

an Stelle der Ionenreibung stützen, hinfällig werden. Dies gilt natürlich auch für Gemische von Borsäure und Natriummetaphosphat.

Endlich möchte ich bemerken, daß ich das Thema der Diskussion für erschöpft halte, und vorläufig nicht beabsichtige, weiter auf dasselbe einzugehen.

Zürich, Laborat. für Physikal. Chemie und Elektrochemie am Eidg. Polytechnikum. 22. Oktober 1907.

630. Arthur Michael und Harold Hibbert: Die »Ammoniak-Reaktion« zur Unterscheidung zwischen Enol- und Ketonderivaten ¹⁾.

(Eingegangen am 26. Juli 1907).

Die vorliegende Arbeit fand ihren Anfang vor etwa 3 Jahren ²⁾, aber wegen neuerer Äußerungen von Hantzsch ³⁾ betreffs der Anwendbarkeit und Ausführung der »Ammoniakreaktion« mußte sie in der letzten Zeit weiter ausgedehnt werden.

Bei der Frage, ob der »Ammoniakreaktion« überhaupt eine Anwendbarkeit auf diesem Gebiete zukomme, waren hauptsächlich drei Fragen zu beantworten:

1. Inwieweit ist die Annahme berechtigt, daß die Reaktion $\text{CH}_2\text{CO} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{NH}_2$ stets langsamer stattfindet als die Salzbildung $\text{CH}:\text{C}(\text{OH}) + \text{NH}_3 \rightarrow \text{CH}:\text{C}(\text{O.NH}_4)$, und verläuft die intramolekulare Umlagerung $\text{CO}.\text{CH}_2 \rightarrow \text{C}(\text{OH}):\text{CH}$ stets mit merklicher Geschwindigkeit⁴⁾?

¹⁾ Der Druck der vorliegenden Arbeit, die zum ersten Male am 26. Juli eingegangen war, wurde durch redaktionelle Änderungen verzögert. Wie wir aus dem soeben erhaltenen letzten Heft der Berichte **40**, 3804 [1907] sehen, ist Hantzsch inzwischen zu derselben Ansicht wie wir gekommen, daß der »Ammoniakreaktion« keine Bedeutung zur Unterscheidung zwischen Enol- und Ketonderivaten zugeschrieben werden kann. Während Hantzsch aber nur unter Berücksichtigung der Übersättigungserscheinungen dazu kam, führten uns außer jenem Faktor einige das Prinzip selber berührende Tatsachen zu diesem Schluß.

²⁾ Vorläufige Anzeige, Michael, diese Berichte **38**, 2097 [1905].

³⁾ Diese Berichte **39**, 2098 und 2703 [1906].

⁴⁾ Vergl. Hantzsch und Dollfus, diese Berichte **35**, 232 [1902].

2. Existiert eigentlich im Einfluß auf die Reaktion ein scharf begrenzter Unterschied zwischen Äther einerseits und Chloroform, Benzol und Toluol andererseits? ¹⁾

3. Ist unter Voraussetzung der Beständigkeit und Unlöslichkeit des betreffenden Ammoniumsalzes unter den Versuchsbedingungen der »Ammoniakreaktion« ein sofortiges Ausfällen bei allen echten Säuren resp. Enolen zu erwarten, und darf man das Verhalten der Benzoesäure als Kriterium desjenigen eines Enols gelten lassen?

Nach Hantzsch und Dollfus ²⁾ »reagieren echte Carboxylverbindungen mit der etwa molekularen Menge Ammoniak in indifferenten Lösung überhaupt nicht, obgleich sie bekanntlich häufig mit überschüssigem, wäßrigem Ammoniak Additionsprodukte oder Kondensationsprodukte liefern«; im Gegensatz hierzu sollen alle Enole, Beständigkeit der Ammoniumsalze vorausgesetzt, sofort mit Ammoniak auch in indifferenten Lösung unter Salzbildung reagieren. Es ist zwar eine Tatsache, daß im allgemeinen Ammoniak leichter auf Enole als auf Ketone einwirkt; daß das aber nicht stets der Fall zu sein braucht, geht aus Folgendem hervor:

Die Schnelligkeit des Vorgangs der Addition hängt nicht allein von der Struktur, sondern auch von dem chemischen Potential ³⁾ zwischen der Carboxylgruppe und dem Ammoniak ab. Es läßt sich daher theoretisch voraussehen, daß je nach der Größe desselben die Carboxyl-Addition mit einer Schnelligkeit stattfinden kann, die sich von der der Salzbildung bei Enolen nicht unterscheidet. Ein solches Verhalten zeigen z. B. die Ketone Diacetylmethan und Diacetessigester ⁴⁾, woraus hervorgeht, daß eine Anzahl stabiler und unzweifelhafter Ketone vermittels der »Ammoniakreaktion« sich nicht als solche erkennen läßt ⁵⁾.

¹⁾ Hantzsch und Dollfus, loc. cit. 228.

²⁾ Diese Berichte **35**, 233 [1902].

³⁾ Damit eine Reaktion in einem chemischen System zustande kommen kann, bedarf es eines hinreichenden chemischen Potentials. Dies besteht aus zwei Faktoren: erstens chemisch freier Energie und zweitens Affinität zwischen den Atomen, welche die Reaktion veranlassen: weder das eine noch das andere von diesen genügt für sich allein, eine Reaktion zu bewirken. Die genauere Ausführung und weitere Anwendung einer solchen Betrachtungsweise wird an anderer Stelle wiedergegeben werden.

⁴⁾ Die Ketostruktur dieser Verbindungen geht aus ihrem Verhalten gegen tertiäre Amine hervor, welche Versuche später mitgeteilt werden sollen.

⁵⁾ Es ist hervorzuheben, daß wir bis dahin keine chemische Methode kennen, um im Tautomeriegebiet zu unterscheiden, ob ein Carbonyl-Additionsprodukt oder ein Enol-Ammoniumsalz vorliegt.

Die weitere Frage, ob bei Desmotropen die Umlagerung $K \rightarrow E$ stets mit merklicher Geschwindigkeit verläuft, haben wir auf experimentelle Weise entscheiden können. Triäthylamin bildet mit *Enol*-Dibenzoylacetylmethan ein gelbes Salz, das in den meisten organischen Lösungsmitteln mit gelber Farbe löslich ist. Setzt man eine verdünnte Lösung des Amins dem in Äthylbromid oder Acetonitril gelösten *Enol*- resp. *Keto*-Dibenzoylacetylmethan hinzu, so färbt sich in beiden Fällen die Lösung sofort gelb unter Entstehung des Enol-salzes, und die Farbintensität ist in beiden Lösungen die gleiche. Die Ketoform hält sich ohne Reagens in diesen beiden Lösungsmitteln während der Dauer des Experiments ganz unverändert; der Versuch zeigt demnach, daß die Umwandlung der Keto- in die Enolform sich praktisch momentan vollzieht.

Den Unterschied im Verhalten von verschiedenen Lösungsmitteln, einerseits Äther, andererseits Chloroform, Toluol, Benzol, bei der Anwendung der »Ammoniakreaktion« auf Ketone und Enole, haben wir nicht bestätigen können. Nach unseren Versuchen findet sogar die Ausfällung des Ammoniakderivates manchmal aus Toluol resp. Kohlenstofftetrachlorid rascher als aus Äther statt. Dieses geschieht z. B. beim Diacetylmethan, Diacetessigester und Benzoylacetylmethan und hat mit den Löslichkeitsverhältnissen nichts zu tun, wie aus entsprechenden Versuchen hervorgeht.

Die Leichtigkeit des Auftretens eines Niederschlages hängt nicht nur von der Löslichkeit und Beständigkeit des Additionsprodukts, sondern auch von dem Phänomen der Übersättigung ab. Die Beständigkeit eines Produkts steht zwar mit seiner Unlöslichkeit in einem gewissen Zusammenhang, da diese einer Dissoziation entgegenzutreten vermag; viel wichtiger ist aber der Einfluß der Temperatur auf die Beständigkeit dieser Verbindungen, die im allgemeinen leicht dissoziierbar sind. Zum Beispiel wird das Diacetylmethan bei gewöhnlicher Temperatur weder in ätherischer noch in toluolischer Lösung beim Einleiten von Ammoniakgas ausgefällt. Wird der Versuch bei -10° ausgeführt, so scheidet sich unter obigen Bedingungen das Additionsprodukt sofort aus, dagegen findet beim Vermischen einer verdünnten ammoniakalischen Toluollösung mit einer Toluollösung des Ketons von derselben Temperatur die Ausfällung nur langsam statt. Dieser auffallende Unterschied in den Resultaten der beiden Methoden ist wahrscheinlich bei der ersteren durch einen lokalen Ammoniak-Überschuß bedingt, während bei der zweiten das Phänomen der Übersättigung eintritt.

Bei der »Ammoniakreaktion« wendete Hantzsch als Typus für das Verhalten einer echten Säure die Benzoesäure an. Diese bildet

ein äußerst wenig lösliches Salz, dessen Ausscheidung in verdünnter Lösung keine Hindernisse physikalischer Art entgegenwirken. Uns schien es wünschenswert, bezüglich des Phänomens der Übersättigung andere Säuren zu untersuchen, und in der Phenyl-essigsäure¹⁾ fanden wir ein ausgeprägtes Beispiel für diese Erscheinung. Trotzdem das Ammoniumsalz dieser Säure in Benzol unter den Versuchsbedingungen äußerst wenig löslich ist, fällt es dennoch nur sehr langsam aus; in gleicher Weise findet bei dem Benzoyl-acetylessigester (Enol) in sehr verdünnter Lösung eine Verzögerung beim Ausfällen statt. Auch die Essigsäure nimmt betreffs der »Ammoniakreaktion« eine Ausnahmestellung ein, insofern bei einem Überschuß an Säure durch Einleiten von Ammoniak keine Fällung entsteht; da das Ammoniumacetat unter den Bedingungen des Versuchs unlöslich ist, wie aus entsprechenden Versuchen hervorgeht, so ist das obige Ausbleiben des Niederschlages offenbar durch die Bildung des in dem betreffenden Lösungsmittel löslichen sauren-Salzes zu erklären.

Experimenteller Teil.

Diacetyl-methan²⁾).

Diese Verbindung, deren Verhalten schon durch sehr geringe Verunreinigungen stark beeinflusst wird, wurde vor ihrer Verwendung mittels des Kupfersalzes gereinigt. Mit Ammoniak fällt momentan das bei gewöhnlicher Temperatur unbeständige, bei -5° beständige Additionsprodukt aus, das einen weissen, krystallinen Körper (Schmp. $65-67^{\circ}$) darstellt. Zur Analyse wurde er bei -5° eine Stunde lang im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid stehen gelassen.



Löslichkeit bei 0° : 1 Teil löst sich in 460 Teilen Toluol resp. 540 Teilen Ather.

1. 0.0248 g des Ketons in 1 ccm Toluol wurde bei -5° mit 2 ccm einer $\frac{1}{4}$ -n., $\frac{1}{8}$ -n. und $\frac{1}{14}$ -n. ammoniakalischen Toluollösung versetzt. Beim ersten Versuch fiel das Additionsprodukt sofort, beim zweiten erst nach 4—5 Sekunden, beim letzten nach längerem Stehen überhaupt nicht aus.

Als man in Ätherlösung unter den obigen Bedingungen mit $\frac{1}{4}$ -n. Ammoniaklösung versetzte, fiel das Produkt erst nach 2—3 Minuten aus,

¹⁾ Die Acidität dieser Säure ($k = 0.0055$) und die der Benzoesäure ($K = 0.0060$) liegen sehr nahe zusammen.

²⁾ Die Ketonatur dieser Verbindung geht aus ihrem Verhalten gegen tertiäre Amine hervor. Vergl. diese Berichte **32**, 204 [1906].

während in Kohlenstofftetrachlorid die Fällung mit $\frac{1}{4}$ -n. Ammoniaklösung sofort, mit $\frac{1}{6}$ -n. erst nach 4—5 Sekunden entstand.

2. 0.03 g des Körpers wurden in 1 ccm Toluol resp. Äther oder Kohlenstofftetrachlorid gelöst und 2—3 Bläschen Ammoniakgas in die auf -10° abgekühlten Lösungen eingeleitet. Alle Lösungen wurden sofort getrübt; beim Äther entstand eine schwache Fällung. Bei gewöhnlicher Temperatur trat keine Fällung ein.

Die durch die Verdünnung bedingte Verzögerung beim Ausfällen im ersten Experiment, hängt nicht von den Löslichkeitsverhältnissen, sondern von Übersättigung ab, während im zweiten ein lokaler Ammoniaküberschuß eine Beschleunigung bewirkt.

Diacetessigsäure-äthylester.

Dieses Ketoderivat wurde nach dem Claisenschen Verfahren¹⁾ dargestellt und durch Umwandlung in das Kupfersalz in reinem Zustand erhalten. Sdp. 124° bei 30 mm Druck. Das Additionsprodukt mit Ammoniak ist nur bei niedriger Temperatur (ca. -5°) relativ beständig.

$(\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{O})_2 \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_3$. Ber. NH_3 9.0 Gef. NH_3 8.4.

Löslichkeit bei 0° : Ein Teil des Additionsproduktes löst sich in ca. 380 Teilen Toluol resp. Äther.

1. 0.028 g des Ketons wurde in 1 ccm Toluol resp. Äther gelöst. Beim Einleiten von 3—4 Bläschen Ammoniak bei 0° wurde die Toluollösung sofort getrübt, dagegen blieb die Ätherlösung ganz klar. Mit etwas mehr Ammoniak (20—30 Bläschen) zeigte die Ätherlösung nach 2—3 Sekunden eine deutliche Fällung; beim Einleiten eines schnelleren Ammoniakstromes wurde sie sofort getrübt.

2. Gleich konzentrierte Lösungen des Ketons wurden bei 0° mit 5—6 Tropfen einer $\frac{1}{50}$ -n. Toluol- resp. Äther-Ammoniaklösung versetzt; es entstand sofort in beiden Fällen eine schwache Trübung.

Trotzdem die Löslichkeit des Additionsproduktes in Toluol und Äther die gleiche ist, findet, wie aus Experiment 1 hervorgeht, eine Ausfällung aus ersterem schneller statt.

Benzoylacetessigsäure-äthylester.

Diese Enolverbindung wurde nach folgender Methode dargestellt, die einfacher ist als das Claisensche Verfahren²⁾: In eine Lösung von 20 g Acetessigester (1 Mol.) in 30 ccm trockenem Äther wurden 10.4 g festes Natriumäthylat (1 Mol.) eingetragen, wobei sich das Na-

¹⁾ Claisen, Ann. d. Chem. **222**, 171.

²⁾ Claisen, Ann. d. Chem. **291**, 68.

triumsals ausschied. Nach einer Stunde wurde eine Lösung von 21.6 g (1 Mol.) Benzoylchlorid in wenig Äther allmählich zugegeben und stehen gelassen, bis das Benzoylchlorid ganz verschwunden war. Die mit Eiswasser versetzte Lösung wurde mit Schwefelsäure schwach angesäuert, die Ätherschicht abgehoben und mehrmals zur Entfernung der Benzoesäure mit 10-prozentigem Natriumbicarbonat ausgezogen.

Der Benzoylacetessigester wurde darauf durch Ausziehen mit Natriumcarbonatlösung vom Acetessigester getrennt. Nach Abkühlen der alkalischen Lösung mit Eis und Ansäuern mit Schwefelsäure wurde mit Äther extrahiert. Nach dem Abdunsten der gewaschenen und getrockneten Ätherlösung wurde der Rückstand im Vakuum destilliert. Sdp. 169° bei 11 mm Druck unter sehr geringer Zersetzung. Ausbeute 12 g.

Dieses Derivat bildet mit Ammoniak ein sehr unbeständiges, zerfließliches Ammoniumsalz, weswegen bei der Analyse keine guten Resultate erhalten werden konnten. Die folgenden Versuche wurden bei 0° ausgeführt:

1. 0.0144 g wurden in 1 ccm absolut trockenem Äther gelöst und mit 2 ccm einer $\frac{1}{34}$ -n. resp. $\frac{1}{47}$ -n. ammoniakalischen Ätherlösung versetzt. Im ersten Falle entstand eine sofortige Trübung; dagegen wurde im zweiten erst nach 30 Sekunden eine schwache Trübung bemerkbar, die nach einer Minute stark zunahm.

2. 0.014 g wurden in 1 ccm Toluol gelöst und mit 3 ccm einer $\frac{1}{50}$ -n. ammoniakalischen Toluollösung versetzt; erst nach einer Minute zeigte die Lösung eine deutliche Trübung.

Der Benzoylacetylessigsäure-äthylester ist gemäß seinem Verhalten tertiären Aminen gegenüber ein Enol von ziemlich stark saurem Charakter; bei großer Verdünnung tritt auch hier das Phänomen der Übersättigung ein.

Dibenzoyl-acetyl-methan.

Diese desmotrope Verbindung stellt eine gegen Reagenzien äußerst empfindliche Substanz dar, welche beim Lösen in den meisten organischen Solvenzien eine mehr oder minder weitgehende Enolisierung resp. Ketisierung erleidet.

Das gelbe, bei 0° beständige Triäthylaminsalz ist in organischen Lösungsmitteln mit gelber Farbe löslich. Besondere Versuche ergaben, daß das Keto-Dibenzoylacetylmethan in Acetonitril- und Äthylbromidlösung¹⁾ längere Zeit ohne merkliche Enolisierung beständig ist. Behandelt man das Ketoderivat in diesen Lösungsmitteln mit Triäthylamin, so muß das Zeitintervall vom Zusatz des Amins bis zum Auf-

¹⁾ Äthylbromid vermag sich allerdings mit dem Amin zu vereinigen, aber dies geschieht so langsam, daß es keinen störenden Einfluß ausübt.

treten der Farbe einen Nachweis der zeitlichen Umwandlung der Keto- in die Enolform liefern, da sich die Salzbildung zwischen Enol und Amin momentan vollzieht.

1. 0.0133 g des Keto- und Enolderivats wurden in je 1 ccm Acetonitril gelöst und bei -10° mit 1 ccm einer ebenfalls auf -10° abgekühlten $\frac{1}{60}$ -n. Lösung desamins ($\frac{1}{3}$ der Theorie) in Acetonitril vermischt. In beiden Fällen wurden die Lösungen sofort gelb gefärbt und zwar mit gleicher Farbintensität.

Mit verdünnten Aminlösungen, nämlich $\frac{1}{100}$ -n. und $\frac{1}{200}$ -n., und denselben Mengenverhältnissen der Substanzen zeigten sich die gleichen Erscheinungen; im letzten Fall war allerdings die auftretende Färbung sehr schwach, aber noch deutlich erkennbar.

Genau dieselben Resultate ergaben sich aus Versuchen in Äthylbromidlösung.

Enol-Dibenzoylacetylmethan liefert mit Ammoniak ein schwach gelbes, bei gewöhnlicher Temperatur sehr unbeständiges, aber bei 0° relativ beständiges Ammoniumsalz. Fällt man dasselbe in verdünnter Äther- oder Toluollösung bei 0° , so verschwindet der Niederschlag vollständig beim Steigen der Temperatur auf 15° ; bei nochmaligen Abkühlen scheidet er sich wieder aus. Wegen der geringen Löslichkeit der Ketoform in den meisten Lösungsmitteln, sowie auch wegen ihrer enolisierenden Wirkung, konnte nicht immer bei denselben Konzentrationen wie beim Enolderivat gearbeitet werden.

1. 0.025 g des Enolderivates wurden in 1 ccm Toluol gelöst, auf 0° abgekühlt und ein langsamer Strom Ammoniakgas eingeleitet; es scheidete sich sofort eine bleibende Fällung des Ammoniumsalzes aus.

2. Wie oben, aber mit 0.008 g Enol. Mit jedem Ammoniakbläschen entstand eine Ausscheidung, die aber sofort verschwand, erst nach 10—15 Sekunden bekam man einen bleibenden Niederschlag. Dasselbe Resultat lieferte auch das Keton.

3. Wie Experiment 1, aber mit Äthylbromid statt Toluol; erst nach mehreren Sekunden bekam man einen bleibenden Niederschlag, obwohl sich eine vorübergehende Trübung beim Eintritt eines jeden Bläschens bemerkbar machte.

Die Ausfällung vollzog sich unter Bildung des Enol-Ammoniumsalzes beim Ketoderivat in derselben Weise.

4. 0.025 g des Enolderivates wurden in 1 ccm Toluol gelöst, die Lösung auf -10° abgekühlt und 1 ccm einer $\frac{1}{22}$ -n. ammoniakalischen Toluollösung von -10° (fünffach die theoretische Menge) hinzugefügt. Das Ammoniumsalz fiel sofort aus.

Phenyl-essigsäure.

Eine Lösung von 0.0025 g der Säure in 5 ccm absolut trockenem Benzol wurde mit 4 ccm einer $\frac{1}{480}$ -wasserfreien, ammoniakalischen Benzollösung bei 15° versetzt. Erst nach 4 Minuten schied sich langsam ein krystallinischer Niederschlag aus. Schüttelt man dagegen eine solche Lösung gleich nach dem Vermischen sehr lebhaft, so fällt das Ammoniumsalz schon nach 2—4 Sekunden aus. Mit einer $\frac{1}{220}$ -Lösung findet unter denselben Bedingungen (ohne Schütteln) die Ausfällung erst nach ca. 30 Sekunden statt, während sie mit einer $\frac{1}{80}$ -Ammoniaklösung sofort eintritt.

Zur Bestimmung der Löslichkeit (bei ca. 15°) wurde das Ammoniumsalz mit trockenem Benzol 8—10 Stunden im Schüttelapparat behandelt, die abfiltrierte Lösung mit Natronlauge destilliert und das Ammoniak in $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure aufgefangen. Es ergab sich eine Löslichkeit von ca. 1 : 15000.

Diese Versuche zeigen in auffallender Weise, wie sehr das Zustandekommen eines Niederschlages zeitlich von physikalischen Faktoren, z. B. Übersättigung usw., beeinflußt werden kann.

Essigsäure.

1) 0.05 g der wasserfreien Säure wurde in 5 ccm reinem, trockenem Kohlenstofftetrachlorid gelöst und bei 15° ein langsamer Strom getrocknetes Ammoniakgas eingeleitet. Erst nach mehreren Minuten schieden sich Krystalle aus der Lösung aus.

2) Beim Vermischen einer $\frac{1}{15}$ -n. Benzollösung der Säure mit einem Überschuß (zweimal die theoretische Menge) einer $\frac{1}{45}$ -n. ammoniakalischen Benzollösung wird die Lösung sofort getrübt, während bei etwas stärkerer Konzentration der Ammoniaklösung ($\frac{1}{7}$ -n.) momentan eine Ausscheidung des Salzes eintritt.

Es wurde ferner eine Anzahl anderer Enol- und Keto-Derivate auf ihr Verhalten gegen Ammoniak untersucht. Die Lösung (0.05 g in je 16 Tropfen des Lösungsmittels) befand sich in einem U-Rohr, durch welches bei 0° Ammoniakgas geleitet wurde.

Phloroglucin (Enol) reagiert sofort in ätherischer Lösung unter Bildung eines weißen, krystallinischen Niederschlages, Schmp. 88—91°, der bei gewöhnlicher Temperatur unbeständig ist.

$C_6H_6O_3.NH_3$. Ber. NH_3 11.9. Gef. NH_3 12.8.

Dimethyl-dihydroresorcin und Methyl-dihydroresorcin-carbonsäureester reagieren sofort in Toluol unter Bildung ziemlich beständiger Verbindungen vom Schmp. 130° resp. 137—140°.

Succinylbernsteinsäureester (*Keto*), Dibenzal-aceton (*Keto*) und *Keto*-Mesityloxyd-oxalsäuremethylester reagieren überhaupt nicht mit Ammoniak.

Diacetyl-benzoyl-methan (*Enol*). Es scheidet sich das Salz aus allen Lösungsmitteln (Äther, Benzol, Toluol und Kohlenstofftetrachlorid) sofort aus.

Acetyl-methyl-hexyl-aceton (*Keto*). Das Additionsprodukt wird langsam aus Äther, etwas rascher aus Benzol und Tetrachlorkohlenstoff ausgefällt.

Oxalyl-diacetophenon und Aceton-dioxalsäureäthylester sind beide stabile Ketoderivate. Ersteres wird aus Benzol, letzteres als gelbliches Produkt, Schmp. 106°, aus Äther sofort ausgefällt.

Enol-Mesityloxyd-oxalsäuremethylester gibt aus Äther und Tetrachlorkohlenstoff sofort eine Fällung.

Methyl-acetylaceton (*Keto*) reagiert sehr langsam in Äther- und Benzol-Lösung.

Aceton-dicarbonensäureäthylester (*Keto*), reagiert gleich langsam in Äther und Toluol.

Enol-Tribenzoylmethan reagiert nur sehr langsam in Benzol-Lösung. Die Lösung wurde tief grün, und die Ausscheidung eines grünlichen Niederschlages erfolgt erst nach einiger Zeit.

Bei obigen Versuchen vollzog sich die Ausfällung aus Toluol, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff zum Teil schneller, zum Teil langsamer, als aus Äther.

Tufts College, Mass., U. S. A.

631. Hyp. Trepillieff: Die Bromderivate der Dimethyl- und Trimethyl-furan-dicarbonensäuren.

[Mitteil. aus dem Laborat. des Hrn. Prof. Dr. J. Ussipoff zu Charkow.]

(Eingegangen am 10. Juli 1907.)

Wie in einer früheren Abhandlung mitgeteilt wurde, unterliegt die Methronsäure einer tiefgehenden Zersetzung, wenn sie in wäßriger Lösung bromiert wird. Setzt man dagegen die Methronsäure der Wirkung von Bromdämpfen aus, so geht die Bromierungsreaktion ziemlich glatt vor sich.

Die Methronsäure befand sich zu diesem Zweck in einer flachen Schale, welche in einen Exsiccator gestellt wurde, auf dessen Boden eine Schicht Brom gegossen wurde. Die Bromdämpfe blieben teils auf der Oberfläche der Krystalle, teils reagierten sie mit der Metronsäure, indem sich in 2—3 Tagen Bromwasserstoff zu entwickeln begann. Nach 2—3 Wochen