

70. S. S. Sandelin: Ueber Furoylessigsäure und Furmethylketon.

(Eingegangen am 8. Februar.)

Eine neuerdings publicirte Arbeit von R. Marquis <sup>1)</sup> veranlasst mich, über einige Versuche zur Darstellung des Furanamins vorläufig mitzutheilen, obwohl dieselben noch nicht zum völligen Abschluss gelangt sind. Von denselben Gedanken geleitet wie der oben genannte Verfasser, habe ich durch Darstellung des Furmethylketons und Umlagerung von dessen Oxim zum Acetylderivat des Furanamins zu gelangen versucht. In der That bin ich durch Einwirkung der Beckmann'schen Mischung auf das Oxim zu einem bei 108° schmelzenden, stickstoffhaltigen Körper gelangt, dessen Menge jedoch zur Analyse unzureichend war. Aus einem ungereinigten Umlagerungsproduct habe ich durch Behandeln mit kaltem Alkali und mit Benzoylchlorid nach Baumann-Schotten einen in Wasser unlöslichen Körper erhalten, der aus Alkohol in langen, gelblichen Nadeln krystallisirt und bei 99° schmilzt. Derselbe enthält ebenfalls Stickstoff. Ueber diese Körper hoffe ich bald Näheres berichten zu können.

Die Darstellung des Furmethylketons habe ich folgendermaassen vorgenommen. Aus Brenzschleimsäureester und Essigester habe ich durch Behandeln mit Natrium nach der von Claisen und Lowman <sup>2)</sup> für die Darstellung von Benzoylessigester angewandten Methode den Furoylessigester,  $C_4H_3O.CO.CH_2.CO_2C_2H_5$ , erhalten. Mit Schwefelsäure verseift, geht dieser in Furmethylketon,  $C_4H_3O.CO.CH_3$ , über.

Furoylessigsäureester. Zwei Mol.-Gew. reiner Essigester wurden mit einem Atomgewicht in dünne Scheiben zerschnittenen Natriums versetzt. Die Mischung wurde dann auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Lösen des Natriums 24 Stunden weiter erhitzt. Das breiige Reactionsproduct wurde nach dem Erkalten mit der berechneten Menge Eisessig versetzt, wobei dasselbe erstarrte. Es wurde dann Wasser zugegossen, wobei eine ölige Schicht auftrat, welche, nach dem Waschen und Trocknen, im Vacuum mehrmals fractionirt wurde. Der Ester ging als gelbgrünes, beinahe geruchloses, unter 33 mm Druck bei 170° siedendes Oel über.

0.1945 g Sbst.: 0.4228 g  $CO_2$ , 0.0964 g  $H_2O$ .

$C_9H_{10}O_4$ . Ber. C 59.34, H 5.49.

Gef. » 59.28, » 5.51.

Kupferverbindung,  $(C_9H_9O_4)_2Cu$ . Beim Schütteln einer alkoholischen Lösung des Esters mit einer wässrigen Lösung von neu-

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 32.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 20, 653.

tralem Kupferacetat wurde ein grüner, kleinkrystallinischer Niederschlag erhalten, welcher nach Abfiltriren, Waschen mit Alkohol und Wasser, sowie Trocknen bei 175° schmolz.

0.1698 g Sbst.: 0.0316 g CuO.

$C_{18}H_{18}O_8Cu$ . Ber. Cu 14.82. Gef. Cu 14.84.



Ein Mol.-Gew. Furoylessigester wurde mit etwas mehr als einem Mol.-Gew. Phenylhydrazin vermischt und einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten erstarrte das Reactionproduct vollständig und wurde dann mit Alkohol ausgewaschen und in siedendem absolutem Alkohol gelöst. Beim Erkalten schied sich das Pyrazolon in farblosen Blättern aus, welche unter Braunfärbung bei 179° schmolzen.

0.1444 g Sbst.: 15.8 ccm N (19°, 753.2 mm).

$C_{13}H_{10}N_2O_2$ . Ber. N 12.39. Gef. N 12.52.

Furmethylketon. 25 g einmal destillirter Furoylessigester wurden mit einer Mischung von 250 g Wasser und 10 g concentrirter Schwefelsäure am Rückflusskühler gekocht, bis nach 2½ Stunden keine Kohlensäureentwicklung mehr durch Barytwasser nachgewiesen werden konnte. Die Flüssigkeit war dann vollkommen homogen. Nach dem Erkalten wurde mit Aether extrahirt und nach dem Trocknen und Abdestilliren des Aethers fractionirt, wobei man das Keton als krystallinische, bei 33° schmelzende, schwach gelbgefärbte Masse, die bei 173° sott, erhielt. Es zeigte angenehmen, aromatischen Geruch.

0.1971 g Sbst.: 0.4718 g CO<sub>2</sub>, 0.0969 g H<sub>2</sub>O. — 0.1980 g Sbst.: 0.4750 g CO<sub>2</sub>, 0.0992 g H<sub>2</sub>O.

$C_8H_8O_2$ . Ber. C 65.45, H 5.45.

Gef. » 65.28, 65.43, » 5.46, 5.57.

#### Phenylhydrazon des Furmethylketons, $C_4H_3O \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$ .

Das Hydrazon wurde durch Behandeln des Ketons mit etwas mehr als der berechneten Menge Phenylhydrazin bei Wasserbadwärme erhalten. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhielt man es als einen in schönen, gelbbraunen Blättchen krystallisirenden Körper vom Schmp. 86.5°. Beim Stehen werden die Blätter nach und nach unter Annahme einer dunkleren Farbe verharzt.

0.1846 g Sbst.: 22.6 ccm N (21°, 758.0 mm).

$C_{12}H_{12}N_2O$ . Ber. N 13.93. Gef. N 13.96.

Furmethylketoxim,  $C_4H_5O \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$ .

2 g Furmethylketon wurden, in ca. 10 ccm absoluten Alkohols gelöst, mit 1.5 g Hydroxylaminchlorhydrat und 1 g trockner Soda versetzt und dann 3 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde von Natriumchlorid und unverändertem Natriumcarbonat abfiltrirt und die Lösung zur Trockne verdampft. Das Oxim scheidet sich dabei als schöne, weisse, verzweigte Krystallblätter ab. Beim Verdunsten der Lösung trat ein sehr prägnanter Geruch nach Jodoform und Phenol auf, welchen Geruch auch das reine Oxim, obwohl schwächer, zeigt. Nach Waschen mit Wasser und Trocknen auf Porzellan war das Oxim sofort rein und zeigte einen Schmelzpunkt von  $92^{\circ}$ .

0.2110 g Sbst.: 23.5 ccm N ( $20^{\circ}$ , 752 mm).

$C_6H_7NO_2$ . Ber. N 12.80. Gef. N 12.92.

An dieser Arbeit haben die Studirenden Freiherr G. Corpelan und Hr. Th. Kumlin theilgenommen.

Chemisches Laboratorium der Universität Helsingfors.

71. Fr. Fichter, Joseph Enzenauer u. Emil Uellenberg:  
Ueber das 1-Phenyl-4-methylpyrazolon.

(Eingegangen am 6. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Im Verlaufe einer Untersuchung über die Reactionen zwischen aromatischen Basen und den drei isomeren Dibrombrenzweinsäuren, über welche gelegentlich eingehend berichtet werden soll<sup>1)</sup>, erhielt Hr. J. Enzenauer durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Citradibrombrenzweinsäure ein gut krystallisirtes Product von der Formel  $C_{10}H_{10}N_2O$ ; die nähere Charakterisirung des Körpers wurde theils von Hrn. Enzenauer, theils von Hrn. E. Uellenberg durchgeführt, und wir möchten unser Resultat hier kurz mittheilen.

Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Citradibrombrenzweinsäure wird am besten folgendermaassen ausgeführt. Zu einer wässrigen Lösung von Citradibrombrenzweinsäure (1 Mol.) setzt man Phenylhydrazin (3 Mol.) und erwärmt auf dem Wasserbad; die Base löst sich zunächst klar auf, aber sofort tritt eine lebhaft Kohlendioxydentwickelung und gleichzeitig die Abscheidung eines gelbrothen, etwas schmierigen, aus Nadeln bestehenden Niederschlags ein: dieser

<sup>1)</sup> J. Enzenauer, Diss. Basel 1900.