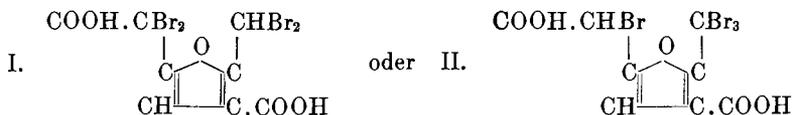


### 428. Hyp. Trepillieff: Zur Frage der Stellung des Broms in Methronsäurederivaten.

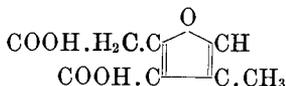
[Mitteil. aus dem Laborat. des Hrn. Prof. Dr. J. Ossipoff zu Charkow.]

(Eingegangen am 9. Juni 1908.)

Bei der Untersuchung der Tetrabromide der Methronsäure und Methylmethronsäure<sup>1)</sup> entstand die Frage über die Stellung des Broms in diesen Säuren. Nach den in der vorhergehenden Arbeit<sup>2)</sup> angegebenen Tatsachen war die Möglichkeit der Bindung des Broms am Ringe ausgeschlossen; mithin mußten die Seitenketten durch das Brom substituiert sein. Hierbei sind zwei Möglichkeiten gegeben: die Bromatome gruppieren sich nach dem ersten oder nach dem zweiten Schema:



Zur näheren Untersuchung dieser Frage erschien es wichtig festzustellen, was für ein Quantum Brom in den Bromierungsprodukten vorhanden sein wird, wenn man anstatt auf Methronsäure auf die Dimethylfuran-dicarbonensäure Brom einwirken läßt, bei welcher ein Methyl aus der Reaktionssphäre ausgeschlossen ist, und wenn man die Bromierung der Phenithronsäure und der Isomeren der Methronsäure vornimmt, denn bei letzterer Säure finden sich die Methylgruppen in der Stellung des 2.4-Dimethylfurans:



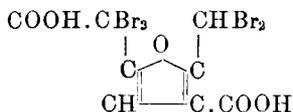
Bei der Bromierung der Methylmethronsäure<sup>3)</sup> konnte gezeigt werden, daß Brom auf die Methylgruppen in der Stellung der 3.4-Dimethylfuran-dicarbonensäure nicht eingewirkt; dagegen findet bei der 2.4-Dimethylfuran-dicarbonensäure Reaktion statt, was gewiß von der richtenden Wirkung des Sauerstoffs abhängig ist. Daraus folgt, daß, wenn bei der Phenithronsäure ein Dibromid und der 2.4-Dimethylfurandicarbonensäure ein Tribromid erhalten wird, man vermuten sollte, daß das

<sup>1)</sup> Diese Berichte **40**, 4388 [1907]; Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **1907**.

<sup>2)</sup> Ibid.

<sup>3)</sup> Ibid.

Tetrabromid der Methronsäure wahrscheinlich die folgende Struktur haben wird:



#### Experimenteller Teil.

##### Dibromderivat der Phenithron-Äthersäure.

Phenithron-Äthylestersäure<sup>1)</sup> (Schmp. 111—112°) befand sich in einer flachen Schale, welche in einen Exsiccator, auf dessen Boden eine Schicht Brom gegossen war, gestellt wurde. Nach 1—2 Monaten wurde die resultierende, mit Brom getränkte, krystallinische Masse in einen mit Natronkalk gefüllten Exsiccator übertragen und hierin vom Brom und Bromwasserstoff befreit. Die so erhaltenen Krystalle krystallisieren aus Essigsäure und ergaben bei der Analyse folgende Zahlen:

0.2097 g Sbst.: 0.1738 g AgBr. — 0.4793 g Sbst.: 0.4103 g AgBr.

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Br}_2$ . Ber. Br 37.03. Gef. Br 35.93, 36.62.

##### Tribromderivat der 2.4-Dimethylfuran-dicarbonensäure.

2.4-Dimethylfuran-2.3-dicarbonensäure (Schmp. 196°), bereitet nach der Methode von Feist<sup>2)</sup>, befand sich in einem Exsiccator mit Brom. Nach 2—3 Wochen krystallisiert man die von Brom und Bromwasserstoff befreite Masse aus Essigsäure.

0.5345 g Sbst.: 0.7144 g AgBr. — 0.4549 g Sbst.: 0.6070 g AgBr. — 0.6193 g Sbst.: 0.8305 g AgBr.

$\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3\text{Br}_3$ . Ber. Br 57.00. Gef. Br 57.17, 57.08, 57.35.

Beide Bromderivate zersetzten sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **250**, 214.    <sup>2)</sup> Diese Berichte **35**, 1549 [1902].