

Behandeln mit kalter, verdünnter Salzsäure wird er nicht verändert; Kalilauge verseift ihn beim Erwärmen unter Rückbildung von Furfurbernsteinsäure.

0.1596 g Sbst.: 21.2 ccm N (21°, 759 mm).

$C_8H_{10}N_2O_2$. Ber. N 15.38. Gef. N 15.18.

Es seien noch das Dihydrasid der Furfurbernsteinsäure und dessen Dibenzalverbindung erwähnt. Das Hydrasid wurde nach der gewöhnlichen Methode aus Furfurbernsteinsäureäthylester und Hydrazinhydrat dargestellt. Nach der Bearbeitung des Reactionsproductes mit absolutem Alkohol, Waschen mit Alkohol und Aether, Lösen in 96-proc. Alkohol und Ausfällen mit Aether wurde das reine Hydrasid als weisses Pulver erhalten, welches bei 159—161° schmolz. Dasselbe löst sich in Wasser in jedem Verhältniss, ist schwer löslich in absolutem Alkohol und unlöslich in Aether.

0.1595 g Sbst.: 36.6 ccm N (17.5°, 755 mm).

$C_9H_{12}N_4O_2$. Ber. N 26.41. Gef. N 26.49.

Die Dibenzalverbindung des Hydrasids scheidet sich beim Schüttern der wässrigen Lösung von 1 Mol.-Gew. Hydrasid mit 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd als weisses Pulver aus. Nach dem Umkrystallisiren aus 80-proc. Alkohol schmilzt der Körper bei 199—200°.

0.2482 g Sbst.: 31.2 ccm N (15.5°, 761.1 mm).

$C_{22}H_{20}N_4O_2$. Ber. N 14.43. Gef. N 14.76.

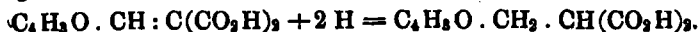
Chemisches Laboratorium der Universität Helsingfors.

69. S. S. Sandelin: Ueber Furfurylbernsteinsäure.

(Eingegangen am 8. Februar.)

Im Zusammenhang mit voranstehender Arbeit — Versuchen zur Darstellung des Furthiänylmethans — habe ich die Furfurylbernsteinsäure dargestellt. Diese Arbeit, welche bereits zusammen mit der vorigen in schwedischer Sprache publicirt worden ist, mag nachfolgend in aller Kürze mitgetheilt werden.

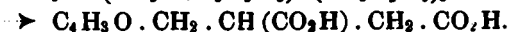
Die Furalmalonsäure nimmt, wie Marckwald¹⁾ gezeigt hat, beim Behandeln mit Natriumamalgam und Wasser leicht Wasserstoff auf und geht in Furfurylmalonsäure über:



Durch Esterification, Combiniren mit Chloressigester, Verseifen des entstandenen Furfuryläthenyltricarbonsäureäthylesters und Ab-

¹⁾ Diese Berichte 21, 1080.

spalten von Kohlendioxyd wurde daraus die Furfurylbernsteinsäure erhalten:



Die Furalmalonsäure (Schmp. 207.5°) wurde nach Liebermann's¹⁾ Vorschrift in ca. 40 pCt. Ausbeute erhalten; die Furfurylmalonsäure nach Marckwald²⁾ aus roher Furalmalonsäure in ca. 90-procentiger Ausbeute (Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol 127°).

Furfurylmalonsäurediäthylester wurde nach der gewöhnlichen Methode mittels Alkohol und concentrirter Schwefelsäure aus der entsprechenden Säure erhalten. Nach gehöriger Reinigung wurde das erhaltene Oel im Vacuum fractionirt, wobei der Ester sich als bei 171—173° (Druck 33 mm) siedendes, lichtgelbes Oel mit schwachem Fruchtgeruch erwies; derselbe siedet bei gewöhnlichem Luftdruck unter geringer Zersetzung bei 265—267°.

0.3276 g Sbst.: 0.7200 g CO₂, 0.2044 g H₂O. — 0.3247 g Sbst.: 0.7180 g CO₂, 0.2041 g H₂O.

C₁₂H₁₆O₅. Ber. C 60.00, H 6.66.

Gef. » 59.67, 60.32, » 6.95, 6.98.

Furfuryläthylenetricarbonsäureäthylester. Es wurde zur Darstellung dieses Körpers 1 Atom-Gew. Natrium in der zehnfachen Menge absoluten Alkohols gelöst und zur Lösung 1 Mol.-Gew. Furfurylmalonsäureester und 1 Mol.-Gew. Chloressigester gegeben. Nach kurzer Zeit fing die Reaction von selbst an, und die Erwärmung steigerte sich bis zum Sieden des Alkohols. Hiernach wurde noch ca. 1/2 Std. auf dem Wasserbade erwärmt. Die Lösung wurde dann vom abgeschiedenen Kochsalz abgesehen, dieses mit Alkohol ausgewaschen und die vereinigten Lösungen mit viel Wasser versetzt. Der ausgeschiedene Ester wurde in Aether aufgenommen, wie gewöhnlich gereinigt und dann im Vacuum fractionirt, wobei der Ester als unter 25 mm Druck bei 212—213.5° siedendes, dickflüssiges, gelbes, angenehm riechendes Oel erhalten wurde. Ausbeute ca. 40 pCt.

0.2764 g Sbst.: 0.5981 g CO₂, 0.1722 g H₂O.

C₁₆H₂₂O₇. Ber. C 58.88, H 6.74.

Gef. » 59.01, » 6.92.

Furfuryläthylenetricarbonsäure. Der oben beschriebene Ester wurde auf dem Wasserbade mit ca. dreimal so viel alkoholischer Kalilauge als die Theorie erfordert, erhitzt, bis Wasser keine Oelabscheidung mehr gab. Nach dem Verdunsten des Alkohols, Lösen des Rückstandes in Wasser, Ansäuern und Extrahiren mit

¹⁾ Diese Berichte 27, 285.

²⁾ l. c.

Aether, sowie Abdestilliren des Letzteren, wurde die Säure als rein weisse, feste Masse erhalten. Diese kann durch Lösen in warmem Aether und Ausfällen mit Ligroin gereinigt werden; beim langsamen Verdunsten der absolut alkoholischen Lösung im Exsiccator über Schwefelsäure, kam die Säure in mikroskopischen Nadeln heraus. Dieselbe ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in Benzol, Ligroin und Chloroform; sie schmilzt beim langsamen Erhitzen unter Gasentwicklung bei 155—156°.

0.2225 g Säure verbrauchte 13.6 ccm $\frac{1}{5}$ -n. KOH-Lösung; ber. 13.7 ccm.
0.2156 g Sbst.: 0.3926 g CO₂, 0.0846 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₇. Ber. C 49.59, H 4.13.

Gef. » 49.66, » 4.35.

Furfurylbernsteinsäure. Wird Furfuryläthylen-tricarbon-säure im Paraffinbade auf 155—160° erhitzt, so spaltet sie Kohlensäure ab und geht in freie Furfurylbernsteinsäure über. 12.8 g der Tricarbon-säure verloren so an Gewicht 2.5 g (ber. 2.3 g). Nachdem die Gas-entwicklung zu Ende war, wurde der Rückstand mehrmals aus Wasser umkrystallisirt, und stellte dann ein schwach gelblich gefärbtes, undeutlich krystallinisches Pulver dar, welches bei 139.5—140° schmolz. Aus Alkohol wird die Säure durch Ligroin in Form glän-zender Blättchen abgeschieden (Schmp. 139.5—140°); beim freiwilligen Verdunsten ihrer Lösung in Eisessig traten ebenfalls Blättchen auf. In Ligroin, Benzol und Chloroform ist die Säure unlöslich.

0.1210 g Säure verbrauchte 6.2 ccm $\frac{1}{5}$ -n. KOH-Lösung; ber. 6.1 ccm.

0.3006 g Sbst.: 0.6018 g CO₂, 0.1387 g H₂O. — 0.2019 g Sbst.: 0.4022 g CO₂, 0.0914 g H₂O.

C₉H₁₀O₅. Ber. C 54.54, H 5.05.

Gef. » 54.59, 54.33, » 5.13, 5.03.

Die Säure wird von Acetylchlorid und Acetanhydrid verharzt; zur trocknen Destillation stand eine zureichende Menge nicht zu Gebote, weshalb auf die Darstellung des Anhydrids verzichtet werden musste. Von Phosphorsulfid wird sie zersetzt. Die Salze sind wenig charakteristisch.

Furfurylbernsteinsäurediäthylester. Die Säure wurde mit absolutem Alkohol und concentrirter Schwefelsäure esterificirt und der Ester nach gehöriger Reinigung im Vacuum fractionirt. Man erhielt so ein lichtgelbes Oel, welches unter 67 mm Druck bei 213.5—215° sott.

0.1767 g Sbst.: 0.3986 g CO₂, 0.1168 g H₂O.

C₁₃H₁₈O₅. Ber. C 61.41, H 7.09.

Gef. » 61.52, » 7.34.

Chemisches Laboratorium der Universität Helsingfors.