

### Mercuri-Halogenphenole

zeigen ganz andere Eigenschaften als die Mercuriderivate der Nitrophenole. Sie verhalten sich wie die halogenfreien Mercuriphenole Dimroth's.

Freie Halogenphenole lösen oder verändern Quecksilberoxyd nicht. Eine wässrig-alkalische Lösung von 1 Mol.-Gew. *p*-Chlor- und *p*-Brom-Phenol und 1 Mol.-Gew. Natron lässt nach Zusatz der berechneten Menge Mercuriacetat die Mercuriion-Reactionen mit Jodkalium und Schwefelwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur nicht verschwinden, liefert aber beim Kochen das Mercurihydratphenol, das keine Quecksilberreactionen mehr giebt, sich in Alkalien löst und beim Ansäuern wieder gefällt wird.

Tribromphenol gab unter ähnlichen Bedingungen durch Mercuriacetat eine krystallinische Fällung, die sich als echtes Sauerstoffsalz dadurch erwies, dass es durch Natron Quecksilberoxyd abspaltete. Doch lässt es, wohl weil alle *o*- und *p*-Stellungen des Benzolringes durch Brom besetzt sind, beim Kochen nicht das Quecksilber in den Kern treten, sondern bildet erst beim Erhitzen auf 110° unter Abspaltung von Quecksilberbromid eine graue, unlösliche Mercuriverbindung, die wohl einem Dibromphenol zugehört.

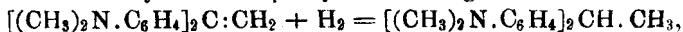
### 163. Martin Freund und Fritz Mayer: Zur Einwirkung von Grignard'schen Lösungen auf Michler's Keton.

[Aus dem chem. Laboratorium des Physikalischen Vereins zu Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 9. März 1906.)

Für physiologische Zwecke brauchten wir Verbindungen von der Constitution  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{R})(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ , worin R ein aliphatisches Radical bedeutet. Die Einwirkung von Grignard'schen Lösungen auf Michler's Keton schien nun einen bequemen Weg zur Darstellung dieser Körper zu bieten. Die auf diese Weise entstandenen Verbindungen zeigten jedoch gegenüber den gesuchten Carbinolen einen Mindergehalt von 1 Mol. Wasser, sodass ihnen die Constitution  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(:\text{R}^{\text{II}}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$  zugeschrieben werden muss.

Dass diese Auffassung richtig ist, ergibt sich aus dem Verhalten bei der Reduction, wobei z. B. das Tetramethyldiamidodiphenyläthylen in das Tetramethyldiamidodiphenyläthan übergeht:



welches von Trillat<sup>1)</sup> durch Condensation von Acetal und Dimethylanilin erhalten worden ist.

Es können also, wie früher schon Klages<sup>2)</sup> fand, metallorganische Magnesiumlösungen gleichzeitig wasserabspaltend wirken. Beim Arbeiten in der Kälte entsteht nur ein Additionsproduct des Michler'schen Ketons, das beim Zersetzen mit Eis das Ausgangsmaterial regeneriert.

Die neuen Verbindungen sind fast farblos, färben sich jedoch mässig beim Auflösen in Säuren, ein Ueberschuss von Säure zerstört wieder die Färbung.

### I. Tetramethyldiamido-diphenyl-Aethylen, $[(CH_3)_2N.C_6H_4]_2C:CH_2$ .

7.1 g Jodmethyl werden mit 1.2 g Magnesium und Aether zur Reaction gebracht und 13.4 g Michler's Keton zugegeben, sodann erhitzt, wobei sich das Keton zum Theil in der ätherischen Lösung auflöst. Nach 3-stündigem Erhitzen wurde mit Wasser zersetzt, Salzsäure und Salmiak zugegeben, vom Aether getrennt und die wässrige Lösung mit Ammoniak gefällt. Es fiel eine graue, bald erstarrende Masse aus, die mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Der Körper ist von hervorragend guter Krystallisationsfähigkeit, er krystallisirt in silberglänzenden Blättchen vom Schmp. 115—117° (nicht sehr scharf).

0.1712 g Sbst.: 0.5105 g CO<sub>2</sub>, 0.1287 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 81.20, H 8.27.

Gef. » 81.32, » 8.35.

### II. Tetramethyldiamido-diphenyl-Propylen, $[(CH_3)_2N.C_6H_4]_2C:CH.CH_3$ .

7.8 g Jodäthyl und 1.2 g Magnesium und Aether wurden zur Reaction gebracht, und 13.4 g Michler'sches Keton zugegeben. Weitere Behandlung wie unter I. Das Reactionsproduct wird mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt und in kleinen, grüngelb gefärbten Nadeln vom Schmp. 99—100° erhalten.

0.1596 g Sbst.: 0.4734 g CO<sub>2</sub>, 0.1293 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 81.42, H 8.57.

Gef. » 80.90, » 9.00.

### III. Tetramethyldiamido-diphenyl-Aethan, $[(CH_3)_2N.C_6H_4]_2CH.CH_3$ .

3 g Tetramethyldiamidodiphenyläthylen wurden mit 2 g rothem Phosphor und 15 g concentrirter Jodwasserstoffsäure am Rückflusskühler

<sup>1)</sup> Compt. rend. 128, 1113.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 2633 ff. [1902].

1½ Stunden gekocht. Dabei schied sich eine Krystallmasse aus, die abfiltrirt und unter Zugabe von Ammoniak mit Alkohol in Lösung gebracht wurde, wobei rother Phosphor zurückblieb. Sodann wurde die Lösung mit Wasser ausgefällt und mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt. Der Körper krystallisirte in Form von Blättchen und zeigte den Schmp. 67—68°, unter Erweichen bei 65° (Trillat 68—69°). Das Chlorplatinat, durch Ausfällen der salzsauren Lösung des Körpers mit Platinchloridlösung hergestellt und aus Wasser umkrystallisirt, wurde bei 210° schwarz (Trillat 210—211°) und war bei 215° vollkommen zersetzt.

IV. Tetramethyldiamido-diphenyl-Propan,  
 $[(CH_3)_2N.C_6H_4]_2CH.CH_2.CH_3$ .

7 g des ungesättigten Körpers wurden mit 5 g rothem Phosphor und 25 g Jodwasserstoffsäure (concentrirt) mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht und dann erkalten lassen, wobei sich eine Krystallmasse ausschied, die wie oben behandelt wurde. Sie ergab aus Alkohol krystallisirt weisse Nadeln vom Schmp. 50—51°.

0.1690 g Sbst.: 0.4996 g CO<sub>2</sub>, 0.1442 g H<sub>2</sub>O.

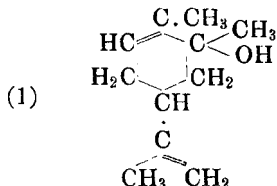
C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 80.85, H 9.22.

Gef. » 80.62, » 9.48.

164. Hans Rupe und Karl Liechtenhan: Zur Kenntniss des Carvons. 2. (vorläufige) Mittheilung: Ueber die Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Carvon.

(Eingegangen am 5. März 1906.)

Zur Fortsetzung der Arbeiten über die Synthese von Terpenoxyden<sup>1)</sup> beabsichtigten wir, durch Behandeln von Carvon mit Methylmagnesiumjodid den tertiären Alkohol, das Methylcarveol (1), darzu-



stellen, um von diesem aus, durch Anlagerung von Wasser u. s. w. zum Methylpinol zu gelangen, wie das mit dem Dihydrocarveol ausgeführt worden war.

<sup>1)</sup> Rupe und Schlochoff, diese Berichte 38, 1719 [1905].