

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

wurde die resultierende, mit Brom getränkte, krystallinische Masse in einem mit Natronkalk gefüllten Exsiccator übertragen und hierin von dem Brom und Bromwasserstoff befreit. Die so erhaltenen Krystalle aber stellten keinen einheitlichen Körper dar. Dieser Umstand veranlaßte mich, den Bromierungsprozeß noch zweimal zu wiederholen.

Die Analysen der aus Chloroform-Ligroin umkrystallisierten Substanz ergaben:

0.2334 g Sbst.: 0.3529 g AgBr. — 0.3228 g Sbst.: 0.4775 g AgBr.

$C_8H_4O_3Br_4$. Ber. Br 64.00. Gef. Br 64.25, 63.31.

In analoger Weise wurden auch Tetrabrom-methronester-säure und Tetrabrom-methylmethron-säure erhalten.

Die Analysen der ersteren ergaben:

1.3116 g Sbst.: 1.0848 g CO_2 , 0.1909 g H_2O . — 1.4248 g Sbst.: 1.1915 g CO_2 , 0.1928 g H_2O . — 0.7936 g Sbst.: 0.6591 g CO_2 , 0.1407 g H_2O . — 0.5328 g Sbst.: 0.7574 g AgBr. — 0.5982 g Sbst.: 0.8428 g AgBr. — 0.5991 g Sbst.: 0.8557 g AgBr.

$C_{10}H_8O_5Br_4$.

Ber. C 22.73, H 1.51, Br 60.60.

Gef. » 22.55, 22.73, 22.65, » 1.61, 1.50, 1.96, » 60.81, 60.26, 60.79.

Die Analysen des Methylmethron-säure-Derivats ergaben:

0.3539 g Sbst.: 0.5131 g AgBr. — 0.4432 g Sbst.: 0.6416 g AgBr.

$C_9H_6O_3Br_4$. Ber. Br 62.25. Gef. Br 62.01, 62.13.

Nach dieser Methode sind also nur Tetrabrom-Substitutionsprodukte erhältlich. Die Lage der Bromatome in ihnen habe ich vorläufig nicht feststellen können. Ich habe nur gefunden, daß, wenn die Tetrabrommethron-säure durch Salpetersäure oxydiert wird, Oxal-säure entsteht; wird aber der genannte Körper mit Wasser und Bleioxyd längere Zeit gekocht, so entsteht eine Verbindung, die Bernsteinsäure zu sein scheint.

Ich erlaube mir, diese Gelegenheit zu benutzen, um mitzuteilen, daß die Maleinsäure mit Acetessigester sich in Gegenwart von Essigsäureanhydrid kondensiert; dabei habe ich einen krystallinischen Körper erhalten, der bei 137° schmilzt und der empirischen Formel $C_{17}H_{14}O_5$ entspricht. Die Arbeit wird fortgesetzt.