

### 147. Tibor Széki und Éva László: Über einige neue Furancarbonsäurederivate aus Glucose.

[Aus dem Organ.- u. Pharmazeut.-chem. Institut d. Universität Budapest.  
(Eingegangen am 6. Juli 1940.)

In dem älteren Schrifttum befinden sich Angaben über die Kondensation von Amino-zuckern zu heterocyclischen Verbindungen<sup>1)</sup>. Zucker selbst wurde erst verhältnismäßig später zu solchen Untersuchungen herangezogen. E. S. West kondensierte Acetessigester mit Glucose<sup>2)</sup> zu einer Verbindung, die, nach Untersuchungen von García González<sup>3)</sup>, ein Methyl-tetraoxybutyl-furan-carbonsäureäthylester ist. Von den beiden in Betracht kommenden Strukturbildern Ia und Ib ( $R = CH_3$ ) entschied der spanische Forscher zugunsten des letzteren, da die aus der Verbindung durch Permanganat-Oxydation gewonnene Methyl-furandicarbonsäure II beim Erhitzen nicht in ein Anhydrid, sondern unter  $CO_2$ -Abspaltung in eine Methyl-furancarbonsäure III übergeht, wonit nach Reichstein<sup>4)</sup> die  $\alpha$ -Stellung des einen Carboxyls wahrscheinlich ist. In Ermanglung eines direkten Beweises ist demnach die  $\alpha$ -Stellung der Tetraoxybutyl-Seitenkette nur mit Vorbehalt als gesichert zu betrachten.

Wir untersuchten die Kondensation von weiteren enolisierbaren Verbindungen mit Glucose. Nachdem die Versuche Acetylaceton, Acetylaceton sowie Lävulinsäure, Brenztraubensäure, Cyanessigsäure oder deren Ester, ferner Malonester mit Glucose zu kondensieren erfolglos geblieben waren, gelang es uns mit Acetondicarbonsäureester und mit Benzoylessigester schön krystallisierte Kondensationsprodukte herzustellen.

Der mit Benzoylessigester gewonnene 2-Phenyl-5-tetraoxybutyl-furan-carbonsäure-(3)-äthylester (I.  $R = C_6H_5$ ) konnte mit 1.5 Mol. BleiIV-acetat, in Übereinstimmung mit den an 2-Methyl-5-tetraoxybutyl-furan-carbonsäure-(3)-äthylester (I.  $R = CH_3$ ) gewonnenen Versuchsergebnissen von A. Müller und I. Varga<sup>5)</sup>, zu einem 2-Phenyl-5-formyl-furan-carbonsäure-(3)-äthylester (V.  $R = C_6H_5$ ) abgebaut werden. Durch Weiteroxydation dieser Verbindung entstand eine Dicarbonsäure (II.  $R = C_6H_5$ ), welche durch Herstellung einiger Derivate weiter charakterisiert wurde. Mit Benzoylessigester und Maltose, Lactose oder Galaktose entstanden keine isolierbaren Kondensationsprodukte.

Der mit Acetondicarbonsäureester entstehende 5-Tetraoxybutyl-furan-carbonsäure-(3)-essigsäure-(2)-diäthylester (I.  $R = CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ ) wurde durch 1.5 Mol. BleiIV-acetat ebenfalls glatt zu einem öligen 5-Formyl-furan-carbonsäure-(3)-essigsäure-(2)-diäthylester (V.  $R = CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ ) abgebaut, der durch seine wohlkrystallisierten funktionellen Derivate charakterisiert werden konnte.

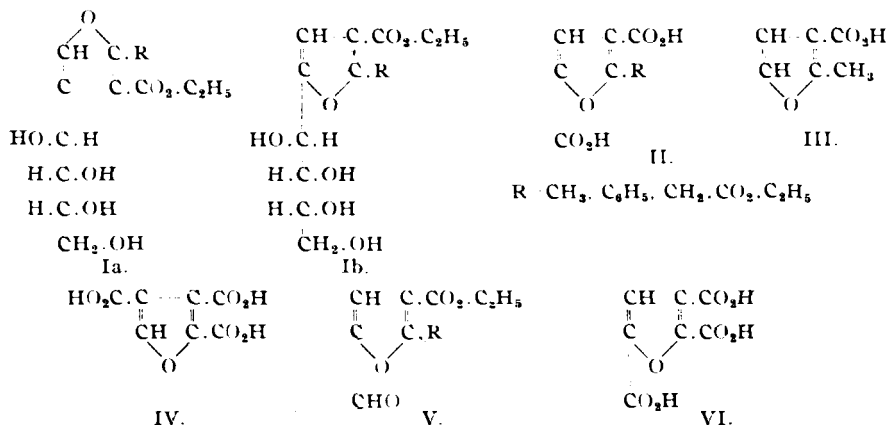
<sup>1)</sup> H. Steudel, Ztschr. physiol. Chem. **23**, 233 [1901]; C. Neuberg u. H. Wolff, B. **34**, 3843 [1901]; H. Pauly u. E. Ludwig, Ztschr. physiol. Chem. **121**, 170 [1922]; K. Ishifuku, Journ. pharmac. Soc. Japan **48**, 81 [1928]; ferner: L. Maquenne u. E. Roux, Compt. rend. Acad. Sciences **132**, 980 [1901]; **134**, 291 [1902]; E. Roux, Compt. rend. Acad. Sciences **138**, 503 [1904]; Bull. Soc. chim. France [3] **31**, 601 [1904]; E. Roux, Compt. rend. Acad. Sciences. **135**, 961 [1902]. <sup>2)</sup> Journ. biol. Chem. **74**, 561 [1927].

<sup>3)</sup> An. Soc. españ. Física Quím. **32**, 815 [1934].

<sup>4)</sup> T. Reichstein u. H. Zschokke, Helv. chim. Acta **14**, 1275 [1931]; **15**, 268 [1932]; F. Reichstein u. A. Grübner, Helv. chim. Acta **16**, 28 [1933].

<sup>5)</sup> A. Müller u. I. Varga, B. **72**, 1993 [1939].

Die eingangs erwähnte, ungenügend geklärte Frage der  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Stellung der Tetraoxybutyl-Seitenkette in diesen Kondensationsprodukten wurde durch Permanganat-Oxydation der Verbindung II,  $R = CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  entschieden. Es wurde hierbei eine Furantricarbonsäure (VI) erhalten, die als bei 68—73° schmelzender Trimethylester mit dem aus dem Schrifttum bereits bekannten, bei 76° schmelzenden Furan-tricarbonsäure-(2.3.5)-trimethylester<sup>6)</sup> identifiziert wurde, während der Trimethylester der Furantricarbonsäure-(2.3.4) (IV)<sup>7)</sup> um etwa 30° höher schmilzt. Die Tetraoxybutyl-Seitenkette befindet sich demnach in  $\alpha$ -Stellung in dem Furankern, und der Strukturbeweis von F. Garcia González erfährt damit volle Bestätigung.



### Beschreibung der Versuche.

#### 2-Phenyl-5-tetraoxybutyl-furan-carbonsäure-(3)-äthylester (Ib, $R = C_6H_5$ ).

5 g Glucose, 2.5 ccm absol. Alkohol, 2.5 ccm Benzoylessigester und 2.5 g frisch entwässertes und fein gepulvertes Zinkchlorid werden auf dem Wasserbad erhitzt, bis die Mischung klar wird (etwa 30 Min.). Nach Zugabe von 25 ccm Wasser und eintägigem Aufbewahren im Eisschrank wird der entstehende Niederschlag abgesaugt und mit Aceton bis zur Farblosigkeit gewaschen. Das Rohprodukt wird aus der 25-fachen Menge Alkohol umkrystallisiert. Lange, weiße Nadeln, Schmp. 176—177°. Ausb. 0.6 g (14% d. Th.).

4.333, 4.132 mg Sbst.: 9.618, 9.215 mg CO<sub>2</sub>, 2.417, 2.313 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub> (336.2). Ber. C 60.7, H 6.0. Gef. C 60.5, 60.8, H 6.2, 6.3.

$[\alpha]_D^{25} = -0.77^\circ \times 25/2 \times 0.2507 = -38.4^\circ$  in Eisessig.

Die Verbindung ist mäßig löslich in Chloroform, Aceton, heißem Alkohol, unlöslich in kaltem Alkohol, Wasser.

#### 2-Phenyl-5-tetraacetoxybutyl-furan-carbonsäure-(3)-äthylester.

0.5 g der obigen Verbindung werden in 3 ccm Pyridin gelöst und unter Eiskühlung mit 2 ccm Essigsäureanhydrid versetzt. Nach 6 Stdn. wird

<sup>6)</sup> T. Reichstein u. A. Grübner, *Helv. chim. Acta* **16**, 555 [1933].

<sup>7)</sup> A. Sutter, *A.* **499**, 47 [1932]; vergl. T. Reichstein, A. Grübner, K. Schindler u. E. Hardmeier, *Helv. chim. Acta* **16**, 276 [1933].

Wasser zugegeben. Das bald erstarrende Öl wird aus Alkohol in großen, flachen Platten erhalten. Schmp. 95°. Ausb. 0.85 g.

4.669, 5.105 mg Sbst.: 10.210, 11.212 mg CO<sub>2</sub>, 2.387, 2.626 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>25</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub> (504.2). Ber. C 59.5, H 5.6. Gef. C 59.6, 59.9, H 5.7, 5.8.

$[\alpha]_D^{20}$ :  $-0.97^\circ \times 10/1 \times 0.1896 = -51.2^\circ$  in Chloroform.

Durch Verseifung nach Zemplén wird die Ausgangsverbindung erhalten, Schmp. und Mischschmp. 175—176°.

Im Gegensatz zur Acetylierung ergab die Benzoylierung nur unkrystallisierbare Öle.

### 2-Phenyl-5-formyl-furan-carbonsäure-(3)-äthylester (V. R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

10.1 g 2-Phenyl-5-tetraoxybutyl-furan-carbonsäure-(3)-äthylester werden in einer Mischung von 38 ccm Eisessig und 180 ccm trockenem Benzol suspendiert und unter Rühren und Eiswasser-Außenkühlung mit 21.4 g Blei IV-acetat in kleinen Portionen versetzt (d. s. 1.5 Mol. Blei IV-acetat bei 93-proz. Reinheit pro Mol. Ib, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Nach erfolgter Oxydation wird die fast klare Lösung filtriert, mit Wasser ausgeschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und unter vermindertem Druck eingedampft. Der Aldehyd bleibt als kaum gefärbte Krystallmasse zurück. Ausb. 6.5 g (90% d. Th.). Das Produkt kann aus Alkohol umkrystallisiert werden und ist leicht löslich in Äther, Benzol und heißem Alkohol, schwerlöslich in Wasser. Schmp. 76°. Es ist optisch inaktiv.

4.450, 4.113 mg Sbst.: 11.265, 10.370 mg CO<sub>2</sub>, 2.002, 1.953 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> (244.1). Ber. C 68.8, H 4.9. Gef. C 69.0, 68.8, H 5.0, 5.3.

Wird die Verbindung in ätherischer Lösung mit konz. Natriumbisulfatlösung geschüttelt, so erfolgt sehr bald die Abscheidung der krystallinen Bisulfat-Additionsverbindung (farblose Plättchen) aus welcher der Aldehyd durch mäßiges Erwärmen mit stark verdünnter Sodalösung leicht regeneriert werden kann.

Semicarbazon: 0.5 g des Aldehyds werden in 2.5 ccm Alkohol heiß gelöst und mit einer Lösung von 0.5 g salzsaurem Semicarbazid und 1 g kryst. Natriumacetat in 3 ccm Wasser in der Wärme versetzt. Nach Abkühlen wird das 0.6 g wiegende Produkt abgesaugt und aus Alkohol in langen Nadeln erhalten. Schmp. 170—171°.

4.427 mg Sbst.: 9.769 mg CO<sub>2</sub>, 2.046 mg H<sub>2</sub>O. — 9.296, 3.773 mg Sbst.: 1.155, 0.470 ccm N<sub>2</sub> (21°, 751 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> (301.1). Ber. C 59.8, H 5.0, N 13.9. Gef. C 60.2, H 5.2, N 13.8.

Phenylhydrazon: 0.5 g des Aldehyds werden in 2.5 ccm Alkohol aufgelöst und mit 0.5 ccm Phenylhydrazin versetzt. Das bald ausgeschiedene Produkt (0.65 g) wird aus Alkohol umgelöst. Gelbe Plättchen vom Schmp. 124—126°.

4.744 mg Sbst.: 12.570 mg CO<sub>2</sub>, 2.490 mg H<sub>2</sub>O. — 3.226, 5.004 mg Sbst.: 0.246, 0.385 ccm N<sub>2</sub> (21—22°, 756 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (334.14). Ber. C 71.8, H 5.4, N 8.4. Gef. C 72.2, H 5.9, N 8.6, 8.6.

### 2-Phenyl-furan-dicarbonsäure-(3.5) (II. R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

3 g 2-Phenyl-5-formyl-furan-carbonsäure-(3)-äthylester werden mit 7.8 g Silberoxyd vermischt und mit 100 ccm 15-proz. Natron-

lauge 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Die Lösung wird heiß filtriert und nach Abkühlung mit verd. Salpetersäure versetzt. Die ausgeschiedene Dicarbonsäure wird in heißem Eisessig gelöst und durch Zusatz von heißem Wasser umkrystallisiert. Ausb. 75—80% d. Th.; Schmp. 270—271° unter Gasentwicklung. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, schwer löslich in Wasser.

4.325, 3.902 mg Sbst.: 9.855, 8.930 mg CO<sub>2</sub>, 1.393, 1.258 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub> (232.1). Ber. C 62.1, H 3.5. Gef. C 62.1, 62.4, H 3.6, 3.6.

Dichlorid: 3 g der Dicarbonsäure werden mit 24 ccm Thionylchlorid erwärmt. Nach Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung wird die Lösung vom Thionylchlorid im Vakuum befreit und der krystalline Rückstand aus Benzol umgelöst. Schmp. 68—72°.

3.131, 4.639 mg Sbst.: 6.235, 9.260 mg CO<sub>2</sub>, 0.858, 1.320 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1326 g Sbst.: 9.2 ccm 0.1-n. AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>12</sub>H<sub>4</sub>O<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub> (269.0). Ber. C 53.5, H 2.2, Cl 26.4. Gef. C 54.3, 54.4, H 3.1, 3.2, Cl 24.6.

Diamid: 0.2 g des obigen Dicarbonsäuredichlorids werden in absol. Äther gelöst und die Lösung mit trockenem Ammoniak gesättigt. Der ausgeschiedene farblose Niederschlag wird abgesaugt und aus 10 ccm heißem Wasser umgelöst. Glänzende, lange Nadeln vom Schmp. 206—208°.

4.891, 3.986 mg Sbst.: 0.513, 0.442 ccm N<sub>2</sub> (18°, 24°, 767 mm, 757 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub> (230.1). Ber. N 12.2. Gef. N 12.1, 12.3.

Dianilid: Eine ätherische Lösung von 0.2 g des Dicarbonsäuredichlorids wird mit 1 ccm Anilin versetzt und der ausgeschiedene farblose Niederschlag durch Filtrieren entfernt. Das Filtrat wird mit verd. Salzsäure, dann mit verd. Natronlauge, endlich mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird aus Toluol umkrystallisiert. Glänzende Plättchen, die in Alkohol oder Benzol leicht löslich sind. Schmp. 147—150°.

5.919, 6.520 mg Sbst.: 0.375, 0.423 ccm N<sub>2</sub> (19.5°, 20°, 764 mm, 752 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub> (382.1). Ber. N 7.3. Gef. N 7.2, 7.3.

Dimethylester: 0.5 g Dicarbonsäuredichlorid werden mit 4 ccm absol. Methanol 15 Min. unter Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen scheidet sich der Diester aus. Dieser wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Methanol umgelöst. Schmp. 95—96°.

4.955 mg Sbst.: 11.338 mg CO<sub>2</sub>, 2.002 mg H<sub>2</sub>O. — 4.628, 5.391 mg Sbst.: 10.73, 12.32 ccm 0.02-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub> (260.1). Ber. C 64.6, H 4.6, CH<sub>3</sub>O 23.9. Gef. C 64.6, H 4.5, CH<sub>3</sub>O 24.0, 24.0.

### 2-Phenyl-5-tetraoxybutyl-furan-carbonsäure-(3).

2 g 2-Phenyl-5-tetraoxybutyl-furan-carbonsäure-(3)-äthylester (Ib) werden mit 5 ccm 10-proz. Natronlauge auf dem Wasserbade 2 Stdn. unter Rückfluß erwärmt, dann abgekühlt und mit Phosphorsäure angesäuert. Der entstehende Niederschlag wird nach einigem Stehenlassen in Eisschrank abgesaugt. Ausb. 1.4 g (76% d. Th.). Die Säure schmilzt, nach Umlösen aus wäßrigem Alkohol, bei 195—197° unter Gasentwicklung. Sie ist in Wasser merklich löslich.

4.809, 4.221 mg Sbst.: 10.250, 9.022 mg CO<sub>2</sub>, 2.301, 2.075 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub> (308.1). Ber. C 58.4, H 5.2. Gef. C 58.1, 58.3, H 5.3, 5.4.

[α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: -0.40° × 25/2 × 0.2029 = -24.6° in Eisessig.

Durch BleiIV-acetat-Oxydation (1 g Sbst. in 15 ccm Benzol und 5 ccm Eisessig mit 5 g Bleiacetat) entsteht 2-Phenyl-5-formyl-furan-carbonsäure-(3), die aus Wasser umkrystallisiert bei 145—147° schmilzt. Die Ausbeute ist allerdings gering: aus 1 g Tetraoxybutylverbindung werden nur 0.3 g erhalten. Der Mischschmelzpunkt mit dem entsprechenden Ester (V) zeigt starke Erniedrigung.

4.661, 3.901 mg Sbst.: 11.440, 9.590 mg CO<sub>2</sub>, 1.607, 1.282 mg H<sub>2</sub>O.  
C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> (216.1). Ber. C 66.6, H 3.7. Gef. C 66.9, 67.0, H 3.9, 3.9.

5-Tetraoxybutyl-furan-carbonsäure-(3)-essigsäure-(2)-diäthylester (Ib. R = CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).

Eine Mischung von 5 g Glucose, 2.5 ccm absol. Alkohol, 2.5 ccm Acetondicarbonsäure-äthylester und 2.5 g frisch entwässertem und fein gepulvertem Zinkchlorid werden auf dem siedenden Wasserbad unter ständigem Rühren in etwa 30 Min. zusammengeschmolzen, dann abgekühlt, mit 15 ccm Wasser versetzt und im Eisstrank über Nacht aufgehoben. Die ausgeschiedene gallertige Masse wird, nach Zugabe von weiteren 25 ccm Wasser und 3-tägigem Stehenlassen, abgesaugt und mit Äther bis zur Farblosigkeit gewaschen. Das Rohprodukt wird aus der 7—8-fachen Menge heißem Wasser umkrystallisiert. Gewonnen: 0.7 g. Löslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln, ausgenommen Benzol und Äther. Schmp. 128—130°. — Wir fanden später, daß bei Verwendung einer Mischung von 50 g Glucose, 28 ccm absol. Alkohol, 24 ccm Acetondicarbonsäureester und 32 g Zinkchlorid die Ausbeute etwas erhöht werden kann: 10.6 g (23—25% d. Th.). Die Mutterlagen ergeben beim Konzentrieren in Vakuum noch kleine Mengen des gebildeten Produkts.

5.367, 4.028 mg Sbst.: 10.236, 7.693 mg CO<sub>2</sub>, 2.897, 2.280 mg H<sub>2</sub>O. — 3.504 mg Sbst.: 6.05 ccm 0.02-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub> (346.2). Ber. C 52.0, H 6.4, CH<sub>3</sub>O 26.0.  
Gef. „ 52.2, 52.1, „ 6.0, 6.3, „ 25.9.

[α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: -0.33° × 10/1 × 0.2220 = -14.7° in Methanol.

Acetylierungs- und Benzoylierungsversuche führten nur zu nicht krystallisierenden öligen Produkten.

5-Formyl-furan-carbonsäure-(3)-essigsäure-(2)-diäthylester (V. R = CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).

3.5 g 5-Tetraoxybutyl-furan-carbonsäure-(3)-essigsäure-(2)-diäthylester werden in 12.5 ccm Eisessig und 60 ccm trockenem Benzol suspendiert und unter Rühren und Eiswasser-Außenkühlung mit 9 g 94-proz. BleiIV-acetat (entsprechend 1.8 Mol. pro Mol. Kondensationsprodukt) portionsweise versetzt. Nach 1 Stde. wird die Lösung vom Ungelösten getrennt, mit Wasser ausgewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet, schließlich in Vakuum eingedampft. Es bleibt ein dickes, gelbes Öl zurück. Ausb. 2.2—2.3 g (85—90% d. Th.).

Wird nur die 1.5 Mol. BleiIV-acetat entsprechende Menge verwendet, so ist die Ausbeute etwas geringer: 74% d. Theorie. Der ölige Aldehyd ist in Alkohol, Äther oder Benzol leicht, in Wasser kaum löslich. Fehlingsche Lösung wird bei Raumtemperatur reduziert, aber eine Bisulfit-Additionsverbindung wird nicht erhalten.

Semicarbazon: 3 g des obigen Aldehyds werden in 15 ccm Alkohol gelöst und mit 9 ccm einer wäßrigen Lösung von 3 g salzsaurem Semicarbazid und 6 g kryst. Natriumacetat versetzt. Das beim Stehenlassen ausgeschiedene Produkt wird aus heißem Alkohol in leicht gefärbten, glänzenden Plättchen erhalten. Schmp. 180—182°. Ausb. 4.1 g.

5.049 mg Sbst.: 9.328 mg CO<sub>2</sub>, 2.545 mg H<sub>2</sub>O. — 5.477, 4.192 mg Sbst.: 0.630, 0.503 ccm N<sub>2</sub> (19.5°, 24°, 750 mm, 748 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub> (311.1). Ber. C 50.1, H 5.5, N 13.5. Gef. C 50.4, H 5.6, N 13.0, 13.5.

Phenylhydrazon: 0.5 g des Aldehyds werden in 2.5 ccm Alkohol mit 0.5 ccm Phenylhydrazin versetzt und die ausgeschiedenen gelben Nadeln aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 96—97°.

4.114, 4.001 mg Sbst.: 9.523, 9.270 mg CO<sub>2</sub>, 2.154, 2.175 mg H<sub>2</sub>O. — 4.051, 4.215 mg Sbst.: 0.310, 0.312 ccm N<sub>2</sub> (20°, 753 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> (344.2). Ber. C 62.8, H 5.86, N 8.14.

Gef. „ 63.1, 63.2, „ 5.9, 6.1, „ 8.5, 8.3.

3.5-Dinitro-phenylhydrazon: 0.5 g des Aldehyds werden in 5 ccm Alkohol gelöst und mit 1 g 3.5-Dinitro-phenylhydrazin in Eisessig versetzt. Die gewonnenen roten Nadeln schmelzen bei 168—170°.

3.119, 2.559 mg Sbst.: 0.362, 0.297 ccm N<sub>2</sub> (21°, 756 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub> (431.1). Ber. N 13.0. Gef. N 13.1, 13.0.

#### Furan-tricarbonsäure-(2.3.5)-trimethylester.

5.2 g 5-Tetraoxybutyl-furan-carbonsäure-(3)-essigsäure-(2)-diäthylester (Ib. R = CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) werden in 50 ccm 12-proz. Kalilauge gelöst, auf 0° abgekühlt und unter Rühren eine Lösung von 10.8 g Kaliumpermanganat in 1800 ccm Wasser langsam zugetropft. Durch Außenkühlung wird dafür Sorge getragen, daß die Temperatur unter 5° bleibt. Nachdem das Permanganat aufgebraucht ist, wird die Suspension aufgeköcht und heiß filtriert. Das abgekühlte Filtrat wird mit Salzsäure genau neutralisiert und durch Ausschütteln mit Äther von Verunreinigungen befreit. Jetzt wird die wäßrige Lösung im Vakuum zur Trockne verdampft und, unbekümmert um die Salzmenge, der Rückstand mit 10 ccm absol. Methanol 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Mischung wird nun mit Eiswasser verdünnt und mit Äther mehrfach ausgeschüttelt. Der ätherische Extrakt wird mit verd. Sodaaflösung und mit Wasser gewaschen, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der ölige Rückstand krystallisiert nach einigem Stehenlassen. Das Produkt wird aus Äther-Petroläther mehrmals umgelöst. Es werden auf diese Weise farblose Nadelchen erhalten, die, in Anbetracht der kleinen Menge, nicht weiter gereinigt werden. Schmp. 68—73°.

4.285 mg Sbst.: 7.775 mg CO<sub>2</sub>, 1.615 mg H<sub>2</sub>O. — 1.537 mg Sbst.: 5.58 ccm 0.02-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub> (242.1). Ber. C 49.6, H 4.2, CH<sub>3</sub>O 38.4. Gef. C 49.5, H 4.2, CH<sub>3</sub>O 37.6.

Durch die Reinigung der Oxydationslösung mit Äther wird neben Verunreinigungen auch Furantricarbonsäure entfernt, wie die Aufarbeitung des durch Eindampfen des Äthers erhaltenen Rückstands ergibt: es wurde etwa 1 g eines bei 238—240° schmelzenden Produkts erhalten, das nach Überführung in das Barium- bzw. Calciumsalz bei der Analyse annähernd die für die Salze der Furantricarbonsäure berechneten Werte lieferte (Ber. Ba 51.1, Gef. Ba 49.8 und Ber. Ca 23.4, Gef. Ca 22.2). Die Esterifizierung dieses Produktes führte jedoch zu schwer krystallisierenden, viel zu tief schmelzenden Substanzen.