

## UNTERSUCHUNGEN ÜBER FURAN-VERBINDUNGEN—VI

### STEREOSPEZIFISCHE RINGÖFFNUNGSREAKTIONEN IN DER FURAN-REIHE\*

L. VARGHA und G. OCSKAY

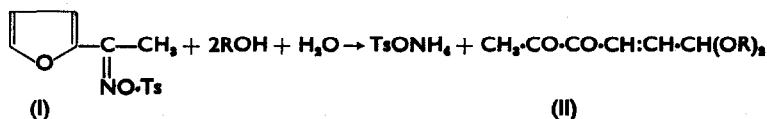
Forschungsinstitut für die pharmazeutische Industrie, Budapest

(Received 2 July 1957)

**Zusammenfassung**—Die Umwandlungen von Furyl-2-ketoxim-*p*-toluolsulfonaten mit Alkoholen sind von ihren Konfigurationen abhängig. Die Tosylate der *syn*-Furyl-2-alkyl-ketoxime bleiben unverändert, die *syn*-Furyl-2-aryl-ketoxim-tosylate erleiden unter Bildung von Furan-2-carbonsäureaniliden eine Beckmann'sche Umlagerung, während die entsprechenden *anti*-Furyl-Derivate im allgemeinen unter Öffnung des Furan-Ringes die Acetale von reaktionsfähigen ungesättigten Trioxo-Verbindungen liefern. Eine Ausnahme bildet das Tosylat des *anti*-5-Methyl-furyl-2-methyl-ketoxims, aus dem in Folge von Beckmann'scher Umlagerung Lävulinsäureester entsteht. Es wird versucht, die Stereospezifität der Reaktionen, so wie das anomale Verhalten des *anti*-5-Methyl-Derivates zu deuten.

**Abstract**—The conversions of furyl-2-ketoxime *p*-toluenesulphonates with alcohols are dependent on their configurations. Tosylates of the *syn*-furyl-2-alkyl-ketoximes remain unchanged, but *syn*-furyl-2-aryl-ketoxime tosylates undergo a Beckmann rearrangement to yield furan-2-carboxylic acid anilides, whereas the corresponding *anti*-furyl derivatives afford in general acetals of reactive unsaturated trioxo-compounds with opening of the furan ring. An exception to this rule is the tosylate of anti-5-methyl-furyl-2-methyl-ketoxime from which levulinic acid arises in consequence of a Beckmann rearrangement. An attempt is made to elucidate the stereospecificity of the reactions as well the anomalous behaviour of the *anti*-5-methyl derivatives.

Es wurde unlängst gezeigt,<sup>1</sup> dass das Tosylat des Furyl-2-methyl-ketoxims (I) in wasserhaltigem Äthanol oder Methanol schon bei Zimmertemperatur eine eigenartige Ringöffnung erleidet, wobei in guter Ausbeute Ammonium-*p*-toluolsulfonat und das Diäthyl-, bzw. Dimethyl-acetal des eis-Hexen-2-dion-4, 5-als (II) entsteht. Die Umwandlung erfolgt nach der folgenden Summengleichung<sup>(1)</sup>:

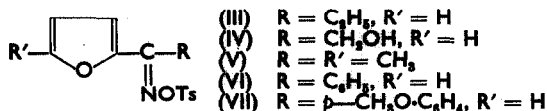


Diese ziemlich empfindliche, ungesättigte Trioxo-Verbindung (II) verdient ein gewisses Interesse nicht nur wegen ihrer merkwürdigen Bildungsweise, sondern auch deshalb, weil sie zur Synthese von verschiedenen Körperklassen brauchbar ist. Es sei auf die Bildung von Brenzkatechin, Tropan- und Pyridazin-Derivaten verwiesen.

\* Im Auszug vorgetragen auf der Tagung der Chemischen Gesellschaft in der DDR am 22 Oktober 1955, zu Leipzig.

<sup>1</sup> L. Vargha, J. Ramonczai und P. Bite *J. Amer. Chem. Soc.* 70, 371 (1948).

Die erwähnten Befunde veranlassten uns, die Reaktion auch auf die Tosylate von anderen Furyl-2-ketoximen auszudehnen.<sup>2</sup> Es wurde daher die Reaktion der Tosylate des Furyl-2-äthyl-(III), Furyl-2-hydroxymethyl-(IV), 5-Methyl-furyl-2-methyl-(V), Furyl-2-phenyl-(VI) und des Furyl-2-(*p*-methoxy-phenyl)-ketoxims (VII) mit Alkohol untersucht.

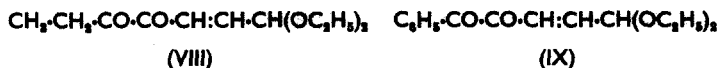


Es stellte sich jedoch heraus, dass mit Ausnahme von (IV) entweder keine Reaktion erfolgte, oder wenn R eine aromatische Gruppe war (VI, VII), unter Bildung des entsprechenden Anilids der Furan-2-carbonsäure eine Beckmann'sche Umlagerung stattfand.

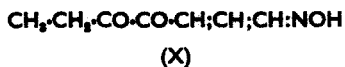
Das unerwartete Ergebnis dieser Versuche erweckte in uns die Vermutung, dass der Verlauf der Reaktionen vielleicht von der Konfiguration der Oxime abhängig ist. Um die Richtigkeit dieser Annahme prüfen zu können, haben wir einige bisher unbekanntere stereoisomere Oximpaare hergestellt und ihre Konfiguration bestimmt.<sup>3</sup> In der vorliegenden Mitteilung wird über die Reaktionen der Tosylate (I), (III), (V) und (VI) mit Alkohol berichtet.

Unsere diesbezügliche Versuche bestätigten durchaus die Vermutung, dass die Ringöffnungsreaktionen stereospezifisch verlaufen. Es stellte sich ganz allgemein heraus, dass lediglich die Tosylate der *anti*-Furyl-ketoxime mit Alkoholen unter Bildung von ungesättigten Trioxo-Verbindungen und toluolsulfonsaurem Ammonium reagieren. Die Tosylate der *syn*-Alkyl-ketoxime blieben unter den gewöhnlichen milden Reaktionsbedingungen unverändert, oder zersetzten sich in der Wärme unter Bildung von Ammonium-*p*-toluolsulfonat, während das *syn*-Aryl-ketoximtosylat (VI), wie schon früher festgestellt<sup>2</sup>, eine Beckmann'sche Umlagerung erlitt. Die Bildung von Ammoniumtosylat aus den *syn*-Alkyl-ketoxim-tosylaten lässt sich durch langsame Umlagerung ins *anti*-Derivat erklären, die sich bildende empfindliche Trioxo-Verbindung geht jedoch in der Wärme zugrunde.

Aus *anti*-(III) und *anti*-(V) entstanden nach Gleichung (1) das Diäthyl-acetal des 4,5-Dioxo-2-heptenals (VIII), bzw. das Diäthyl-acetal des 5-Phenyl-4,5-dioxo-2-pentenals (IX):



Die Konstitutionsermittlung von (VIII) und (IX) ruht auf den folgenden experimentellen Tatsachen. Substanz (VIII) bildet mit Hydroxylammoniumchlorid in Analogie zu (II)<sup>1</sup> unter Hydrolyse der Acetalbildung ein Oxim (X):

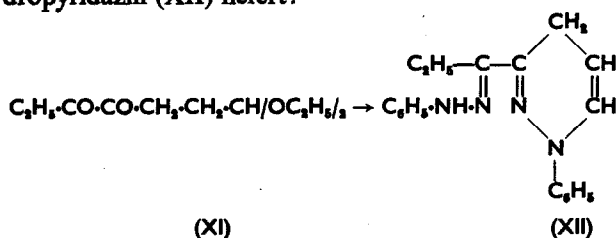


Substanz (VIII) nimmt bei der Hydrierung leicht 1 Mol Wasserstoff auf unter Bildung des gesättigten Heptan-4,5-dion-1-1-diäthylacetals (XI), welches mit Phenylhydrazin,

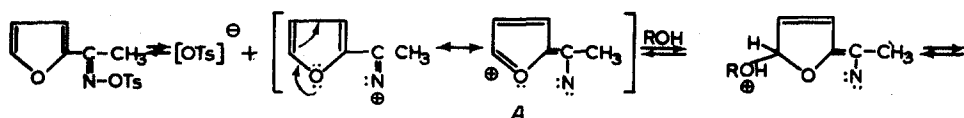
<sup>2</sup> L. Vargha und F. Gönczy *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 2738 (1950).

<sup>3</sup> G. Ocskay und L. Vargha *Tetrahedron* **2**, 140 (1958).

wie eine 1,4-Dioxoverbindung, ein Dihydropyridazin-Derivat, das 1-Phenyl-3-propionyl-1,4-dihydropyridazin (XII) liefert:

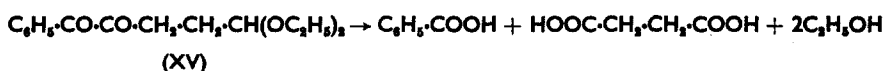


Schliesslich wurde die Konstitution von (VIII) bzw. (XI) eindeutig erwiesen durch Überführung von (XI) mit verdünnter Schwefelsäure in 2,3-Dihydroxy-toluol (XIV), welches auch durch sein bisher unbekanntes, gut kristallisierendes Dibenzoyl-Derivat charakterisiert wurde. Die Umwandlung verläuft über die Enol-Form des nicht isolierten Diketo-aldehyds (XIII) nach folgendem Schema:



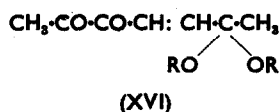
Die Reaktion liefert ein neues Beispiel<sup>1</sup> zur Bildung von Brenzkatechin-Derivaten aus 1,4,5-Trioxo-Verbindungen.

Die Konstitution von (IX) konnte durch oxydativen Abbau ermittelt werden. Substanz (IX) lieferte nämlich mit Wasserstoffperoxyd in Essigsäure unter Hydrolyse der Acetal-Bindung Benzoesäure und Maleinsäure, während dementsprechend das aus (IX) durch Hydrierung erhaltene gesättigte Acetal (5-Phenyl-4,5-dioxo-pentanal-diäthylacetal, XV) unter denselben Bedingungen Benzoesäure und Bernsteinsäure lieferte:



Die Bildung der Maleinsäure beweist gleichzeitig die *cis*-Konfiguration von (IX).

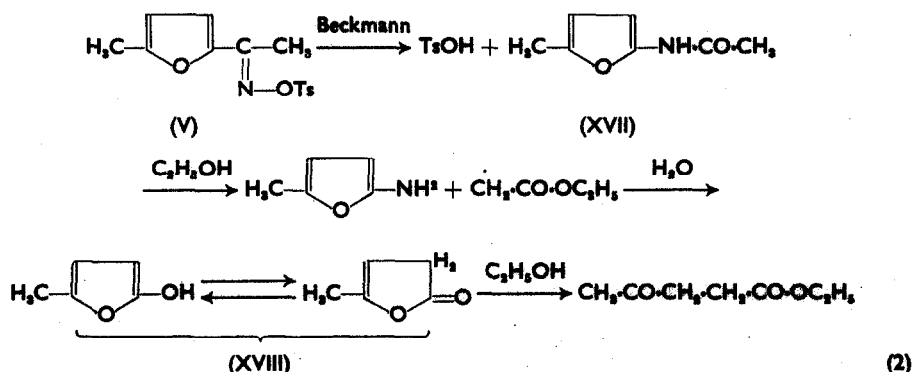
Eine Ausnahme bildet unter den *anti*-Derivaten das Tosylat des 5-Methyl-furyl-2-methyl-ketoxims (V), welches bei der Reaktion mit Äthanol und Methanol nicht das erwartete Trioxo-Derivat (XVI), sondern neben Ammoniumtosylat Lävulinsäure-äthyl-, bzw. -methyl-ester und Essigsäureäthylester, bzw. Essigsäure lieferte.



Die Identität der Lävulinsäureester konnte durch ihre physikalischen Konstanten, Analyse und Vergleich ihrer Semicarbazone mit authentischen Präparaten ermittelt werden.

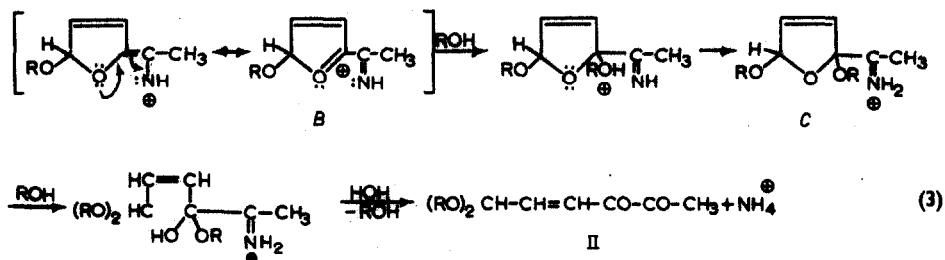
Die Bildung der Lävulinsäureester lässt sich durch eine Beckmann'sche Umlagerung, unter intermediärer Bildung von 5-Methyl-2-acetylamino-furan (XVII)

erklären, welches sich nach Schema (2) über das  $\alpha$ -Angicalacton (XVIII) zu Lävulinsäure-ester umsetzt:



Die Bildung der Lävulinsäureester bestätigt einerseits die von uns auf anderem Wege abgeleitete *anti*-Furyl-Konfiguration des 5-Methyl-furyl-2-methyl-ketoxims von Schmp. 83°, andererseits wie es weiter unten gezeigt wird verstärkt das scheinbar anomale Verhalten dieses Furan-Derivates die postulierte Regelmässigkeit.

Um den Mechanismus der geschilderten Ringöffnungsreaktionen elektronentheoretisch zu deuten, stellten Dunlop und Peters<sup>4</sup> in ihrem 1953 erschienenen Buche "The Furans" die folgende Formelreihe auf, jedoch ohne experimentelle Beweise und natürlich in Unkenntnis unserer neueren Untersuchungen (Schema 3):



Die erste Phase stellt eine Ionisation dar, womit ein ähnliches Kation entsteht, wie bei der Beckmann'schen Umlagerung angenommen wird. Hierauf erfolgt Anlagerung von Alkohol auf das ausreichend positive mesomere Kation A. Die nächste Phase stellt eine intramolekulare Oxydoreduktion dar, in dem der Stickstoff reduziert, der Kern oxydiert wird. Die Addition von Alkohol und der intramolekulare Oxydations-Reduktions-vorgang wiederholt sich am entstandenen Kation B, und schliesslich erscheint das Endprodukt (II) unter Öffnung des Acetal-Ringes C und Hydrolyse zum Ammonium-ion.

Dieser Reaktionsmechanismus steht mit unseren experimentellen Ergebnissen in Einklang; sie können sogar zur Unterstützung dieses Mechanismus herangezogen werden. Die Vorbedingung der Ringöffnungsreaktion ist nämlich nach Schema 3 das Vorhandensein eines genügend positiv geladenen Kations A, an das die nucleophile Addition des schwach basischen Alkohols erfolgen kann. Wenn diese Bedingung nicht erfüllt ist, könnte eine Beckmann'sche Umlagerung erwartet werden. Das ist

<sup>4</sup> A. P. Dunlop und F. Peters *The Furans* S. 659, New York (1953).

tatsächlich der Fall bei dem Tosylat des 5-Methyl-furyl-2-methyl-ketoxims (V), dessen elektronenspendende Methyl-Gruppe die positive Ladung des Kations A vermindert.

Auch die Stereospezifität der Ringöffnungsreaktionen kann zur Stützung des geschilderten Mechanismus herangezogen werden. An Stuart-Briegleb-Modellen lässt sich zeigen (Abb. 1 und 2), dass bei den *anti*-Furyl-ketoximen die drei Doppelbindungen, nämlich die Doppelbindungen des Furankerns und der Oximbindung, ohne sterische und elektrostatische Hinderung in eine Ebene gebracht werden können. Demzufolge kann eine vollkommene Konjugation und damit die Verschiebung der Mesomerie in der Richtung des positiven Kations A erfolgen. In diesem Falle ist die Vorbedingung für die Ringöffnungsreaktion erfüllt. Bei den *syn*-Isomeren können die drei Doppelbindungen am Modell nur dann in eine Ebene gebracht werden, wenn das Ringsauerstoffatom und das Oximsauerstoffatom in unmittelbare Nähe zueinander kommen. In Wirklichkeit können also die drei Doppelbindungen infolge elektrostatischer Abstossungskräfte nicht in einer Ebene liegen und deshalb ist bei den *syn*-Isomeren die Vorbedingung für die Ringöffnungsreaktion nicht erfüllt.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Hepten-2-dion-4,5-al-diäthylacetal-1* (VIII). 55 g *anti*-Furyl-2-äthyl-ketoxim-tosylat<sup>9</sup> werden in 320 ml 95%-igem Äthanol geschüttelt. Die Substanz geht ca. in 2 Stunden unter Erwärmung in Lösung unter gleichzeitiger Ausscheidung von *p*-toluolsulfonsaurem Ammonium. Die Temperatur hält man während dieser Zeit durch Kühlung zwischen 25–30°. Am anderen Tage wird das ausgeschiedene *p*-toluolsulfonsaure Ammonium abgesaugt, mit wenig Äthanol gewaschen<sup>1</sup> und aus Äthanol umkristallisiert. Ausbeute 61% (C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>NS (189,2). Ber. N, 7,40; S, 16,94. Gef. N, 7,46; S, 16,4).

Das rotbraune Filtrat engt man in Vakuum ein, den Rückstand nimmt man in 250 ml Äther und 50 ml Wasser auf und trennt die beiden Schichten. Die wässrige Schicht wird noch dreimal mit je 15 ml Äther ausgeschüttelt, die vereinigten Äther-Lösungen nach Trocknen mit Natriumsulfat eingedampft und der Rückstand in Vakuum destilliert. Man erhält 27,4 g (68%) als hellgelbes Öl. Siedepunkt 80–81° unter 0,7 mm. Die Substanz ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Sie reduziert Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte (C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> (214,2). Ber. C, 61,66; H, 8,47. Gef. C, 61,58; H, 8,57).

*Hepten-2-dion-4,5-aldoxim* (X). Man schüttelt eine Lösung von 0,6 g Hydroxylammoniumchlorid mit 0,6 g Acetal (VIII) unter gelindem Erwärmen, bis die öligen Tropfen verschwinden und das Oxim auskristallisiert. Man erhält es in farblosen Nadeln von Schmp. 170–171° nach Umlösen aus heissem Wasser. Ausbeute 75% (C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N (155,1). Ber. C, 54,18; H, 5,85; N, 9,03. Gef. C, 54,44; H, 5,99; N, 9,10).

*Heptan-dion-4,5-al-diäthylacetal-1* (XI). 16 g *Hepten-2-dion-4,5-al-diäthylacetal* (VIII) werden in 80 ml 95%-igem Äthanol in Gegenwart von 3 g Palladium-Kohle (8% Pd) hydriert. Nach Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff (ca. 90 Minuten) wird der Katalisator abgesaugt, die Lösung eingedampft und der Rückstand in Vakuum destilliert. Siedepunkt 71–73°, 0,6 mm. Man erhält 13,3 g (82%) einer hellgelben Flüssigkeit C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> (216,3). Ber. C, 61,09; H, 9,32. Gef. C, 60,95; H, 9,27).

*1-Phenyl-3-propionyl-1,4-dihydropyridazin-phenylhydrazon* (XII). 0,5 g *Heptan-dion-4,5-al-diäthylacetal* (XI) werden in 5 ml Eisessig mit 1 g Phenylhydrazin 15

Minuten auf dem Wasserbade erhitzt. Der Niederschlag wird nach Abkühlen abgesaugt, mit Wasser und Äthanol gewaschen und aus Chloroform mit Benzin umgelöst. Man erhält 0,35 g einer hellgelben Substanz, welche bis 250° nicht schmilzt  $C_{19}H_{20}N_4$  (304,4). Ber. C, 74,96; H, 6,62; N, 18,41. Gef. C, 74,64; H, 6,80; N, 18,42).

*2,3-Dihydroxy-toluol* (XIV) aus XI. Eine Lösung von 5,5 g gesättigtem Acetal (XI) in 120 ml 2%-iger Schwefelsäure wird eine Stunde rückfließend gekocht. Nach Abkühlen schüttelt man die gelb-braune Lösung fünfmal mit je 40 ml Äther aus, dampft die Äther-Lösung nach Trocknen mit Natriumsulfat ein und destilliert den Rückstand in Vakuum. Man erhält bei 99–100° unter 0,5 mm ein viskoses Öl (2,6 g) aus dem beim Abkühlen mit Eis-Kochsalz farblose, sehr hygroscopische Nadeln ausscheiden. Die Substanz zeigt die Farbreaktionen des 2,3-Dihydroxy-toluols. Ihre wässrige Lösung wird mit Ferrichlorid graugrün, die Farbe schlägt auf Zugabe von Ammoniak in rot um. Sie löst sich in Alkalien mit roter Farbe, die Lösung wird aber durch Oxydation schnell schwarz. Wegen ihres niedrigen Schmelzpunktes (47°) und ungünstiger Löslichkeitsverhältnisse haben wir auf eine vollkommene Reinigung verzichtet.

*2,3-Dibenzoyloxy-toluol*. 0,33 g öliges 2,3-Dihydroxytoluol in 6 ml Pyridin werden mit 0,78 g Benzoylchlorid versetzt, nach 1 Stunde wird in Eiswasser gegossen. Man erhält ein farbloses kristallines Produkt (0,85 g), welches aus Äthanol umgelöst wird. Schmp. 122–123° ( $C_{21}H_{16}O_4$  (332,3). Ber. C, 75,89; H, 4,85. Gef. C, 75,92; H, 5,03).

*cis-5-Phenyl-penten-2-dion-4,5-al-diäthylacetal-1* (IX). 20 g *anti-Furyl-2-phenylketoxim-tosylat* (VI)<sup>3</sup> werden in 100 ml 95%-igem Äthanol 3 Tage geschüttelt. Hierauf saugt man das ausgeschiedene Ammoniumtosylat ab (6,3 g), engt das Filtrat in Vakuum ein, schüttelt den Rückstand mit 100 ml Äther und 100 ml Wasser zusammen und filtriert einen ungelösten, nicht näher untersuchten Stoff aus (1,6 g). Die wässrige Schicht enthält noch ca. 3 g Ammoniumtosylat. Die ätherische Lösung wird nach Trocknen mit Natriumsulfat eingedampft und der Rückstand in Vakuum destilliert. Man erhält 9,3 g (61%) Diäthylacetal (IX) in Form einer in wasser unlöslichen gelblichen Flüssigkeit. Siedepunkt 120–123°, 0,2 mm ( $C_{15}H_{18}O_4$  (262,3). Ber. C, 68,68; H, 6,92. Gef. C, 68,72; H, 6,71).

*Die Oxydation von (IX) mit Wasserstoffperoxyd*. Eine Lösung von 3,5 g Substanz (IX) in 25 ml Eisessig wird mit 35 cm<sup>3</sup> 15%-igem Wasserstoffperoxyd 4 Stunden rückfließend gekocht und nachher in Vakuum eingedampft. Den Rückstand zieht man in mehreren Anteilen mit 35 ml Benzol aus, dampft die Lösung ein und kristallisiert die zurückgebliebene Substanz aus heissem Wasser um. Sie erwies sich nach Schmp. und Mischschmp. (121°) als Benzoesäure. Ausbeute 1,3 g (80%). Der in Benzol unlösliche Anteil (1,1 g) wurde aus Wasser umkristallisiert und erwies sich nach Schmp. und Mischschmp. (132°) als Maleinsäure. Sie lieferte bei der Sublimation mit Phosphorperoxyd Maleinsäureanhydrid.

*5-Phenyl-pentan-dion-4,5-al-diäthylacetal-1* (XV). 7,6 g *cis-5-Phenyl-penten-2-dion-4,5-al-diäthylacetal-1* (IX) werden in 45 ml 95%-igem Äthanol in Gegenwart von 0,8 g Palladium-Kohle (8% Pd) hydriert. Nach Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff (ca. 90 Minuten) wird die vom Katalisator filtrierte Lösung eingedampft und der Rückstand in Vakuum destilliert. Siedepunkt 109–112°, 0,2 mm. Man erhält 6,5 g (85%) einer hell grünlich gelben Flüssigkeit ( $C_{15}H_{20}O_4$  (264,3). Ber. C, 68,16; H, 7,63. Gef. C, 68,46; H, 7,30).

*Oxydation von 5-Phenyl-pentan-dion-4,5-al-diäthylacetal-1 mit Wasserstoffperoxyd*.

Eine Lösung von 1 g Acetal in 10 ml Eisessig wird mit 10 ml 15%-igem Wasserstoffperoxyd 4 Stunden rückfließend gekocht und dann in Vakuum eingedampft. Den Rückstand rührt man mit 15 ml kaltem Wasser an, saugt die ungelöste Substanz ab und kristallisiert sie aus Wasser um. Sie erwies sich nach Schmp. und Mischschmp. (121°) als Benzoesäure. Ausbeute 0,4 g (87%). Nach Eindampfen der wässrigen Lösung erhält man 0,43 g unreine Bernsteinsäure, welche mit 1,5 ml Acetylchlorid 30 Minuten rückfließend gekocht wird. Nach Abkühlen mit Eis wird die ausgeschiedene Substanz abfiltriert, mit wenig Äther gewaschen und aus Chloroform umkristallisiert. Die Substanz erwies sich nach Schmp. und Mischschmp. (120°) als Bernsteinsäureanhydrid.

*Lävulinsäure-äthylester aus anti-5-Methyl-furyl-2-methyl-ketoxim-tosylat* (V) 23,5 g Substanz V<sup>3</sup> werden in 118 ml 95%-igem Äthanol geschüttelt. Die Substanz geht unter Wärmeentwicklung und Ausscheidung von Ammoniumtosylat allmählich in Lösung. Die Temperatur wird durch Kühlung unter 30° gehalten. Nach 2 tägigen Stehen wird das ausgeschiedene *p*-toluolsulfonsaure Ammonium abgesaugt (10,1 g), das Filtrat, welches auch Äthylacetat enthält, in Vakuum eingedampft, der Rückstand in 120 ml Äther und 30 ml Wasser aufgenommen und die wässrige Schicht noch fünfmal mit je 25 ml Äther ausgeschüttelt. Hierauf werden die vereinigten ätherischen Lösungen nach Trocknen mit Natriumsulfat eingedampft und der Rückstand in Vakuum destilliert. Siedepunkt 79–80° unter 3 mm. Ausbeute 5,8 g (50%) (C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub> (144,2). Ber. C, 58,31; H, 8,39; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O, 31,0. Gef. C, 58,38; H, 8,30; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O, 30,0. Molgewicht, 141).

Der Ester gibt in wässrigem Medium ein Semicarbazon, welches nach Umkristallisieren aus Aceton bei 153° schmilzt und seine Mischung mit authentischem Lävulinsäure-äthylestersemicarbazon keine Depression zeigt (C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> (201,2). Ber. C, 47,75; H, 7,51; N, 20,88. Gef. C, 47,85; H, 7,46; N, 20,73).

Zur weiteren Identifizierung wurden 5 g Ester in 50 cm<sup>3</sup>. 2%-iger Schwefelsäure 30 Minuten gekocht und dann 3/4 des Lösungsmittels abdestilliert. Im Destillat konnte der Äthanol als *p*-Nitrobenzoat von Schmp. 57° nachgewiesen werden. Aus dem Äther-Extrakt des wässrigen Destillationsrückstandes erhielt man Lävulinsäure (Siedepunkt 134–135°), welche in wässrigem Medium mit Semicarbazidhydrochlorid und Natriumacetat Lävulinsäure-semicarbazon von Schmp. 187–188° lieferte. Eine Mischprobe mit authentischem Lävulinsäure-semicarbazon ergab keine Schmelzpunktdepression.

*Lävulinsäure-methylester aus* (V). Der Methylester wurde aus 59 g (V) mit 300 cm<sup>3</sup> 95%-igem Methanol analog dem Äthylester gewonnen. Aus dem Reaktionsprodukt konnte neben Ammoniumtosylat und Essigsäure 13,8 g (53%) Lävulinsäuremethylester isoliert werden. Siedepunkt 62–64° bei 3 mm (C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> (130,1). Ber. C, 55,37; H, 7,74; Gef. C, 55,68; H, 7,72).

Der Ester liefert ein Semicarbazon, welches nach Umkristallisieren aus 50%-igem Methanol bei 148–149° schmilzt. Eine Mischung mit authentischem Lävulinsäuremethylester-semicarbazon schmolz ebenfalls bei 148–149°.

*Die Reaktion von syn-Furyl-2-methyl-ketoxim-tosylat (syn-I) mit Äthanol.* Nach 5-tägigen Schütteln von 6 g *syn*-(I)<sup>3</sup> in 30 ml 95%-igem Äthanol bei Zimmertemperatur wurde die Substanz quantitativ unverändert zurückgewonnen. Schmp. 74°.

Nach 5-tägigem Kochen schied sich 1 g Ammoniumstoylat aus. Das dunkelbraune alkoholische Filtrat lieferte nach Eindampfen einen braunen Rückstand.

Dieser wurde in Äther gelöst, die Lösung mit Wasser gewaschen, eingedampft und der Rückstand aus Wasser umkristallisiert. Die Substanz erwies sich als unverändertes *syn*-(I) von Schmp. 88°.

Wir danken herzlichst Herrn I. Trummer für die Photographien der Kalottmodelle und Frln. Lenke Szabó für die Mikroanalysen.