

0.1942 g Sbst.: 0.6186 g CO₂, 0.1312 g H₂O. — 0.2135 g Sbst.: 11.2 ccm N (20°, 754 mm).

C₁₇H₁₇N. Ber. C 86.75, H 7.28, N 5.97.

Gef. » 86.87, » 7.56, » 5.97.

α, δ-Diphenyl-valeronitril läßt sich auch bei gewöhnlichem Druck unzersetzt destillieren. Durch mehrtägiges Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge wird es zu α, δ-Diphenyl-valeriansäure verseift, deren Eigenschaften mit denen des Präparates aus Cinnamalphenyl-essigsäure übereinstimmen; durch Eintragen von Natrium in seine siedende alkoholische Lösung wird das Nitril, wenn auch nur schwierig, zu dem einstweilen nicht näher untersuchten α, δ-Diphenyl-ε-amino-pentan, C₆H₅.CH₂.CH₂.CH₂.CH(C₆H₅).CH₂.NH₂, reduziert.

82. E. Bjelouss: Über die Einwirkung der Grignardschen Verbindungen auf Methyl-äthyl-acrolein und über die Herstellung einiger Diolefine, Olefine und gesättigter sekundärer Alkohole¹⁾.

(Eingegangen am 12. Februar 1912.)

Bei der Fortsetzung meiner Studien über die Einwirkungsprodukte der Grignardschen Reagenzien auf Methyläthylacrolein¹⁾ erhielt ich noch folgende Verbindungen, über die ich hier kurz berichten will.

Methyl-4-octen-3-ol-5,



dargestellt nach der von Grignard und Abelmann²⁾ beschriebenen Methode aus Propylchlorid und Methyl-äthyl-acrolein, CH₃.CH₂.CH:C(CH₃).CHO. Farblose, bewegliche, stark riechende Flüssigkeit. Sdp. 79–81°, 10 mm. Ausbeute 83 %.

0.1964 g Sbst.: 0.5460 g CO₂, 0.2256 g H₂O.

C₉H₁₈O. Ber. C 76.00, H 12.73.

Gef. » 75.82, » 12.81.

D₄²⁵ = 0.8468; n_D²⁵ = 1.44456, woraus M = 44.60. Ber. M = 44.646.

Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult:

0.4054 g Sbst., 14.7623 g C₆H₆; 0.94° beobachtete Temperaturerniedrigung, woraus M = 146.1. Ber. M = 142.

Essigsäureester. Mittels des Essigsäureanhydrids und Natriumacetats konnte ich keinen analysenreinen Ester erhalten. Ich wandte daher das Ver-

¹⁾ Siehe B. 43, 2330 [1910]; Thèse, Nancy, juillet 1910.

²⁾ Abelmann, Thèse, Lyon 1910.

fahren¹⁾ mit Pyridin und Acetylchlorid an. Sdp. 87—89°, 14 mm. Bewegliche, farblose, angenehm riechende Flüssigkeit.

0.2043 g Sbst.: 0.4931 g CO₂, 0.1966 g H₂O.

C₁₁H₂₀O₂. Ber. C 71.70, H 10.90.

Gef. > 71.99, > 11.40.

Chlorid. Dargestellt nach der Methode von Norris²⁾. Farbloses Liquidum. Sdp. 59—62°, 11 mm.

0.2277 g Sbst.: 0.1787 g AgCl.

C₉H₁₇Cl. Ber. Cl 22.09. Gef. Cl 19.40!

Ebenso wie aus den seinerzeit von mir erhaltenen³⁾ ungesättigten sekundären Alkoholen, stellte ich auch aus dem von Grignard beschriebenen Methyl-4-hexen-3-ol-5 und aus dem oben erwähnten Methyl-4-octen-3-ol-5 die zugehörigen Diolefine dar.

Methyl-4-hexadien-3.5, CH₃.CH₂.CH:C(CH₃).CH:CH₂.

Dieses Diolefin erhielt ich in einer Ausbeute von ca. 40 % aus dem Chlorid des Methylhexenols mittels Chinolin. Bei Anwendung der Ameisen- oder Oxalsäure-Methode erhielt ich eine überwiegende Menge von hochsiedenden Produkten von campherartigem Geruch, die wahrscheinlich aus Polymeren des Methylhexadiens bestanden.

Sehr bewegliche, flüchtige, farblose Flüssigkeit von leidlich angenehmem Geruch. Siedepunkt nach mehrmaliger Destillation 101—103°. Die Analyse lieferte zu geringe Zahlen für den Kohlenstoffgehalt, ein Umstand, der durch die große Flüchtigkeit des Kohlenwasserstoffs erklärt werden kann.

0.2095 g Sbst.: 0.6662 g CO₂, 0.2441 g H₂O.

C₇H₁₂. Ber. C 87.50, H 12.50.

Gef. > 86.73, > 13.04.

D₄²⁵ = 0.7407; n_D²⁵ = 1.45247; woraus M = 35.00. Ber. M = 33.533.

Methyl-4-octadien-3.5, CH₃.CH₂.CH:C(CH₃).CH:CH.CH₂.CH₃.

Nach der Oxalsäure-Methode von Zelinsky⁴⁾ mit einer Ausbeute von 56 % bereitet. Farblose Flüssigkeit von charakteristischem Geruch. Sdp. 148—151°.

0.2081 g Sbst.: 0.6626 g CO₂, 0.2484 g H₂O.

C₉H₁₆. Ber. C 87.10, H 12.90.

Gef. > 86.84, > 13.35.

D₄²⁵ = 0.7640; n_D²⁵ = 1.46285, woraus M = 44.70. Ber. M = 42.739.

¹⁾ B. 39, 1736 [1906].

²⁾ Am. 38, 638.

³⁾ B. 43, 2330 [1910].

⁴⁾ B. 34, 3249 [1901].

Die in jüngster Zeit vielfach mit Erfolg zur Anwendung kommenden katalytischen Reduktionsmethoden¹⁾ erlaubten mir, mehrere gesättigte, sekundäre Alkohole von verzweigter Struktur darzustellen, indem die olefinischen Alkohole, die durch die Einwirkung der Grignardschen Reagenzien auf das Methyläthylacrolein entstehen, der Hydrierung unterworfen wurden.

Ich verfuhr zu diesem Zwecke in folgender Weise: 20 g des olefinischen Alkohols, in 100 g absolutem Äther gelöst, werden mit ca. 4 g Platinschwarz in eine Mariottesche Flasche eingeführt. Die Flasche wird auf einer Schüttelmaschine horizontal festgehalten und mittels eines Kautschukschlauches mit einem mit Wasserstoff gefüllten Gasometer verbunden. Nach sorgfältigem Verjagen der Luft aus der Flasche wird die letztere mit einem Korkpfropfen luftdicht geschlossen und in lebhaft Bewegung gesetzt. Nach 3–5 Stunden ist die Reduktion als vollendet zu betrachten, was durch die Beständigkeit des Reaktionsproduktes gegenüber Brom festgestellt werden kann. Der Wasserstoff im Gasometer befand sich unter dem Druck einer 5 Meter hohen Wassersäule (= $\frac{1}{2}$ Atmosphäre Überdruck). Das Platinschwarz bereitete ich mir nach Loew²⁾ Ein sehr aktives Platinschwarz erhielt ich auch nach dem Verfahren von Mac Dermotte³⁾.

Methyl-4-hexanol-5, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$.

Aus Methyl-4-hexanol-3-ol-5. Farblose, bewegliche Flüssigkeit von pfefferminzähnlichem Geruch. Ausbeute 82 %. Sdp. 79–81°, 52 mm.

0.2190 g Sbst.: 0.5800 g CO_2 , 0.2732 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}$. Ber. C 72.40, H 13.80.

Gef. » 72.23, » 13.96.

$D_4^{25} = 0.8220$; $n_D^{25} = 1.42066$, woraus $\mathfrak{M} = 35.77$. Ber. $\mathfrak{M} = 35.835$.

Essigsäureester. Durch Erhitzen von 5 g Methylhexanol mit Essigsäureanhydrid ($1\frac{1}{2}$ Mol.) und Natriumacetat auf 140°. Angenehm riechende, farblose Flüssigkeit. Sdp. 84–87°, 45 mm. Ausbeute ca. 75 %.

0.1585 g Sbst.: 0.3996 g CO_2 , 0.1665 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$. Ber. C 68.30, H 11.40.

Gef. » 68.76, » 11.75.

Chlorid. Die Methode von Norris ist wegen der Unvollständigkeit, mit der in diesem Falle die Esterifizierung stattfindet, von geringer Verwendbarkeit. Will man nach derselben Methode das Bromid darstellen, so erhält man einen ungesättigten Kohlenwasserstoff, der wohl durch Bromwasserstoff-Abspaltung aus dem intermediär gebildeten Bromid entsteht. Ich benutzte deshalb Phosphorpentachlorid,

¹⁾ Fokin, Ch. Z. 1906, II, 759; 1907, II, 1324; Willstätter, B. 41, 1477 [1908]; Fournier, Bl. [4] 7, 23 [1910]; Vavon, Bl. [4] 9, 256 [1911].

²⁾ B. 23, 289 [1890].

³⁾ Am. 32, 366 [1910].

mit welchem ich das gewünschte Chlorid in Gestalt einer farblosen, angenehm riechenden Flüssigkeit erhielt. Sdp. 53—58°, 36 mm. Ausbeute ca. 80 %.

0.1890 g Sbst.: 0.2036 g AgCl.

$C_7H_{15}Cl$. Ber. Cl 26.76. Gef. Cl 26.63.

Methyl-4-heptanol-5, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2$.

Durch Reduktion des Methyl-4-heptenols-3.5. Ziemlich angenehm riechende, farblose Flüssigkeit. Sdp. 98—99°, 75 mm. Ausbeute 80 %.

0.2154 g Sbst.: 0.5821 g CO_2 , 0.2681 g H_2O .

$C_8H_{18}O$. Ber. C 73.84, H 13.85.

Gef. » 73.70, » 13.93.

$D_4^{25} = 0.8268$; $n_D^{25} = 1.42606$, woraus $M = 40.29$. Ber. $M = 40.438$.

Essigsäureester. Wie der vorhergehende Ester dargestellt. Farblose Flüssigkeit. Sdp. 103—104°, 75 mm.

0.2053 g Sbst.: 0.5086 g CO_2 , 0.2121 g H_2O .

$C_{10}H_{20}O_2$. Ber. C 67.33, H 10.94.

Gef. » 67.57, » 11.48.

Chlorid. Wie das oben beschriebene erhalten. Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit. Sdp. 83—86°, 79 mm.

0.2647 g Sbst.: 0.2589 g AgCl.

$C_8H_{17}Cl$. Ber. Cl 23.88. Gef. Cl 23.63.

Methyl-4-octanol-5, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

Durch Hydrierung des Methyl-octenols. Farbloses, stark riechendes Liquidum. Sdp. 74—76°, 9 mm. Ausbeute 80 %.

0.1946 g Sbst.: 0.5330 g CO_2 , 0.2447 g H_2O .

$C_9H_{20}O$. Ber. C 75.00, H 13.90.

Gef. » 74.70, » 13.97.

$D_4^{25} = 0.8156$; $n_D^{25} = 1.42616$, woraus $M = 45.25$. Ber. $M = 45.041$.

Nach demselben oben erwähnten Verfahren stellte ich auch aus diesem Alkohol das Acetat und Chlorid dar.

Dimethyl-4.7-octanol-5,

$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_3$.

Erhalten durch Hydrierung des Dimethyl-4.7-octenols-3.5. Farblose, bewegliche Flüssigkeit. Sdp. 102—104°, 34 mm. Ausbeute 75 %.

0.3364 g Sbst.: 0.7338 g CO_2 , 0.2625 g H_2O .

$C_{10}H_{22}O$. Ber. C 76.00, H 13.90.

Gef. » 76.24, » 14.24.

$D_4^{25} = 0.8125$; $n_D^{25} = 1.42596$, woraus $M = 49.82$. Ber. $M = 49.644$.

Zur besseren Charakterisierung der hier beschriebenen gesättigten Alkohole versuchte ich ferner deren Phenylurethane darzustellen. Zu diesem Zwecke vermischte ich jedesmal 2 g des betreffenden Alkohols mit der berechneten Menge Phenylisocyanat. Ich konnte immer das Eintreten einer Reaktion auf Grund einer Temperaturerhöhung des Gemisches, wie auch auf Grund des Verschwindens des charakteristischen Geruches des Phenylisocyanats, beobachten. Mir gelang aber nur die Isolierung der Urethane des eben beschriebenen Alkohols $C_{10}H_{22}O$ und des nächsten Homologen $C_{11}H_{24}O$.

Phenylurethan des Dimethyl-4.7-octanol-5.

Büschelförmige Nadeln. Schmp. 39—40°.

0.1885 g Subst.: 9.00 ccm N (21°, 752 mm).

$C_{17}H_{27}NO_2$. Ber. N 5.70. Gef. N 5.35.

Dimethyl-4.8-nonanols-5,

$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_3$.

Durch Hydrierung des Dimethyl-4.8-nonanols-3.5. Farblose, bewegliche Flüssigkeit. Sdp. 98—99°, 11 mm. Ausbeute 80%.

0.2000 g Subst.: 0.5633 g CO_2 , 0.2568 g H_2O .

$C_{11}H_{24}$. Ber. C 76.70, H 13.90.

Gef. » 76.82, » 14.27.

$D_4^{25} = 0.8126$; $n_D^{25} = 1.42956$, woraus $M = 54.63$. Ber. $M = 54.247$.

Neben dem Acetat und Chlorid stellte ich auch das Phenylurethan dieses Alkohols dar. Krystallinische Büschel. Schmp. 43—44°.

Methyl-4-hexen-4, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_3$.

Ich erhielt diesen Kohlenwasserstoff durch Bromwasserstoff-Abspaltung mittels Pyridin aus dem Bromid des Methylhexanols (s. d.). Äußerst flüchtige, farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Sdp. 85—90°. Ausbeute ca. 45%.

0.2151 g Subst.: 0.6785 g CO_2 , 0.2904 H_2O .

C_7H_{14} . Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 84.84, » 14.90.

$D_4^{25} = 0.7301$; $n_D^{25} = 1.41319$, woraus $M = 33.49$. Ber. $M = 33.928$.

Nach seiner Bildungsweise kommt diesem Carbur die obige Konstitutionsformel zu (Sayzewsche Regel).

Methyl-4-hepten-4, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

In derselben Weise wie der obige Kohlenwasserstoff aus dem Bromid des Methylheptanols erhalten. Farblose, leicht flüchtige, angenehm riechende Flüssigkeit. Sdp. 115—120°. Ausbeute ca. 55%.

0.2100 g Subst.: 0.6558 g CO₂, 0.2728 g H₂O.

C₈H₁₆. Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 85.17, » 14.54.

$D_4^{25} = 0.7411$; $n_D^{25} = 1.41712$, woraus $\mathfrak{M} = 38.07$. Ber. $\mathfrak{M} = 38.531$.

Methyl-4-octen-4, CH₃.CH₂.CH₂.C(CH₃):CH.CH₂.CH₂.CH₃.

Aus dem Bromid des Methyloctanols hergestellt. Farblose Flüssigkeit von durchdringendem Geruch. Sdp. 133—138°. Ausbeute 55%.

0.1680 g Subst.: 0.5254 g CO₂, 0.2199 g H₂O.

C₉H₁₈. Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 85.29, » 14.65.

$D_4^{25} = 0.7388$; $n_D^{25} = 1.41781$, woraus $\mathfrak{M} = 42.96$. Ber. $\mathfrak{M} = 43.134$.

Dimethyl-4.7-octen-4,

CH₃.CH₂.CH₂.C(CH₃):CH.CH₂.CH(CH₃).CH₃.

Aus dem Bromid des Dimethyloctanols gewonnen. Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit. Sdp. 152—157°. Ausbeute 50%.

0.1940 g Subst.: 0.6082 g CO₂, 0.2518 g H₂O.

C₁₀H₂₀. Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 85.50, » 14.52.

$D_4^{25} = 0.7460$; $n_D^{25} = 1.41889$, woraus $\mathfrak{M} = 47.37$. Ber. $\mathfrak{M} = 47.737$.

Dimethyl-4.8-nonen-4,

CH₃.CH₂.CH₂.C(CH₃):CH.CH₂.CH₂.CH(CH₃).CH₃.

Aus dem Bromid des Dimethylnonanols erhalten. Farblose, bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit. Sdp. 165—169°. Ausbeute 52%.

0.1731 g Subst.: 0.5409 g CO₂, 0.2243 g H₂O.

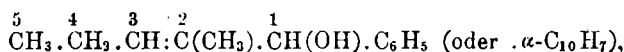
C₁₁H₂₂. Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 85.22, » 14.50.

$D_4^{25} = 0.75301$; $n_D^{25} = 1.42776$, woraus $\mathfrak{M} = 52.59$. Ber. $\mathfrak{M} = 52.340$.

Zur Charakterisierung aller eben beschriebenen Olefine habe ich deren Dibromide dargestellt.

Im Laufe meiner Arbeit ließ ich auch Phenylmagnesiumbromid und α -Naphthylmagnesiumbromid auf Methyl-äthylacrolein einwirken in der Absicht, die entsprechenden aromatischen Alkohole zu erhalten. Ich stieß aber dabei auf eine unerwartete Schwierigkeit: diese Alkohole, die folgende Struktur besitzen sollten:



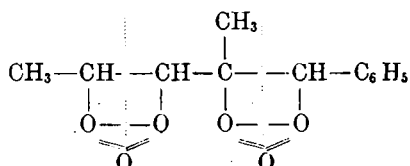
deren Hydroxyl also einem Kohlenstoffatom benachbart ist, an das kein Wasserstoff gebunden ist, spalteten selbst bei der Destillation im Vakuum

Wasser ab, um sich in diolefinische Carbüre zu verwandeln! Um nun die Konstitution dieser Carbüre zu erforschen, unterwarf ich sie der Oxydation mit Ozon. Dabei waren folgende zwei Strukturformeln in Betracht zu ziehen (sofern man von der Bildung eines neuen Ringsystems absieht):

- I. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{C} : \text{CH} \cdot \text{Aryl}$,
 II. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{Aryl}$.

Die Formel I bedingt die Wanderung der CH_3 -Gruppe aus Position 2 nach 3; sie scheint aber unzutreffend zu sein, weil das Carbür Sublimatlösung nicht fällt, was bei seiner angenommenen Allen-Struktur der Fall sein sollte.

Die Formel II ergibt sich aus der Wanderung der OH-Gruppe aus der Stellung 1 nach 3 unter gleichzeitiger Verschiebung der Doppelbindung von 2 nach 1. Wäre diese Formel richtig, so hätte ich bei der Zersetzung der Ozonide der Carbüre Benzaldehyd (resp. Naphthaldehyd), Methylglyoxal und Äthanal finden sollen, wie aus folgendem Schema ersichtlich ist:



Aber trotz mehrfach angestellter Versuche gelang es mir, nur Benzaldehyd und Naphthaldehyd aus den Zersetzungsprodukten der Ozonide zu isolieren, so daß die Formel II, wenn auch als wahrscheinlich, so doch noch als unbewiesen gelten muß.

Phenyl-1-methyl-2-pentadien-1.3 (?). Da mir die Analyse zeigte, daß der durch die Einwirkung von Methyl-äthyl-acrolein auf Phenylmagnesiumbromid entstehende Alkohol mit großen Mengen eines neuen Carbürs und Diphenyl vermenget war, so versuchte ich die Trennung des Alkohols von seinen Verunreinigungen dadurch zu bewerkstelligen, daß ich die Reaktionsmasse im Vakuum auf dem Ölbad erhitzte. Als die Temperatur des Ölbad auf 150° gestiegen war, stellte sich plötzlich im Inneren des Destillierkolbens eine heftige Reaktion ein, die von beträchtlicher Wärme- und Dampfentwicklung begleitet war. Die zum größten Teil im Rezipienten kondensierten Dämpfe wurden mehrmals destilliert, wobei ich eine gelbliche, ziemlich bewegliche, stark riechende Flüssigkeit erhielt, die bei $228-231^\circ$ unter 753 mm Druck siedete und bei der Analyse folgende Zahlen lieferte, die auf einen durch Wasserabspaltung aus dem Alkohol entstandenen Kohlenwasserstoff hinwiesen:

0.2370 g Sbst.: 0.7901 g CO₂, 0.1972 g H₂O.

C₁₂H₁₄. Ber. C 91.13, H 8.88.

Gef. » 90.92, » 9.31.

$D_4^{25} = 0.8986$; $n_D^{25} = 1.52571$, woraus $M = 53.94$. Ber. $M = 53.361$
(für 5 Doppelbindungen).

Phenyl-1-methyl-2-pentan, CH₂.CH₂.CH₂.CH(CH₃).CH₂.C₆H₅.

Durch direkte Reduktion des Phenyl-methyl-pentenols erhalten.
Farblose, bewegliche, ziemlich angenehm riechende Flüssigkeit. Sdp.
203—207°.

0.1905 g Sbst.: 0.6215 g CO₂, 0.1925 g H₂O.

C₁₂H₁₈. Ber. C 88.90, H 11.10.

Gef. » 88.98, » 11.31.

$D_4^{25} = 0.8584$; $n_D^{25} = 1.48273$, woraus $M = 53.87$. Ber. $M = 54.151$.

α -Naphthyl-1-methyl-2-pentadien-1.3 (?). Wie der vor-
hergehende aromatische Kohlenwasserstoff dargestellt. Gelbliche, wenig
bewegliche Flüssigkeit von starkem, eigentümlichem Geruch. Sdp.
178—181°, 12 mm Druck. Die Analyse zeigt einen zu hohen Kohlen-
stoffgehalt, der wohl durch beigemengtes Naphthalin, das nur schwer
zu beseitigen ist, bedingt ist.

0.2467 g Sbst.: 1.1992 g CO₂, 0.2507 g H₂O.

C₁₆H₁₆. Ber. C 92.30, H 7.70.

Gef. » 92.86, » 7.99.

$D_4^{25} = 0.9801$; $n_D^{25} = 1.56967$, woraus $M = 69.60$. Ber. $M = 68.788$
(für 7 Doppelbindungen).

Zum Schluß möchte ich es nicht unterlassen, meinem verehrten Lehrer,
Hrn. Prof. Dr. V. Grignard, unter dessen Leitung und in dessen Labo-
ratorium die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, meinen tief empfundenen
Dank für die unablässige Unterstützung, die er meiner Arbeit ange-
deihen ließ, auch an dieser Stelle auszusprechen, so wie den HHrn. Ch.
Courtot und M. J. Varin für ihre in liebenswürdigster Weise erwiesenen
Dienste meine verbindlichste Anerkennung auszudrücken.

Institut chimique de l'Université de Nancy.