共同研究者, 工化, **44**, 1045, 1941; **45**, 1053, 1942, 以後多數の報文
- (10) 参照, 井本稔, 工化, **46**, 96, 1943.
- (11) C. D. Hurd, Garrett & Osborne, *J. Amer. Chem. Soc.*, **55**, 1082, 1933.
- (12) 参照, 水谷久一, 化學と工業, **1**, 42, 1948; 水谷, 合成纖維, 合成樹脂, 上巻, **88**, 1948 等
- (13) 参照, 岩倉義男, 化學と工業, **1**, 93, 1948; 國近三吾, 化學の領域, **3**, 393, 1949; 吉河清, 藥學誌, **3**, 219, 1949 等
- (14) N. A. Milas & W. L. Walsh, *J. Amer. Chem. Soc.*, **57**, 1389, 1935; N. A. Milas. *ibid.*, **49**, 2005, 1927, *Org. Synth.*, **11**, 15, 1931 等
- (15) 勝野正治, 工化, **46**, 114, 864, 1943; 工化會 1941 年 4 月年會講演, 工化, **47**, 103, 1944.
- (16) C. H. Kline, J. Turkevich, *J. Amer. Chem. Soc.*, **67**, 498, 1945; R. Paul, *Compt. rend.*, **196**, 1409, 1933; *Bull. Soc. Chim.*, [4], **53**, 1489, 1933; [5], **5**, 919, 1933; C. W. Cass, *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 216, 1948.
- (17) L. E. Schniepp, H. H. Geller & R. R. Korff, *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 672, 1947; L. W. Burnett, I. B. Johns, R. F. Holdren & R. M. Hixon, *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 502, 1948; L. W. Burnett, *Iowa State Coll. J. Sci.*, **19**, 9, 1944 等
- (18) 勝野正治, 芦田誠二, 工化會 1947 年 4 月年會講演
- (19) 藪田貞次郎, 日本農藥化學會誌, **4**, 214, 1928; 玉利勤次郎, 同誌, **17**, 321, 1941; 藪田, 玉利, 同誌, **18**, 1041, 1942.
- (20) M. C. Dodd, W. B. Stillman, M. Roys & C. Crosby, *J. Pharm. & Exptl. therap.*, **82**, 11, 1644 等; 参照, 關澤剛, 藥學研究, **21**, 126, 1949; 西海技東雄, 同誌 **21**, 157, 1949; 醫學のあゆみ, **4**, 160, 1947 等
- (21) G. R. Bryant, R. E. Manley & B. Y. McCarty, *Oil & Gas J.*, **33**, 50, 1935; 参照: F. N. Peters, *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 755, 1936 等
- (22) L. C. Kemp, G. B. Hamilton, H. H. Gross, *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 220, 1948.
- (23) (22); C. K. Buell, R. G. Boatright, *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 695, 1947.
- (24) 橋爪晃十, 工化, **50**, 43, 1947; A. O. Jaeger, *U. S. Patent*, 1,993,713, 1928.
- (25) S. W. Gloyer, *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 228, 1948.
- (26) P. Landrien, F. Baylocq & J. R. Johnson, *Bull. Soc. Chim.*, [4], **45**, 36, 1925; *Chem. Ab.*, **23**, 2967, 1926.
- (27) P. Miller, *Iowa State Coll. J. Sci.*, **10**, 91, 1936; *Ch. Ab.*, **30**, 2477, 1936.

- (28) 諏訪哲郎, 勝野正治, 押田賢治, 工化, 47, 636, 638, 1944.
- (29) 勝野正治, 安藤宏, 工化, 49, 53, 1946.
- (30) 勝野正治, 安藤宏, 長岡叔應, 工化會1943年年會講演, 工化, 46, 102C, 1943.
- (31) S. Bayan, Z. Beati, *Chimica e industria (Italy)*, 23, 432, 1941; *Ch. Ab.* 36, 7262, 1942.
- (32) H. S. Nisbet, *J. Inst. Petrol. Techn.*, 27, 293, 1941.
- (33) 勝野正治, 諏訪哲郎, 押田賢治, 工化會1944年5月年年會講演
- (34) R. Connor & H. Adkins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 4678, 1932; 杉野喜一郎, 古見眞幸, 日化, 62, 1057, 1941; 水口純, 工化, 46, 1043, 1943; 八濱義和, 井本稔, 川田恒爾, 工化, 45, 471, 1942 等
- (35) 勝野正治, 芦田誠二, 日化會1949年4月年年會講演
- (36) Th. Zineke & G. Mühlhausen, *Ber.*, 38, 3824, 1905; W. König, *J. prakt. Chem.*, 72, 555, 1905.
- (37) W. Dieckmann & L. Beck, *Ber.*, 38, 4122, 1905.
- (38) B. R. Riegel & M. Hathaway, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1835, 1941.
- (39) 勝野正治, 化學と工業, 1, 185, 1948; 日化會 1948 年 4 月年年會講演會
- (40) 麻生清, 理研報, 18, 171, 182, 1939.
- (41) G. H. Kline, J. Turkevich, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1710, 1944.
- (42) C. L. Wilson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 693, 1945.
- (43) Schenk & Gellendien, *U. S. Patent*, 2, 094,504, 1937.
- (44) R. W. Cairus, *U. S. Patent*, 1,992, 469, 1935.
- (45) R. Paul, *Compt. rend.*, 192, 1574, 1931; *Ann. Chim.*, 18, 303, 1932; 27, 1615, 1933.
- (46) R. Paul, *Compt. rend.*, 211, 645, 1940; *Zentr.*, I, 2930, 1941; 井上喜久夫, 岡山篤夫, 藥誌, 64, 151, 1944.
- (47) R. Paul, *Compt. rend.*, 195, 1289, 1932; 208, 587, 1939.
- (48) 勝野正治, 芦田誠二, 日化會 1948 年 4 月年年會講演
- (49) 芦田誠二, 江川政吾, 勝野正治, 日化會1950年4月年年會講演
- (50) 勝野正治, 工化, 46, 1034, 1943; 47, 101, 1944.

The Utilization of Furfural

Masaharu Katsuno and Seiji Ashida

SYNOPSIS:—Furfural can be utilized for various purposes as it is very abundant in its resources. In this review, production, property and main uses of furfural, especially the application in the fuel industry are stated. In the fuel industry, furfural is first used for solvent refining. It has been used for refining of lubricant for many years, and recently of diesel oil, fatty oil and anthracene cake in coaltar. Furfural itself is not suitable as fuel but tetrahydrofurfuryl alcohol and methyl tetrahydrofuran etc. are possible to be used for blending with gasoline. Methylfuran has high blending octane number. The others, tetrahydrofurfuryl alcohol and furfuryl alcohol as anti-freezer of condensed water of a internal combustion engine and synthesis of pyridine from furfural closely take part in the fuel industry.