

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 Äthylreihe 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

Abelmann¹⁾ ausgearbeiteten Methode — in bekannter Weise. Farblose, bewegliche Flüssigkeit von ziemlich starkem Geruch. Siedet bei 103—104° unter 75 mm. Ausbeute 88%.

0.1373 g Subst.: 0.3762 g CO₂, 0.1605 g H₂O.

C₉H₁₆O. Ber. C 75.00, H 12.50.

Gef. » 74.72, » 12.98.

$D_4^{25} = 0.8545$; $n_D^{25} = 1.44436$, woraus $M = 39.861$. Ber. M 40.052.

Essigsäureester. Erhalten durch mehrstündiges Erhitzen von 15 g des Alkohols und 18 g (CH₃CO)₂O mit etwas entwässertem Natriumacetat auf 140°. Farblose, bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Siedet bei 113° unter 80 mm.

0.1661 g Subst.: 0.4278 g CO₂, 0.1565 g H₂O.

C₁₀H₁₈O₂. Ber. C 70.59, H 10.06.

Gef. » 70.23, » 10.46.

Chlorid: dargestellt nach der von Norris²⁾ angegebenen Methode. Zeretzliche, farblose Flüssigkeit. Sdp. 75—78° unter 53 mm.

0.2035 g Subst.: 0.1951 g AgCl.

C₈H₁₅Cl. Ber. Cl 24.20. Gef. Cl 23.71.

Dimethyl-2.5-octen-5-ol-4, CH₃.CH₂.CH:C(CH₃).CH(OH).CH₂.CH(CH₃)₂, aus Isobutylmagnesiumbromid und C₈H₈:C(CH₃).CHO in üblicher Weise. Farblose, bewegliche, stark riechende Flüssigkeit. Sdp. 108—111° unter 40 mm. Ausbeute 67.5%.

0.1873 g Subst.: 0.5256 g CO₂, 0.2181 g H₂O.

C₁₁H₂₀O. Ber. C 76.91, H 12.82.

Gef. » 76.53, » 13.03.

$D_4^{25} = 0.8444$; $n_D^{25} = 1.44503$, woraus $M = 49.175$. Ber. M 49.258.

Essigsäureester, wie oben dargestellt. Farblose Flüssigkeit. Siedet bei 103—105° unter 20 mm.

0.2240 g Subst.: 0.6004 g CO₂, 0.2285 g H₂O.

C₁₂H₂₂O₂. Ber. C 72.73, H 11.11.

Gef. » 73.10, » 11.41.

Chlorid: dargestellt wie das oben genannte. Farblose, leicht zersetzliche Flüssigkeit, die unter Salzsäure-Verlust bei 76—79° unter 13 mm siedet.

0.2202 g Subst.: 0.1554 g AgCl.

C₁₀H₁₉Cl. Ber. Cl 20.31. Gef. Cl 17.45.!

Dimethyl-2.6-nonen-6-ol-5, CH₃.CH₂.CH:C(CH₃).CH(OH).CH₂.CH₂.CH(CH₃)₂, durch Kombination von Isoamyl-

¹⁾ Abelmann, Thèse, Lyon 1910.

²⁾ Amer. Chem. Journ. 38, 638.

bromid und $C_8H_8 : C(CH_3).CHO$. Farblose, bewegliche Flüssigkeit von fadem Geruch. Sdp. 110—112° unter 19 mm. Ausbeute 80%.

0.1954 g Sbst.: 0.5536 g CO_2 , 0.2298 g H_2O .

$C_{11}H_{22}O$. Ber. C 77.65, H 12.94.

Gef. » 77.27, » 13.16.

$D_4^{25} = 0.8441$; $n_D^{25} = 1.44782$, woraus $M = 53.896$. Ber. M 53.840.

Essigsäureester. Farblose Flüssigkeit, die bei 122—125° unter 31 mm siedet.

0.2293 g Sbst.: 0.6142 g CO_2 , 0.2390 g H_2O .

$C_{13}H_{24}O_2$. Ber. C 73.24, H 11.27.

Gef. » 73.05, » 11.64.

Chlorid: farblose Flüssigkeit. Siedet unter Salzsäure-Abspaltung bei 93—95° unter 18 mm.

0.1847 g Sbst.: 0.1190 g $AgCl$.

$C_{11}H_{21}Cl$. Ber. Cl 18.81. Gef. Cl 15.93.

Um die eben beschriebenen sekundären Alkohole durch Wasserabspaltung in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe mit den konjugierten Doppelbindungen $C:C:C:C$ überzuführen, wandte ich die von Zelinsky¹⁾ empfohlene krystallisierte Oxalsäure an, mittels welcher ich bessere Ausbeuten erzielen konnte, als mit den anderen üblichen wasserentziehenden Mitteln: Kaliumbisulfat, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, sowie Einwirkung von Chinolin auf die Chloride der Alkohole.

Methyl-4-heptadien-2.4, $CH_3.CH_2.CH : C(CH_3).CH:CH.CH_3$. 8—9 g Methylheptenol werden mit etwa 30 g krystallisierter Oxalsäure auf 125° erhitzt. Farblose, flüchtige, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 131—132° siedet. Ausbeute 66%.

0.2070 g Sbst.: 0.6612 g CO_2 , 0.2423 g H_2O .

C_8H_{14} . Ber. C 87.27, H 12.73.

Gef. » 87.12, » 13.10.

$D_4^{25} = 0.7551$; $n_D^{25} = 1.46211$, woraus $M = 40.016$. Ber. M 38.136²⁾.

Dimethyl-2.5-octadien-3.5, $CH_3.CH_2.CH : C(CH_3).CH : CH.CH(CH_3)_2$. Flüchtige, farblose Flüssigkeit. Sdp. 165°. Ausbeute 50—55%.

0.2539 g Sbst.: 0.8060 g CO_2 , 0.3002 g H_2O .

$C_{10}H_{18}$. Ber. C 86.96, H 13.04.

Gef. » 86.58, » 13.23.

$D_4^{25} = 0.7754$; $n_D^{25} = 1.46136$, woraus $M = 48.87$. Ber. M 47.342.

¹⁾ Diese Berichte **34**, 3249 [1901].

²⁾ Diese Exaltation ist für die Verbindungen mit dem Komplexe $C:C:C:C$ eine normale Erscheinung (Brühl, diese Berichte **40**, 878 [1907]).

Dimethyl-2.6-nonadien-4.6, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$. Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit. Sdp. 185—189°. Ausbeute 60%.

0.1800 g Subst.: 0.5708 g CO_2 , 0.2195 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}$. Ber. C 86.84, H 13.16.

Gef. > 86.47, > 13.55.

$D_4^{25} = 0.7779$; $n_D^{25} = 1.46189$, woraus $\mathfrak{M} = 53.707$. Ber. $\mathfrak{M} = 51.945$.

Die nähere Beschreibung der hier aufgezählten Verbindungen, wie auch die Untersuchungen über die Einwirkung anderer organischer Magnesiumverbindungen auf das Methyl-äthyl-acrolein behalte ich mir für die nächste Zukunft vor.

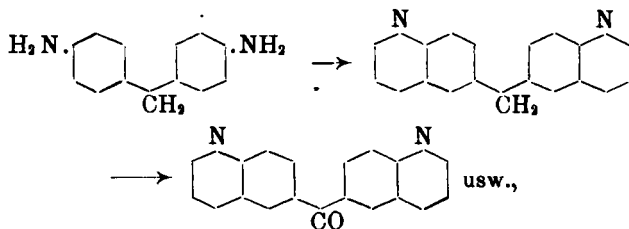
Institut chimique de l'Université de Nancy.

371. W. Borsche und G. A. Kienitz: Chinolin- und Indol-derivate aus 4.4'-Diamido-diphenylmethan.

[Aus dem Allgemeinen Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 25. Juli 1910.)

Durch eine Untersuchung über die Farbstoffe der Isocyanin-Gruppe, die wir im Frühjahr 1908 in Angriff genommen hatten, aber in Rücksicht auf die bald darauf erschienene Veröffentlichung von Vongerichten und Höfchen¹⁾ unvollendet abbrechen mußten, wurden wir u. a. auch veranlaßt, uns mit der Darstellung von Chinolinverbindungen aus *p,p'*-Diamido-diphenylmethan zu beschäftigen. Sie sollten zu *p,p'*-Dichinolyketonen oxydiert und diese dann, ähnlich wie Michlersches Keton, in Phenyl-dichinolylmethan-Farbstoffe übergeführt werden:



die wir auf ihre Beziehungen zu dem Jacobsenschen »Chinolinrot«, das aus Teer-Chinolin und Benzotrichlorid entsteht und vielleicht dem Malachitgrün ähnlich konstituiert ist, untersuchen wollten.

¹⁾ Diese Berichte 41, 3054 [1908].