

dat verunreinigt sein kann, falls nicht genügend freies Ammoniak zugegen ist.

Diese Uebelstände lassen sich wesentlich verkleinern, wenn man das Metall oder die niederere Oxyd enthaltende Molybdänverbindung mit einer sehr verdünnten, ammoniakalischen Lösung von Silbersulfat behandelt. Am besten erwärmt man auf dem siedenden Wasserbade¹⁾ etwa eine Stunde unter öfterem Umrühren, lässt etwa 12 Stunden unter Luftabschluss stehen und decantirt das ausgeschiedene Silber durch ein dichtes Filter ab. Man wäscht sodann mit 10-procentigem, ganz schwach ammoniakalischen Ammoniumnitrat²⁾ aus, löst das auf dem Filter befindliche Silber mittelst verdünnter Salpetersäure zu dem etwa im Reactionsgefäss hängen gebliebenen hinzu und fällt nun entweder mit Chlorwasserstoffsäure oder titirt mit Ammoniumrhodanid.

1 ccm Rhodanlösung = 0.00938 g Ag = 0.0006948 g O.

0.1225 g Mo O₂ erfordern 21.70 ccm Rhodanlösung = 12.31 pCt. O

0.1485 „ „ „ 25.40 „ „ = 12.35 „ „

0.2063 „ „ „ 36.81 „ „ = 12.39 „ „

0.2027 „ „ „ 36.22 „ „ = 12.41 „ „

0.1241 „ „ „ 22.83 „ „ = 12.78 „ „

Bern. Anorganisches Laboratorium der Universität, den 10. 2. 1902.

119. O. Anselmino: Das dritte Tribromid des Pseudocumenols.

(Eingegangen am 12. Februar 1902.)

Nachdem die Constitution des zweiten Pseudocumenoltribromids festgestellt war³⁾, lag der Wunsch nahe, nun auch das dritte Isomere kennen zu lernen und die früher aufgefundenen Gesetzmässigkeiten an diesem bestätigt zu finden.

Zu diesem Zwecke nahm ich die darauf hinzielenden Versuche von Auwers und van de Rovaart⁴⁾ wieder auf und gelangte durch schrittweises Bromiren des *o*-Oxypseudocumylalkohols (I), dessen Constitution durch das Endergebniss vorliegender Untersuchung sicher

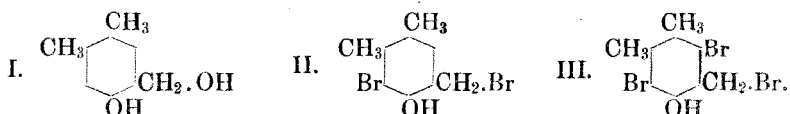
¹⁾ Eine Ausscheidung von Ammoniumsilbersulfat muss wegen der Schwerlöslichkeit desselben vermieden werden.

²⁾ Wenn auch nach Stass und Carey Lea (Sill [3], 44, 444) Silber in minimalen Mengen in lufthaltigem Ammoniak löslich ist, so wird hierdurch doch bei der grossen Differenz der Aequivalente die Genauigkeit der Methode nicht beeinträchtigt.

³⁾ Diese Berichte 35, 131 [1902].

⁴⁾ Ann. d. Chem. 302, 100 [1898].

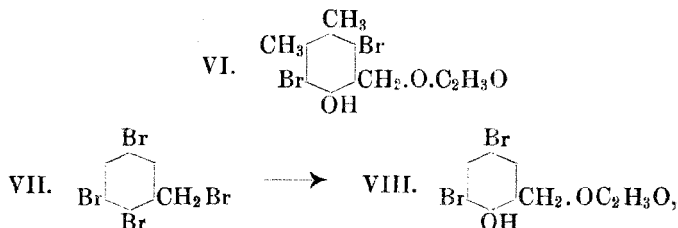
festgestellt ist, über das Dibromid (II) zu dem Dibrom-*o*-oxypseudocumylbromid (III):



Der Constitutionsbeweis für diesen Körper wird erbracht erstens durch die Darstellung aus dem *o*-Oxyalkohol, dann durch die Umwandlungen, die das neue Tribromid erleidet beim Behandeln mit Methylalkohol und mit Jodkalium, wobei jedes Mal ein Bromatom durch Methoxyl oder Jod ersetzt wird. Ferner entsteht durch Abbau mit feuchtem Brom das früher¹⁾ zur indirecten Beweisführung für die Constitution des Dibrom-*m*-oxypseudocumylbromids dargestellte Tetrabromid des *p*-Xylenols (V) mit dem dazu gehörigen Tetrabromid des Pseudocumenols (IV) als Zwischenproduct:



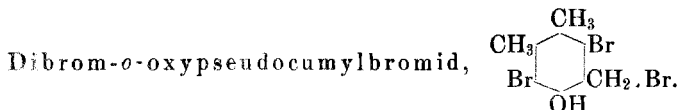
Dass das neue Tribromid endlich ein reguläres Pseudocumenol-derivat ist, erhellt aus der Reduction zu Dibrompseudocumenol. Es ist jedoch nicht möglich, diese Reduction in der sonst üblichen Weise durch Zinkstaub in Eisessiglösung vorzunehmen, sondern man reducirt am besten in ätherischer Lösung mit concentrirter Salzsäure und Zinngranalien. Beim ersteren Reduktionsverfahren entsteht nämlich regelmässig und in nahezu quantitativer Ausbeute das dem Bromid entsprechende Acetat VI. Ebenso glatt verläuft diese Reaction bei dem Saligenintribromid (VII), das in die Acetylverbindung VIII übergeführt wird,



während bei den *p*-Pseudophenolen nebenbei hochschmelzende Körper, vermuthlich Stilbenderivate, entstehen. *m* Phenolbromide werden dagegen in normaler Weise zu den Stammphenolen reducirt.

¹⁾ Diese Berichte 35, 133 [1902].

Experimenteller Theil.



Aus dem mehrfach beschriebenen¹⁾ *o*-Oxypseudocumylalkohol lässt sich das von Auwers und van de Roovaart²⁾ dargestellte Monobrom-*o*-oxypseudocumylbromid in sehr guter Ausbeute auf folgendem Wege gewinnen: 3 g Oxyalkohol werden in 30 ccm wasserfreiem Aether suspendirt und tropfenweise mit einer Mischung von 2 ccm Brom und 10 ccm Chloroform versetzt. Dem Reaktionsgemisch giebt man einige Stückchen Chlorcalcium zu, lässt es einen halben Tag verkorkt stehen, filtrirt dann in eine flache Schale und verjagt ohne Anwendung von Wärme den Aether in einem gut ziehenden Abzuge. Den Rückstand streicht man auf Thon und kann durch Umkrystallisiren aus Petroläther die reine Verbindung vom Schmp. 66–67° erhalten.

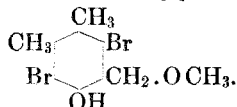
Zur Gewinnung des Tribromids übergiesst man nun je 1 g des Rohproductes in einem weiten Reagensglas mit Brom, wobei eine stürmische Reaction eintritt, und verdünnt alsbald mit viel Petroläther. Diese Lösungen giebt man zusammen in eine Schale und befördert das Verdunsten des überschüssigen Broms und des Lösungsmittels durch einen darüber geleiteten trocknen Kohlensäurestrom. Das rohe Tribromid wird nach dem Trocknen auf Thon durch Krystallisation aus Eisessig und zum Schluss aus Ligroin auf den constanten Schmp. 119.5° gebracht.

0.1537 g Sbst.: 0.2340 g AgBr.

$C_9H_9OBr_3$. Ber. Br 64.34. Gef. Br 64.77.

In Aussehen und Eigenschaften besteht eine unverkennbare Aehnlichkeit mit den beiden ersten Tribromiden des Pseudocumenols, nur sind die Nadeln zarter und die Löslichkeit ist etwas grösser. Ebenso wie das Dibrom-*p*-oxypseudocumylbromid ist das Orthoderivat unlöslich in Alkalien und wird durch Kochen mit Methylalkohol übergeführt in den alkalilöslichen

Methyläther des Dibrom-*o*-oxypseudocumylalkohols,



Durch die Darstellung dieser Substanz ist, ebenso wie durch die Reduction des neuen Tribromids zu Dibrompseudocumenol, der Ein-

¹⁾ Ann. d. Chem. 302, 106 [1898]. Diese Berichte 35, 137 [1902].

²⁾ Ann. d. Chem. 302, 106 [1898].

wand beseitigt, das dritte Bromatom könnte statt in den Kern in die paraständige Methylgruppe eingetreten sein, was nach Art der Darstellung wohl hätte möglich sein können.

Der Methyläther ist in allen organischen Mitteln, auch in Petroläther, leicht löslich; aus Letzterem krystallisirt er in silberglänzenden Blättchen, die beim Absaugen zu einer wachweichen, krümeligen Masse zusammenbacken, die bei 43° schmilzt.

0.0728 g Sbst.: 0.0834 g Ag Br.

$C_{12}H_{12}O_2Br_2$. Ber. Br 49.38. Gef. Br 48.74.

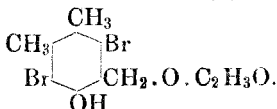
Das dem Bromid entsprechende Jodid erhält man durch Umsetzung des Ersteren mit Jodkalium in concentrirter, essigsaurer Lösung. Auch dadurch, dass dabei nur ein Bromatom durch Jod ersetzt wird, geht hervor, dass nur eine der drei Methylgruppen substituirt ist.

Aus Eisessig gelbliche Nadeln vom Schmp. 124°.

0.2090 g Sbst.: 0.3055 g Halogensilber.

$C_9H_9OBr_2J$. Halogensilber Ber. 145.5. Gef. 146.1.

Acetylverbindung des Dibrom-*o*-oxypseudocumylalkohols,



Versetzt man eine heisse, essigsaurer Lösung des Tribromids mit einer Messerspitze voll Zinkstaub und fällt das abgekühlte Filtrat mit Wasser, so erhält man nicht, wie man erwarten sollte, Dibrompseudocumenol, sondern in guter Ausbeute die Acetylverbindung, die nach dem Trocknen aus Ligroin umkrystallisirt wird.

Glasglänzende Prismen, Schmp. 116°, die von Alkali unter intensiver Gelbfärbung zersetzt werden.

0.1159 g Sbst.: 0.1238 g Ag Br.

$C_{11}H_{12}O_3Br_2$. Ber. Br 45.46. Gef. Br 45.44.

Auf dieselbe Weise erhält man aus dem Tribromid des Saligenins die betreffende Acetylverbindung. Löst man dagegen die betreffenden Phenole in Aether, giebt dazu concentrirte Salzsäure und einige Stückchen Zinn, so erhält man das normale Reductionsproduct, die freien Phenole, wenn man nach einigen Stunden Wasser zugiebt und die abgeschiedene ätherische Lösung eindunsten lässt.

Greifswald, Chemisches Institut.