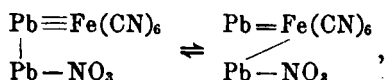
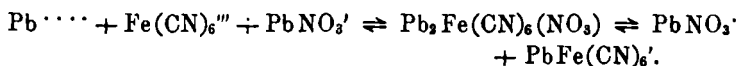


führt, der in unserem Fall durch folgendes Gleichgewicht gegeben wäre:



resp. durch den amphoteren Charakter des Salzes, dem zufolge es in zweifacher Weise dissoziieren kann:



Die Zurückführung der Färbung auf einen Valenzwechsel

Plumboferricyanid  $\rightleftharpoons$  Plumbiferrocyanid

ist wegen der Zusammensetzung des Salzes nicht gut möglich.

Ein anderes einheitliches Salz wie das beschriebene konnten wir bisher beim Vermischen von Ferricyankalium- und Bleinitratlösungen nicht erhalten, und es ist anzunehmen, daß das bisher für Bleiferrocyanid gehaltene Salz Bleiferrocyanidnitrat ist.

Stuttgart, 25. Juli 1910. Institut für Elektrochemie und technische Chemie.

### 369. E. K. Marshall jun. und S. F. Acree:

#### Über die quantitative Bestimmung von Diazoalkylen<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 31. Mai 1910.)

Das 1894 von v. Pechmann<sup>2)</sup> entdeckte, am besten aus Nitrosomethylurethan darstellbare Diazomethan hat sich bekanntlich als ausgezeichnetes Methylierungsmittel erwiesen. In ätherischer Lösung angewendet, setzt es sich fast momentan mit anorganischen und organischen Säuren, mit Phenolen, Wasser, Aminen und anderen Stoffen um, wobei sich unter Entwicklung von Stickstoff gewöhnlich das praktisch reine Methylderivat der betreffenden Verbindung bildet. In der letzten Zeit hat man nun vom Diazomethan in gewissem Umfang auch als diagnostisches Hilfsmittel zur Entscheidung von Fragen auf dem Gebiet der tautomeren Substanzen Gebrauch gemacht; aus Arbeiten, die im hiesigen Institut ausgeführt wurden, wie auch aus

<sup>1)</sup> Bei dieser Fortführung meiner Studien über das Tautomerie-Problem hat mich die Carnegie-Institution in Washington wiederum mit ihren Mitteln unterstützt; ich möchte ihr hierfür auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

Acree.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **7**, 1888 [1894]; vergl. auch diese Berichte **28**, 855 [1895].

Untersuchungen von v. Pechmann, Michael und anderen ist bereits bekannt, daß das Verhältnis, in welchem sich die isomeren Ester bei Verwendung von Diazomethan bilden, nicht immer notwendigerweise das gleiche sein muß, in welchem die der Methylierung unterworfenen tautomeren Verbindungen in dem ursprünglichen Gleichgewicht vorhanden waren. Andererseits lassen die Arbeiten von Nirdlinger und Acree<sup>1)</sup> über die Reaktionen zwischen 1-Phenyl-2-methylurazol und Diazoalkylen, welche von den Verfassern dieser Notiz fortgesetzt werden und bei welchen es zuweilen zwar nur auf eine relativ, in anderen Fällen aber auch auf eine absolut genaue Kenntnis des Gleichgewichts zwischen den beiden tautomeren Formen ankam, erkennen, daß das Diazomethan seine Brauchbarkeit noch nicht überlebt hat, vielmehr fortwährend an Wichtigkeit gewinnt.

Beim Arbeiten mit ätherischen Lösungen von Diazomethan ist es manchmal notwendig, immer aber vorteilhaft, die Stärke dieser Lösungen zu kennen. Zu diesem Zweck bedient man sich am häufigsten eines von v. Pechmann<sup>2)</sup> in Vorschlag gebrachten Verfahrens, das im Titrieren der Diazolösung mit einer Jodlösung von bekanntem Gehalt besteht. Nun haben aber schon 1903 Wegscheider und Gehringer<sup>3)</sup> gelegentlich ihrer Untersuchungen über die Veresterung der Benzoesäure und auch anderer Säuren mit Diazomethan gefunden, daß die durch Titrieren mit Jod ermittelte Menge der Diazoverbindung nur halb so groß war, als die zur Umwandlung der Säure in den Ester tatsächlich erforderliche Quantität des Reagens; d. h., sie haben doppelt soviel Ester erhalten, als sie auf Grund der Gehaltsbestimmung ihrer Diazolösung erwarten konnten. Als sie z. B. 2.3 g Benzoesäure mit 0.778 g Diazomethan (durch Titration mit Jod bestimmt) zur Umsetzung brachten, entstanden 2.5 g Ester, und beim Abdestillieren des Äthers fanden sich im Destillat noch 0.474 g Diazomethan. Als sie dann diese 0.474 g Diazomethan mit 4.2 g Benzoesäure zur Reaktion brachten, erhielten sie noch 2.6 g Ester, während 1.9 g der Säure unverändert geblieben waren. Nirdlinger und Acree<sup>4)</sup> beobachteten ebenfalls größere Mengen von Ester als den titrimetrisch ermittelten Mengen von Diazomethan bezw. anderen Diazoalkylen entsprachen, erreichten allerdings niemals das Doppelte der berechneten Menge. Einige ihrer Resultate sind weiter unten tabellarisch zusammengestellt; die Konzentration der Diazolösungen wurde auch in diesem Fall durch Titrieren mit Jod festgestellt.

<sup>1)</sup> Amer. Chem. Journ. **43**, 358 [1910].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **27**, 1889 [1894].

<sup>3)</sup> Monatsh. f. Chem. **24**, 364 [1903].

<sup>4)</sup> Amer. Chem. Journ. **43**, 568 [1910].

Bemerkenswert erscheint hierbei, daß die Mengen des sich bildenden Esters in Äthyl- und besonders in Methylalkohol enthaltenden Lösungen im allgemeinen etwas kleiner waren, als die in Äther-, Aceton- oder Chloroformlösung erhaltenen, da die Alkohole, wie weiter unten gezeigt wird, ihrerseits mit Diazomethan reagieren.

Tabelle Nr. 1.

Auf 20 ccm Chloroform, die annähernd 0.25 g 1-Phenyl-2-methyl-urazol enthielten, wurden 30 ccm ätherischer Diazomethanlösung verwendet.

Konzentration der Diazolösung	Gewicht des Esters	
	Gefunden	Berechnet
0.0109-norm.	0.0928 g	0.0670 g
0.0218- »	0.1114 »	0.1341 »
0.0328- »	0.2757 »	0.2011 »
0.0437- »	0.2735 »	0.2683 »

Tabelle Nr. 2.

Auf ungefähr 0.20 g 1-Phenyl-2-methyl-urazol, die in je 20 ccm Aceton, Äthylalkohol bzw. Methylalkohol gelöst waren, kamen 30 ccm ätherischer Diazomethanlösung zur Verwendung.

Konzentration der Diazolösung	Gewicht des erhaltenen Esters in			Berechnet
	Aceton	Äthylalkohol	Methylalkohol	
0.0087-norm.	0.0851 g	0.0889 g	0.0676 g	0.0536 g
0.0174- »	0.1850 »	0.1762 »	0.1143 »	0.1073 »
0.0261- »	0.1950 »	0.1976 »	0.1538 »	0.1609 »
0.0348- »	0.2150 »	0.2036 »	0.2136 »	0.2146 »

Tabelle Nr. 3.

Verwendet 0.20 g 1-Phenyl-2-methyl-urazol, gelöst in je 20 ccm Aceton, Äthyl- oder Methylalkohol, und 30 ccm ätherischer Diazoäthan-Lösung.

Konzentration der Diazolösung	Gewicht des erhaltenen Esters in			Berechnet
	Aceton	Äthylalkohol	Methylalkohol	
0.0087-norm.	0.1054 g	0.0741 g	0.0807 g	0.0573 g
0.0174- »	0.1902 »	0.1393 »	0.0727 »	0.1147 »
0.0261- »	0.1048 »	0.1730 »	0.0763 »	0.1720 »
0.0348- »	0.2199 »	0.1740 »	0.1030 »	0.2294 »

Für die älteren Versuche war die Anwendung wechselnder, aber nicht absolut äquivalenter Mengen von Diazoalkyl wesentlich; bei unseren späteren Arbeiten kam es jedoch darauf an, daß wir die Stärke der Diazolösungen genauer kennen mußten. Für unsere Analysen benutzten wir hierbei zunächst die Titration mit Jod, fanden aber,

daß sie im Vergleich mit den sich tatsächlich bildenden Estermengen zu niedrige Werte ergibt. Die Unterschiede zwischen der bei der Titration mit Jod gefundenen und der wirklichen Stärke der Diazolösungen betragen in der Regel 15—40 %, in einigen Fällen sogar bis zu 80 %. Wir sahen uns nach diesen Erfahrungen genötigt, eine genauere Methode zur Bestimmung von Diazoalkylen auszuarbeiten und fanden schließlich ein geeignetes Verfahren, dessen Fehlergrenzen innerhalb 2—3 % liegen und das in der Ausführung ebenso einfach ist, wie die Titration mit Jod, darin, daß wir die betreffende Diazolösung auf einen gemessenen Überschuß einer ätherischen Säurelösung von bekanntem Gehalt einwirken ließen. Als Säuren verwendeten wir hierbei Benzoesäure, sowie deren *p*- und *m*-Nitroderivat. Nach beendeter Umsetzung verdünnten wir mit warmem Wasser und maßen den Überschuß an unverbrauchter Säure mit 0.1-norm. Barytwasser zurück, wobei uns das Phenolphthalein als Indicator diene.

Die *p*-Nitro-benzoesäure erwies sich für unsere Zwecke als besonders geeignet, da sie einen beständigen, festen Methylester liefert. Die Trennung dieses Esters von unveränderter Säure gelang wie folgt: Der nach dem Verdampfen des als Lösungsmittel verwendeten Äthers hinterbleibende Rückstand wurde mit Hilfe von Chloroform und Wasser in einen Schütteltrichter gebracht und dann soviel verdünnter Natriumbicarbonatlösung hinzugefügt, daß die Flüssigkeit alkalisch reagierte. Hiernach wurde viermal mit Chloroform ausgeschüttelt und das Lösungsmittel unterhalb seines Siedepunktes in einer gewogenen Schale verdunstet. Schließlich wurde der hierbei hinterbleibende Ester getrocknet und gewogen.

Die Genauigkeit der Methode wurde auf zwei Wegen kontrolliert:

Es wurden 0.2000 g *p*-Nitro-benzoesäuremethylester abgewogen, in einen Schütteltrichter gebracht, mit Wasser und Natriumbicarbonatlösung behandelt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des letzteren in der Schale ergaben sich 0.1985 g Ester, so daß der Verlust nur 0.75 % betrug.

Daß der Ester durch die von uns benutzte verdünnte Natriumbicarbonatlösung nicht verseift wurde, ließ sich wie folgt zeigen:

3 ccm einer Natriumbicarbonatlösung, die zu ihrer Neutralisation 14.72 ccm einer 0.2-norm. Salzsäure erforderten, wurden verdünnt und mit 0.3 g *p*-Nitro-benzoesäuremethylester durchgeschüttelt; nachdem das Gemisch dann 10 Minuten gestanden hatte, wurden zur Neutralisation des Alkalis noch 14.70 ccm der 0.2-norm. Salzsäure verbraucht.

Das Diazomethan stellten wir aus 4 ccm Nitroso-methylurethan und 4.4 ccm einer 25-proz. Lösung von Ätzkali in Methylalkohol dar und verdünnten dann mit trockenem Äther bis auf 100 ccm. 5 ccm der so

erhaltenen Lösung wurden mit einem gemessenen Volumen ätherischer Jodlösung vermischt und der Überschuß an Jod mit Natriumthiosulfat und Stärkelösung zurückgemessen.

Die 5 ccm Lösung enthielten scheinbar 0.0305 g Diazomethan. Die übrigen 95 ccm der ätherischen Diazomethan-Lösung, in denen dann entsprechend 0.5795 g Diazomethan enthalten sein mußten, wurden nach und nach zu der theoretischen Menge (2.303 g) *p*-Nitrobenzoesäure, die in trockenem Äther suspendiert war, hinzugegeben. Es trat eine heftige Stickstoff-Entwicklung ein, die jedoch wieder zum Stillstand kam, bevor alles Diazomethan verbraucht war. Dies ließ sich schon daran erkennen, daß die gelbe, durch das Diazomethan bedingte Färbung bestehen blieb. Der Äther wurde dann abdestilliert und das Destillat mit neuem Äther auf 100 ccm verdünnt. 5 ccm dieser Lösung enthielten nach dem Ergebnis der Titration mit Jod scheinbar 0.00913 g Diazomethan. Die anderen 95 ccm, in denen dementsprechend 0.1735 g Diazomethan anzunehmen waren, wurden mit einem Überschuß (1.5 g) *p*-Nitrobenzoesäure geschüttelt und ergaben hierbei 0.9812 g des Methylesters dieser Säure, während sich auf Grund der scheinbaren, mittels der Jodtitration berechneten Stärke der Diazomethanlösung nur 0.69 g erwarten ließen. Der aus den 2.303 g Säure erhaltene Methylester wog 2.443 g, statt ber. 2.494 g. Er schmolz bei 95–96°; bei der gleichen Temperatur verflüssigte sich auch eine Mischung dieses Esters mit einer Probe Methylester, die aus *p*-Nitrobenzoesäure und Methylalkohol dargestellt worden war.

Es kann demnach nicht länger zweifelhaft sein, daß bei der Titration des Diazomethans mit ätherischer Jodlösung keine gut stimmenden Resultate gewonnen werden. Auch die Einzeltitrationen mit derselben Diazomethanlösung stimmen nur unvollkommen miteinander überein; so verbrauchten je 10 ccm einer und derselben Diazomethanlösung 10.86, 11.38, 11.11 und 12.09 ccm einer Jodlösung von bekanntem Gehalt. Daß sich überdies die ätherischen Diazomethanlösungen mit großer Geschwindigkeit von selbst zersetzen, wird durch die Beobachtung erläutert, daß 10 ccm der obigen Diazolösung nach 2-stündigem Stehen nur noch 6.35 ccm der Jodlösung verbrauchten. Solche Lösungen, die von überschüssigem Jod durch Zugeben von Thiosulfat, bis die Blaufärbung eben verschwand, befreit waren, färbten sich beim Stehen immer von neuem deutlich blau.

Diese Tatsache ist vielleicht darauf zurückzuführen, daß sich aus dem gleichzeitig vorhandenen Äther ein Peroxyd oder ein Aldehyd bildet, da der Äther aus neutralen Lösungen von Natrium- und Kaliumjodid langsam Jod freimacht. Wahrscheinlich sind auch die oben erwähnten Abweichungen in den Zahlen der Titrationen mit Jod durch eine Verbindung dieser Art bedingt, falls sie nicht etwa durch eine Verunreinigung, die gleichzeitig mit dem Diazomethan bei dessen Darstellung auftritt, verursacht werden. Die Bildung dieses Nebenprodukts stellt vielleicht eine ihrem Wesen nach bisher noch nicht aufgeklärte

Besonderheit der betreffenden Reaktion dar; wir haben uns deshalb mit diesem Teil der Frage etwas eingehender beschäftigt. Zu diesem Zweck haben wir kleine Mengen Äther nacheinander mit Bisulfidlösung, dann mit angesäuertes Natriumjodidlösung, hiernach mit verdünnter Kalilauge und schließlich zwei- bis dreimal mit Wasser durchgeschüttelt. Der Äther wurde dann mit Calciumchlorid; später mit Natriumdraht getrocknet und nochmals destilliert. Die mit so gereinigtem Äther dargestellten Diazomethanlösungen ergaben bei der Titration mit Jod, das in dem gleichen Äther gelöst war, niedrigere Zahlen, als die mit gewöhnlichem Äther bereiteten Diazolösungen.

10 ccm einer solchen Diazomethanlösung enthielten auf Grund der Titration mit Jod in ebenfalls gereinigtem Äther scheinbar 0.0369 g Diazomethan, während sie bei zwei Analysen mittels Jodlösung aus gewöhnlichem Äther 0.0379 bezw. 0.0355 g Diazoverbindung zu enthalten schienen. Nach unserer neuen Methode fanden wir in 10 ccm der gleichen Ätherlösung 0.0433 g Diazomethan.

Wir hatten zuerst einen Versuch gemacht, die Analyse der Diazolösung mit einer Lösung von Chlorwasserstoff in absolutem Alkohol auszuführen. Wie die folgenden Zahlen erkennen lassen, erhielten wir hierbei zu niedrige Zahlen:

10 ccm Diazolösung, die zu 10.20 ccm einer 0.1-norm. Salzsäure-Lösung hinzugegeben wurden, erforderten zur Neutralisation 7.00 ccm 0.1-norm. Natronlauge, bezw. bei einer Wiederholung des Versuchs 7.02 ccm. Hiernach enthielt die Diazolösung scheinbar 0.01344 g Diazomethan. 40 ccm derselben Diazomethan-Lösung, die demnach 0.0537 g Diazomethan enthalten sollten, lieferten uns beim Behandeln mit überschüssiger *p*-Nitro-benzoesäure 0.2662 g Ester, statt ber. 0.2317 g. Wie wir weiter unten zeigen werden, ist dieses zu niedrige Resultat auf eine Einwirkung des Diazomethans auf den chlorwasserstoffhaltigen Alkohol zurückzuführen.

Daß sich Lösungen von *p*-Nitro-benzoesäure in Äther oder Alkohol mit 0.1-norm. Barytwasser titrieren lassen, geht aus nachstehenden Zahlen hervor:

0.2000 g *p*-Nitro-benzoesäure wurden in 10 ccm Äther gelöst, dann 10 ccm Alkohol hinzugegeben und das Ganze mit warmem, frisch ausgekochtem Wasser verdünnt, worauf die Titration mit Barytwasser, unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator, ausgeführt wurde. Zur Neutralisation erwies sich hierbei 11.96 ccm statt ber. 11.97 ccm 0.1-norm. Barytwasser erforderlich.

Die Gegenwart von *p*-Nitro-benzoesäuremethylester ist auf das Ergebnis der Titration ohne Einfluß, wie folgende Zahlen zeigen: 0.1000 g *p*-Nitro-benzoesäure verbrauchten bei Gegenwart von 0.1000 g ihres Methylesters 5.99 ccm 0.1-norm. Barytwassers, während sich 5.98 ccm berechnen. Die Titration muß jedoch rasch vorgenommen werden, und man muß mit dem Zusatz von Barytwasser aufhören, sobald die erste Rotfärbung auftritt, da ein

Überschuß an Alkali die Hydrolyse des Esters sehr schnell einleitet. Da gegen gibt das Verfahren, den Gehalt der Diazolösung in der Weise zu bestimmen, daß man die betreffende Lösung zu einem abgewogenen Überschuß von ätherischer *p*-Nitro-benzoesäure-Lösung hinzufügt, dann verdünnt und den Überschuß an Säure mit 0.1-norm. Barytwasser zurückmißt, zufriedenstellende Resultate.

Die Einwirkung des Diazomethans auf Alkohol lassen die nachstehenden Zahlen erkennen:

10 ccm Diazomethanlösung

schiienen zu enthalten bei der Prüfung mit:

ätherischer <i>p</i> -Nitro-benzoesäure-Lösung . . .	0.0467 g Diazomethan
» Benzoesäure-Lösung . . . . .	0.0465 » »
alkoholischer <i>p</i> -Nitro-benzoesäure-Lösung . . .	0.0329 » »
» Salicylsäure-Lösung . . . . .	0.0324 » »
ätherischer Jod-Lösung . . . . .	0.0370 » »

Da die *m*-Nitro-benzoesäure in Äther wie auch in Wasser leichter löslich ist, war der Gedanke naheliegend, daß diese Säure für die Bestimmung des Gehaltes von Diazomethanlösungen vielleicht vorteilhaft an Stelle des *p*-Nitroderivates verwendbar sein könnte. Wir führten deshalb die folgenden Versuche aus:

0.2000 g *m*-Nitro-benzoesäure wurden in Äther aufgenommen, dann mit 10 ccm Diazomethan-Lösung behandelt und hierauf mit warmem Wasser verdünnt; zur Neutralisation waren dann 7.25 ccm 0.1-norm. Barytwassers erforderlich. 10 ccm der Diazolösung enthielten demnach 0.0197 g Diazomethan. 20 ccm der gleichen Diazolösung ergaben, mit einem Überschuß von ätherischer *m*-Nitro-benzoesäure-Lösung zur Umsetzung gebracht, 0.1658 g Ester, während sich auf Grund der obigen Titration 0.1697 g berechnen. Bei einer analog durchgeführten Wiederholung dieser Versuche waren 7.26 ccm 0.1-norm. Barytwassers erforderlich und wurden 0.1652 g Ester gewonnen. Nachdem die Diazolösung 10 Minuten gestanden hatte, wurden dann noch die folgenden Versuche mit ihr ausgeführt: 0.2000 g in Äther gelöster *m*-Nitro-benzoesäure, die mit 10 ccm dieser Diazolösung behandelt wurden, erforderten 7.45 ccm 0.1-norm. Barytwassers; 10 ccm der Diazolösung enthielten demnach 0.0189 g Diazomethan. 20 ccm der Diazolösung, mit überschüssiger *m*-Nitro-benzoesäure zur Reaktion gebracht, lieferten 0.1586 g Ester, statt 0.1629 g, die auf Grund der Titration berechnet sind. Nach 1-stündigem Stehen enthielt die Diazolösung in 10 ccm, nach unserer Titrationsmethode bestimmt, nur noch 0.0176 g Diazomethan. Der bei den beschriebenen Versuchen gewonnene *m*-Nitro-benzoesäuremethylester schmolz bei 78°.

Zu ähnlichen Ergebnissen kamen wir bei Anwendung von Diazoäthan. Der Gehalt der Lösungen wurde mittels *m*-Nitro-benzoesäure in gleicher Weise bestimmt, wie dies für das Diazomethan angegeben worden ist. Beim Behandeln mit überschüssiger *m*-Nitro-benzoesäure ergaben 20 ccm Diazoäthan-Lösung 0.1100 g Ester, während aus der Titration 0.1101 g berechnet wurden. 20 ccm dieser

Diazoäthan-Lösung lieferten nach 15 Minuten langem Stehen 0.0983 g Ester, während auf Grund der Titration 0.1029 g zu erwarten waren. Dies ist die am wenigsten genau ausgefallene Analyse nach unserem Verfahren, da der Fehler hier ungefähr 5 % beträgt.

Bei der Titration mit ätherischer Jodlösung wurden auch beim Diazoäthan — genau so, wie bei dem Methanderivat — zu niedrige Zahlen erhalten:

10 ccm einer Diazoäthan-Lösung schienen auf Grund der Titration mit Jodlösung 0,0105 g Diazoverbindung zu enthalten, bei Anwendung der *m*-Nitro-benzoesäure-Methode dagegen 0.0153 g. Nach einstündigem Stehen war der Gehalt an Diazoäthan auf 0.0009 g in 10 ccm zurückgegangen; es ist hieraus zu schließen, daß der vorhandene Alkohol sehr schnell mit dem Diazoäthan in Reaktion getreten ist.

Die im Voranstehenden beschriebene Methode ist in allen Einzelheiten, wie auch in der Ausführung außerordentlich einfach, scheint aber auf 2—3 % genau zu sein. Mit Rücksicht auf die große Zersetzlichkeit der in Rede stehenden Diazoverbindungen muß dieses Resultat als sehr befriedigend bezeichnet werden. Unser Verfahren wird sich, aller Wahrscheinlichkeit nach, auch auf andere Diazoverbindungen, z. B. Diazopropan, Diazobutan und Diazopropylen, übertragen lassen.

Baltimore, 10. Mai 1910. Johns-Hopkins-Universität.

### 370. E. Bjelouss: Über die Einwirkung der Grignardschen Verbindungen auf Methyl-äthyl-acrolein und über die Herstellung einiger Diolefine.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen 29. Juli 1910.)

Als Beitrag zur Kenntnis der Einwirkung der gemischten organischen Magnesiumverbindungen und Überführung der auf diese Weise erhaltenen sekundären Alkohole der Äthylenreihe in die Kohlenwasserstoffe mit dem konjugierten Komplexe C:C.C:C sollen hier die Einwirkungsprodukte der Äthyl-, Isobutyl- und Isoamylbromide auf das Methyl-äthyl-acrolein — mit deren Studium ich mich im Laboratorium des Hrn. Prof. Dr. Grignard beschäftigte — kurz mitgeteilt werden.

Methyl-4-hepten-3-ol-5,  $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3).\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{CH}_3$ , aus Äthylbromid und Methyl-äthyl-acrolein,  $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3).\text{CHO}$  — dargestellt nach der von Grignard und