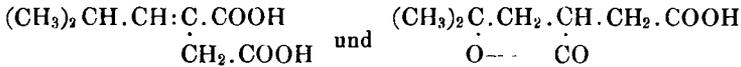


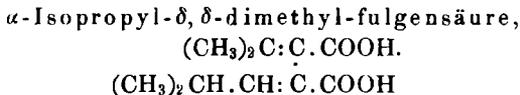
Von dem ersten Versuche durften wir uns wenig Erfolg versprechen, weil schon Fittig und Thron¹⁾ gezeigt hatten, dass aus Isobutyraldehyd und Bernsteinsäureester, sowohl bei Gegenwart von metallischem Natrium, als auch von festem Natriumäthylat, nur wenig Isopropylitaconsäure und Isopropylisoparaconsäure



neben grossen Mengen Succinylbernsteinsäureester, Bernsteinsäure und einem Glykole $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2$ entstehen. Trotzdem wiederholten wir diese Versuche, kamen aber, auch bei mehrfacher Aenderung der Temperatur, der Ingredientienmengen und der Mischungsfolge zu keinem wesentlich anderen Resultate. Der Isobutyraldehyd unterscheidet sich eben sehr wesentlich von den meisten aromatischen Aldehyden; er reagirt unter den angegebenen Bedingungen entweder garnicht mit dem Ester oder nur unter einmaliger Condensation mit einem Methylen des Bernsteinsäureesters.

Mehr Aussicht auf Erfolg bot die zweite Synthese, da erfahrungsgemäss das Methylene eines Itaconsäureesters in Folge der benachbarten Doppelbindung viel reaktionsfähiger ist, als die Methylene des Bernsteinsäureesters²⁾. Der Versuch bestätigte die Voraussetzung. Wir erhielten aus Isobutyraldehyd und Teraconsäureester (Gleichung 2) die erwartete α -Isopropyl- δ,δ -dimethylfulgensäure, allerdings wieder neben vielen anderen, theilweise harzigen Producten. Sie hieraus zu isoliren, war mühsam und zeitraubend. Wir sehen also, dass auch unter diesen Umständen der Aldehyd nur träge reagirt, und dass deshalb das Natriumäthylat auf die vorhandenen Substanzen in anderer Weise einwirken kann. Es verseift den Ester in reichlicher Menge zur Teraconsäure; es reagirt mit Isobutyraldehyd unter Bildung von Isobuttersäure und Isobutylalkohol resp. dessen Derivaten — ein Vorgang, welcher der Bildung von Benzoësäure und Benzylalkohol aus Benzaldehyd analog ist.

Die Isopropyl- δ,δ -dimethylfulgensäure ist nun in der That farblos, desgleichen auch ihr Fulgid.



Darstellung: 10 g Isobutyraldehyd (1 Mol) und 30 g Teraconsäureester (1 Mol) werden zu 19.4 g eines in Aether suspendirten und im Eiskochsalzmisch gekühlten, festen Natriumäthylats (2 Mole) gegeben. Nach dreitägigem

¹⁾ Ann. d. Chem. 304, 288.

²⁾ Vergl. Stobbe, diese Berichte 37, 2235 [1904].

Stehen bei dieser tiefen Temperatur war alles gelöst. Erst als das leichtflüssige Reaktionsgemisch aus dem Kühlgefäss genommen wurde, erstarrte es allmählich zu einer Gallerte von Natriumsalzen. Schneller erfolgt dieser Vorgang beim Hineinträufeln weniger Tropfen Wasser.

Setzt man mehr Wasser hinzu, so bilden sich zwei Flüssigkeitsschichten, eine hellgelbe, ätherische und eine rothe, wässrige. Die erste enthält dunkle, esterartig riechende Oele, aus denen nach mehrtägigem Stehen feine Nadelchen auskrystallisiren. Die wässrige enthält Natriumsalze (von Dicarbonsäuren resp. deren Estersäuren), die durch längeres Kochen mit Barytwasser in Baryumsalze verwandelt werden. Diese Letzteren, theils schwer, theils leicht löslich, wurden abgesondert und lieferten bei der Zersetzung 29.5 g eines Säuregemenges, welches schwach nach Isobuttersäure roch. Hieraus die Isopropyl-dimethylfulgensäure zu isoliren, bietet wegen der vielen harzigen Beimengungen einige Schwierigkeiten. Man extrahirt die halb feste Rohsäure mit wenig Benzol und krystallisirt den ungelösten Antheil zunächst aus Benzol oder Chloroform, schliesslich aus Wasser um. Bei öfterer Wiederholung dieser Operation erhält man die erwartete Säure, die bei 226° unter Zersetzung schmilzt. Sie ist farblos.

0.1734 g Sbst.: 0.3959 g CO₂, 0.1194 H₂O.

C₁₁H₁₆O₄. Ber. C 62.22, H 7.62.

Gef. » 62.27, » 7.72.

Die Säure ist leicht löslich in Aether, Alkohol und Essigsäure, schwerer in Wasser, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Die Ausbeute ist gering¹⁾; grosse Mengen der Reactionsproducte, vornehmlich diejenigen aus den verschiedenen Mutterlaugen, blieben amorph. Anfangs schien es, als ob die krystallisirenden Säuren, die aus den ungleich löslichen Baryumsalzen gewonnen waren, verschieden seien. Dem ist jedoch nicht so, da ein bereits vollkommen farbloser, zwischen 200—220° schmelzender Säureantheil nach immer wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser schliesslich den Schmp. 226° erhielt.

α-Isopropyl-δ,δ-dimethyl-fulgid.

Darstellung: Aus reiner Säure und der 10-fachen Menge Acetylchlorid. Bei langsamem Abdunsten der hellgelben Lösung über Natronkalk hinterbleibt das Anhydrid in farblosen Blättchen, die nach dem Umkrystallisiren aus Petroläther bei 72° schmelzen.

0.1561 g Sbst.: 0.3883 g CO₂, 0.1022 g H₂O.

C₁₁H₁₄O₃. Ber. C 67.99, H 7.28.

Gef. » 67.84, » 7.34.

¹⁾ Ein Versuch, diese Säure aus denselben Ingredientien in alkoholischer Lösung zu bereiten, hatte ein noch ungünstigeres Resultat. Wir fanden nur Spuren der Fulgensäure, dagegen reichliche Menge Teraconsäure, neben der nach Johannisbrod riechenden Isobuttersäure.

