

Über Isobutylidenaceton und Abkömmlinge desselben

von

Adolf Franke und Leopold Kohn.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Ad. Lieben an der
k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. October 1899.)

Bei Gelegenheit der experimentellen Revision der über die Condensationsproducte des Isobutyraldehydes in der Literatur vorliegenden Angaben haben wir¹ als ein von den verschiedenen Autoren unter verschiedenen Bezeichnungen und Formeln beschriebenes »Condensationsproduct« dieses Aldehydes einen Körper aufgefunden, den wir als das Isobutylidenaceton erkannt haben.

Wenngleich es uns möglich war, für dieses erstlich befremdende Resultat eine Erklärung in der Gegenwart des dem Isobutyraldehyd beigemengten Acetons zu finden, haben wir es doch für nothwendig gehalten, die von uns für dieses Condensationsproduct erschlossene Constitution durch weitere Versuche zu stützen und ausser Zweifel zu stellen.

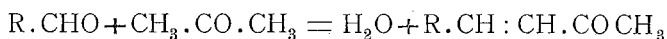
Wenn wir damit ein wenig über den Rahmen unserer seinerzeit² ausgesprochenen Absicht hinausgingen, so glaubten wir hiefür genügenden Grund darin zu finden, dass das Isobutylidenaceton zu einer Classe von Verbindungen zählt, die, so interessant sie auch sind, noch recht wenig untersucht, ja in ihrer, aus der Bildungsweise erschlossenen Constitution noch keineswegs sichergestellt sind.

¹ Monatshefte für Chemie, XIX, 354 ff.

² A. a. O. S. 358.

Denn im Gegensatze zu den Condensationsproducten aliphatischer Aldehyde, die durch die Arbeiten Lieben's und seiner Schüler so gründlich aufgeheilt sind, ist für die Condensationsproducte aliphatischer Aldehyde mit Ketonen von Barbier und Bouveault, die im Anschlusse an Claisen's Untersuchungen in der aromatischen Reihe diese Körper dargestellt und beschrieben haben, nicht allzureiches Material beigebracht und eigentlich in keinem Falle ein directer Beweis für die von ihnen angenommene — allerdings höchst wahrscheinliche — Constitutionsformel der entstehenden Körper geführt worden.

Es erschien uns nicht unangebracht und in Rücksicht besonders auf die schönen und weittragenden Arbeiten Tiemann's in der Ionenreihe, die einer gleichen Reaction entspringen, wünschenswerth, diese Lücke wenigstens theilweise auszufüllen und an dem einfachen Beispiele, zu dem wir das Material gerade in Händen hatten, nachzuweisen, dass der Condensationsprocess zwischen Fettaldehyd und Aceton in keinem anderen als dem Sinne verläuft:



unter Reaction also des Aldehyd- und nicht des Ketonsauerstoffes.

Bei Gelegenheit der zu diesem Nachweis unter anderen Versuchen auch unternommenen Oxydation des Isobutylidenacetons haben wir auch einige Beobachtungen an der noch sehr wenig bekannten Isobutyrylameisensäure machen können, die uns eines gewissen Interesses werth erschienen.

Da in den letzten Jahren¹ im hiesigen Laboratorium gezeigt wurde, wie die Condensationsprocesse der aliphatischen Aldehyde zunächst unter »aldolartiger« Anlagerung der Componenten verlaufen, schien es uns von Interesse, nachzuweisen, dass auch in dem vorliegenden Falle der Condensation unter Wasserabspaltung zu dem ungesättigten Producte die Bildung eines »aldolartigen« Additionsproductes der beiden Reagenten

¹ Monatshefte für Chemie, XVII, XVIII, XIX.

vorangehe; für den einfachsten Fall der Aldehyd-Keton-Condensation hat schon Claisen¹ vor einigen Jahren diesen Beweis erbracht, indem er aus Acetaldehyd und Aceton zunächst »Hydracetylaceton« $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{CH}_2 \text{COCH}_3$ (Pentan-2-ol-4-on) (vielleicht Acetolaceton zu nennen) und daraus Äthylidenaceton $\text{CH}_3\text{CH} = \text{CH} \cdot \text{COCH}_3$ (Δ^2 -Penten-4-on) darstellte. Den gleichen Process auch auf die Reaction zwischen Isobutyraldehyd und Aceton zu übertragen, ist Claisen, wie er vor Kurzem² berichtet, und zwar aus später zu würdigenden Gründen, nicht gelungen. Wir haben den gesuchten Körper erhalten und in seiner — nicht fraglosen — Constitution sichergestellt.

Experimentelles.

Darstellung und Eigenschaften des Isobutylidenacetons.

Äquimoleculare Mengen reinen (aus polymeren zurückgewonnenen) Isobutyraldehydes und reinen Acetons werden mit dem gleichen Volum 10procentiger Natronlauge durch einige Tage stehen gelassen. Dann wird die Ölschicht abgehoben, mit Wasser gut gewaschen, getrocknet und fractionirt destillirt. Die Hauptmenge des Öles geht, nachdem unveränderter Aldehyd und Aceton abdestillirt sind, zwischen 140° bis 160° als schwach gelbgefärbtes Öl über. Ein nicht unbedeutlicher Rückstand hinterbleibt, der in weiten Grenzen und inconstant siedend, ein Gemenge complicirterer ungesättigter Condensationsproducte³ vorstellt. Durch wiederholte Destillation der Hauptpartie lässt sich dieselbe, allerdings unter jedesmaligem Verluste, in engeren Grenzen von 153 — 156° siedend erhalten, erscheint aber, der etwas gelblichen Färbung und eines gewissen unangenehmen Nachgeruches halber, noch nicht ganz rein. Durch Destillation unter vermindertem Druck im Kohlensäurestrom wird dann der Körper als völlig farblose,

¹ Ber., 25, 3164.

² Annalen, Bd. 306, S. 322 ff.

³ Franke und Kohn, Monatshefte für Chemie, XIX, 374 f.

bei wiederholter Überdestillation unter 16 *mm* bei 51° siedende Flüssigkeit von sehr starkem, anfangs nicht unangenehmen, später widerlichen Geruch erhalten, die unter gewöhnlichem Druck (750 *mm*) den corrigirten Siedepunkt 157° zeigt.

Die Analyse auch des wiederholt im Vacuum unter CO₂-Zufuhr destillirten, scharf getrockneten Körpers, der alle Anzeichen der Reinheit bietet, führt doch, wie wir bereits¹ erwähnt haben, nicht zu den theoretischen Zahlen.

Von unseren zahlreichen Verbrennungen führen wir nur die an, deren Resultate den geforderten Werthen am nächsten kommen.

- I. 0·1239 g Substanz (mit Bleichromat im 25flammigen Ofen verbrannt) gaben 0·1374 g Wasser und 0·3349 g Kohlensäure.
 II. 0·2846 g Substanz gaben 0·2750 g Wasser und 0·7700 g Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	C ₇ H ₁₂ O
H	11·09	10·76	10·72
C	73·8	73·8	75·00

Wir haben schon seinerzeit² darauf hingewiesen, dass Perkin,³ der unzweifelhaft den identischen Körper in der Hand hatte, aus seinen Analysenresultaten, die den unseren sehr nahekommen, den falschen Schluss auf die Formel C₁₂H₂₂O₂ gezogen hat und dass er dabei demselben Irrthum wie Pfeiffer⁴ und Urech⁵ verfallen ist.

Es muss hier betont werden, dass auch Barbier und Bouveault⁶ nicht mit der Theorie übereinstimmende Analysen-

¹ A. a. O. S. 371.

² A. a. O. S. 371.

³ Journ. chem. Soc. 43, I., 90 ff.

⁴ Ber., 5, 669.

⁵ Ber., 12, 191, 1744; 13, 483, 590.

⁶ Compt. rend., 120, 1270 ff.

resultate zu erhalten vermochten, so dass sie überhaupt darauf verzichteten, aus den Ergebnissen der Verbrennung dieser ungesättigten Ketone auf deren Zusammensetzung zu schliessen.

Und jüngstens hat wieder Claisen¹ die Schwierigkeiten bei der Verbrennung des Äthylidenacetons hervorgehoben und Zahlen für dasselbe angeführt, die trotz ganz besonderer Vorsichtsmassregeln bei Reinigung und Verbrennung des Körpers noch immer im Kohlenstoff um circa 1% von den geforderten abweichen.

Claisen beruft sich auch auf die Angabe Kekule's, der bei der Verbrennung des Crotonaldehydes mit den gleichen Schwierigkeiten zu kämpfen hatte.

Endlich hat der Eine von uns bei dem ungesättigten Aldehyd $C_{10}H_{18}O$ aus Valeral die gleichen Erfahrungen zu machen und auf sie besonders hinzuweisen Gelegenheit gehabt.

Überblickt man diese Reihe ganz gleichartiger, auffälliger Beobachtungen, so will es scheinen, dass die ganze Serie ungesättigter Condensationsproducte aus Aldehyden oder Aldehyden+Ketonen die Eigenthümlichkeit besitzt, bei der Verbrennung leicht um 1% zu niedrige Kohlenstoffzahlen zu geben. Was die Ursache sein mag, lässt sich wohl schwer entscheiden. An Schwerverbrennlichkeit, wie Claisen meint, möchten wir doch nicht glauben, zumal Körper von der ganz gleichen Kette, wie die nur um H_2O reicheren entsprechenden Aldole oder die um ein Sauerstoff reicheren Säuren keinerlei Auffälligkeiten bei der Analyse zeigen. Barbier und Bouveault wieder erklären die Verbrennungsergebnisse mit der Unmöglichkeit, die Körper vollständig vom Wasser zu befreien.

Wir glauben, dass die Schwierigkeit nicht so sehr darin gelegen ist, die Körper für die Analyse rein darzustellen, als vielmehr sie in diesem ganz reinen Zustand auch nur einige Minuten zu erhalten. Es scheint uns, dass die doppelte Bindung im Vereine mit dem Carbonyl sie befähigt, überaus rasch aus der Luft Sauerstoff oder Feuchtigkeit aufzunehmen, die auch nur in Spuren addirt, das geringe Minus im Kohlenstoffgehalt bei der Verbrennung erklären würden.

¹ Annalen, Bd. 306, S. 327 f.

Für diese unsere Annahme scheint uns auch die folgende Beobachtung zu sprechen:

30 g ganz reines, im Vacuum unter Kohlensäure-Durchleitung mit Dephlegmator wiederholt fractionirtes Isobutylidenaceton, das vollständig bei 51° unter 16 mm übergang, wurde 2—3 Monate in einem Fläschchen, dessen eingeriebener Glasstopfen ausnehmend gut schloss, stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurde das äusserlich kaum veränderte, nur etwas gelblich gewordene Product unter gleichen Vorsichtsmassregeln der Destillation unterworfen. Es gingen bei 16 mm unterhalb 100° nur einige Tropfen von ausgeprägt saurem Charakter über; fast die ganze Menge hatte sich in ein hochsiedendes Öl verwandelt, das beim weiteren Destillationsversuche sich unter überaus heftiger Explosion zersetzte.

Es ist nicht zu zweifeln, dass eine Veränderung — durch Oxydation jedenfalls —, die in längerer Zeit solche Dimensionen annimmt, auch im Laufe einiger Minuten schon den Körper in einer bei der Analyse wohl merkbaren Weise verunreinigt. Dabei kann die Verunreinigung des frisch destillirten Körpers doch so gering sein, dass sie bei anderweitigen Bestimmungen nicht erkennbar ist.

So ergab die Molekelgewichtsbestimmung, die wir behufs Controle der Zusammensetzung des Productes, besonders da ihm Perkin und die Anderen die Formel $C_{12}H_{22}O_2$ zutheilen zu müssen glaubten, wiederholt und sorgfältig ausgeführt haben:

- I. 0.0851 g Substanz gaben nach V. Meyer 18.5 cm^3 Luft bei 21° und 753 mm (Heizdampf: Anilin).
- II. 0.0233 g Substanz gaben nach Bleier-Kohn im Wasser eine Druckerhöhung von 16.6 mm Hg (Constante 79.7).
- III. 0.0225 g Substanz gaben nach Bleier-Kohn im Wasser eine Druckerhöhung von 175 mm Paraffinöl (Constante 875).

Gefunden			Berechnet für
I	II	III	$C_7H_{12}O$
115	112.3	112.5	112

Gleicherweise gestattet den Schluss auf Reinheit und Zusammensetzung, sowie auf das Vorhandensein der doppelten Bindung, das Resultat der quantitativ durchgeführten Bromaddition:

0·9130 g im Vacuum destillirten Isobutyldenacetons verbrauchten bei -10° in Chloroform gelöst, bis zum Auftreten von BrH 1·2966 g Brom.

$$\begin{array}{r} \text{Berechnet für} \\ \text{C}_7\text{H}_{12}\text{O} + 2\text{Br} \\ \text{Br} \dots\dots\dots 1\cdot304 \text{ g} \end{array}$$

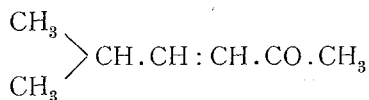
Wir haben bei späterer Gelegenheit zu präparativen Zwecken diese Bromaddition unter gleichen Bedingungen in grösserem Maassstabe wiederholt. Dabei verbrauchten 20 g reines Product 28·7 g Brom (berechnet 28·6 g).

Nach Abdunsten des Chloroforms hinterbleibt das Dibromisobutyldenacetone $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}$ als dunkelgefärbte, zähe Flüssigkeit, die nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Beim Destillationsversuch — auch unter stark vermindertem Drucke — tritt Zersetzung unter BrH-Abspaltung ein. Durch Destillation mit Wasserdämpfen lässt sich das Dibromproduct in einer schöneren Form als hellgelbes, schweres, eigenthümlich riechendes Öl gewinnen. Aber auch in diesem Zustande grösserer Reinheit hält es die Vacuumdestillation nicht aus.

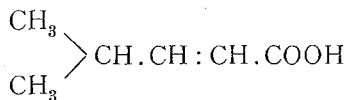
Wie zu erwarten, gibt das Isobutyldenacetone die Jodoformreaction, und zwar sehr deutlich. Man kann schon hieraus auf das Vorhandensein der Gruppe CH_3CO und sohin auf den Verlauf der Reaction zwischen Aldehyd und Aceton schliessen.

Die Lieben'sche Jodoformreaction ist bekanntlich ein oxydativer Abbau. Die Producte desselben lassen sich unter bestimmten Bedingungen fassen. Nach den schönen Untersuchungen von Wallach, Semmler und Tiemann geben die Methylketone RCOCH_3 mit Brom und Kali behandelt, neben Bromoform, respective Tetrabromkohlenstoff, die Säuren RCOOH .

Unter Annahme der Constitution



für unser in Rede stehendes Condensationsproduct musste also bei dem Abbau mit Brom die Säure

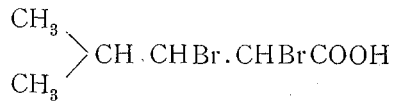


entstehen. Diese Säure (4-Methyl- Δ 2-Pentensäure) ist bekannt, und zwar von L. Braun¹ als α, β -Isohexensäure beschrieben.

Abbau des Isobutyldenacetons durch Brom und Kali.

In eine Suspension von 15 g Isobutyldenacetone in 600 g Wasser wurden unter gutem Umschütteln 50 g Brom, gelöst in $\frac{3}{4}$ l verdünnter Kalilauge, tropfenweise einfließen gelassen. Sofort begann die Abscheidung eines schweren Öles (CHBr_3 und CBr_4), das nach mehrstündigem Stehen dem Reaktionsgemisch durch Äther entzogen wurde; die vom Brom befreite alkalische Lösung wurde eingeengt, dann mit Schwefelsäure angesäuert und erschöpfend ausgeäthert. Die in Äther gegangene organische Säure wurde behufs Reinigung nochmals in Kalisalz überführt, aus dem gereinigten Salz durch Mineralsäure in Freiheit gesetzt und so als gelbbraungefärbtes, unangenehm riechendes dickliches Öl erhalten. Im Vacuum destillirt, ging unterhalb 100° eine farblose, wasserhelle, stark saure Flüssigkeit über, die unter gewöhnlichem Druck einen Siedepunkt von 210° zeigte (Braun, a. a. O. 212°) und auch sonst in allen Eigenschaften sich mit der von Braun beschriebenen Säure identisch erwies. Ihr Dibromadditionsproduct — durch Zutropfen von Brom in die Chloroformlösung der Säure bereitet — zeigte den Schmelzpunkt 125°. Braun gibt für die α, β -Dibromisocaproensäure:

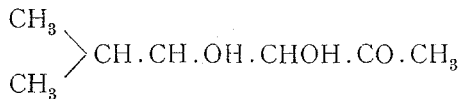
¹ Monatshefte für Chemie, XVII, S. 213 ff.



den Fp. 127° an. Da von Braun ein exacter Constitutionsnachweis für die α -, β -Isohexensäure geführt worden ist, ist durch die Identität unserer durch Abbau erhaltenen Säure mit seiner die Constitution des Isobutylicenacetons so gut wie sicher gestellt.

Abbau des Isobutylicenacetons durch Oxydation mit Permanganat.

Nach den schönen Arbeiten von G. Wagner und Tiemann, die auf den von Baeyer und Fittig erkannten Gesetzmässigkeiten fussen, war von vornherein zu erwarten, dass unser Körper bei der Oxydation mit neutralem Kaliumpermanganat an den doppelten Bindungen zwei Hydroxyle anlagern, also unter Zugrundelegung der oben abgeleiteten Constitutionsformel in ein Ketoglykol:



übergehen würde. Dieses müsste gegen Oxydationsmittel höchst unbeständig sein und durch weitere oxydative Spaltung zwischen den beiden Hydroxylen Isobuttersäure und Brenztraubensäure liefern.

Unser Augenmerk war also zunächst darauf gerichtet, unter den Oxydationsproducten des Isobutylicenacetons die Brenztraubensäure aufzufinden.

Wir oxydirten also das Isobutylicenaceton in der Kälte mit der für 3 Atome Sauerstoff berechneten Menge neutralen Permanganats, befreiten das Reaktionsgemisch, nachdem Entfärbung rasch eingetreten war, durch Ausschütteln mit Äther von Neutralproducten, filtrirten vom Braunstein und prüften die stark eingeeengte, dann angesäuerte Lösung mit salzsaurem Phenylhydrazin. Es fiel ein massiger, gelber Niederschlag heraus, der umkrystallirt den Schmelzpunkt 140° zeigte.

Da die Angaben über den Schmelzpunkt des Brenztraubensäurephenylhydrazons nicht übereinstimmten, bereiteten wir uns zum Vergleich ein solches und fanden seinen Schmelzpunkt wesentlich höher bei 175° . Auch in der Löslichkeit in Alkohol unterschieden sich die beiden Hydrazone, denn während das Brenztraubensäurehydrazon in kaltem Alkohol weit schwieriger löslich ist als in heissem, löste sich unser Hydrazon auch in kaltem Alkohol sehr leicht auf und konnte aus demselben nur durch Ausfällen mit viel Wasser gewonnen werden. Auch die Stickstoffbestimmung, die mit der Substanz vorgenommen wurde, gab weit von den für Brenztraubensäurephenylhydrazon geforderten Werthen abstehende Zahlen.

0·1665 g Substanz gaben $20\cdot5\text{ cm}^3$ feuchten Stickstoff bei 746 mm Luftdruck und 21°

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_4\text{O}_2 = \text{N}\cdot\text{NHC}_6\text{H}_5$
13·7	15·78

Um die Natur dieser also zweifellos von der Brenztraubensäure verschiedenen Ketonsäure zu erkennen, wiederholten wir die Oxydation des Isobutylidenacetons in grösserem Maassstabe, indem wir 20 g mit 50 g Kaliumpermanganat in 1procentiger Lösung unter Eiskühlung versetzten. Die entfärbte Lösung befreiten wir durch mehrmaliges Ausschütteln mit Äther von Neutralproducten — als welche wir nur unveränderte Substanz zurückerhielten —, filtrirten vom Braunstein ab und destillirten mit Wasserdämpfen. Mit denselben ging ein Öl über, das den Geruch nach Isobutyraldehyd zeigte und sowohl durch seinen Siedepunkt, als durch Überführung in das bei 61° schmelzende Polymere identificirt wurde.

Nach Ansäuern des Kolbenrückstandes wurden durch Äther die organischen Säuren ausgezogen und ein Theil derselben durch Phenylhydrazinchlorhydrat ausgefällt. Das Hydrazon schmolz wieder bei 140° .

Bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas gaben, wie schon erwähnt, 0·1665 g Substanz $20\cdot5\text{ cm}^3$ Stickstoff bei 746 mm Druck und einer Temperatur von 21° ; i. e.:

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für ein Hydrazon $C_5H_8O_2 \cdot N_2HC_6H_5$
N	13·7	13·59

Das Resultat dieser Bestimmung im Zusammenhalte mit der Auffindung von Isobutyraldehyd in dem Wasserdampfdestillat des Oxydationsgemisches musste auf den Gedanken bringen, dass die entstandene Säure Isobutyrylameisensäure sei, die, ähnlich der Brenztraubensäure, beim Kochen der wässerigen Lösung leicht in Kohlensäure und in den entsprechenden Aldehyd zerfallen konnte. Nun ist die Isobutyrylameisensäure von Brunner¹ aus Isobutyrylcyanid dargestellt und auch ihr Hydrazon beschrieben. Der angegebene Schmelzpunkt derselben, 129°, unterscheidet sich aber so sehr von den von uns beobachteten, dass auf Identität nicht geschlossen werden konnte.

Zur Lösung der Frage mussten wir uns also selbst Isobutyrylameisensäure darstellen. Wir benützten dazu den seinerzeit von Claisen angegebenen Weg zur Darstellung von α -Ketosäuren:

Darstellung von Isobutyrylameisensäure.

Aus chemisch reiner Isobuttersäure (gewonnen aus entpolymerisiertem Isobutyraldehyd) stellten wir uns nach den Angaben von Fittig und Ott² durch Destillation mit Phosphortrichlorid Isobutyrylchlorid her. Wir machten dabei im Gegensatze zu den genannten Autoren die Beobachtung, dass sich auf diesem Weg ein reines (PCl_3 freies) Präparat nicht erhalten lässt. Selbst wenn man schon mehrfach rectificirtes Isobutyrylchlorid wiederholt mit reiner Isobuttersäure destillirt, gibt das Destillat noch immer Phosphorsäurereaction.

Dieses — also nicht ganz phosphorfreie — Isobutyrylchlorid (32 g) erhitzen wir durch 20 Stunden in einem Glaskolben, der zur Vermeidung von Korkdichtung durch Glasschliff

¹ Monatshefte für Chemie, XV, 761.

² Annalen, Bd. 227, S. 61.

mit dem Rückflusskühler verbunden war, mit 40 g reinem Cyanisäber. Die Réaction ging im Wasserbade bei gewöhnlichem Druck während dieser Zeit vollständig vor sich, und wir erhielten den vorliegenden Angaben gemäss bei der Destillation des Reactionsgemisches beide Cyanide, das monomoleculare (Siedepunkt 100—200°) und das dimoleculare (Siedepunkt 200° bis 220°). Die gleichen Producte hatte Brunner¹ durch Digestion von Isobuttersäureanhydrid mit Cyankalium erhalten. Seinen Angaben folgend, wurden beide Nitrile vereinigt und durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure in das einfache Amid der α -Ketosäure übergeführt, wobei wir die Beobachtung Brunner's, dass »Diisobutyrylcyanid durch Schwefelsäure starker Concentration in monomoleculares Cyanid überzugehen scheint«, vollauf bestätigt fanden, denn aus dem Gemenge beider Nitrile, in dem das dimoleculare vorherrschte, wurde fast nur Isobutyrylameisensäureamid gebildet. Dasselbe krystallisirt entsprechend Brunner's Angabe aus Äther in wohlausgebildeten, quadratförmigen Blättchen von glimmerartigem Bruch und zeigte den Fp. 110° (Brunner 107°).

Wie wenig glatt übrigens diese Synthese des Isobutyrylameisensäureamids vor sich geht, erhellt daraus, dass wir trotz sorgfältigen Arbeitens aus 32 g Isobutyrylchlorid nur 2·5307 g reines Amid erhalten haben.

Dieses wurde mit concentrirter Salzsäure einige Stunden am Wasserbad erwärmt und die gebildete Säure erschöpfend mit Äther extrahirt. Wir erhielten so 2·2758 g (berechnet 2·5 g) reine, trockene Isobutyrylameisensäure; die ausgeätherte, wässrige Lösung gab mit Phenylhydrazinchlorhydrat noch immer einen schwachen Niederschlag. Die Verseifung des Amids scheint demnach quantitativ zu verlaufen.

Zur Reinheitsbestimmung der so gewonnenen Säure wurde ein Theil derselben durch Kochen mit aufgeschlemmtem Calciumcarbonat ins Kalksalz verwandelt und dieses analysirt.

0·1670 g im Toluolbad getrockneten Kalksalzes hinterliessen beim Glühen bis zur Gewichtsconstanz 0·0347 g Ca O.

¹ L. c. S. 759.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für (C ₅ H ₇ O ₃) ₂ Ca
CaO	20·78	20·74

Die Säure war also völlig rein.

Ein anderer Theil derselben wurde durch Fällung mit Phenylhydrazinchlorhydratlösung in das Hydrazon übergeführt. Dasselbe erwies sich nach äusseren Eigenschaften, Löslichkeit, vor Allem nach seinem Schmelzpunkt als vollkommen identisch mit dem Hydrazon der aus dem Isobutylidenaceton durch Oxydation gewonnenen Säure. Beide Hydrazone schmolzen am selben Thermometer, nebeneinander mässig rasch erhitzt, bei 137°. ¹ Die durch Oxydation des Isobutylidenacetons erhaltene Säure ist also unzweifelhaft Isobutyrylameisensäure.

Nach Auffindung dieser Ketosäure als des einen Spaltungsproductes, suchten wir uns über die anderen bei der Oxydation des Isobutylidenacetons entstehenden Körper Rechenschaft zu geben. Neutrale Producte haben wir, wie erwähnt, nicht aufgefunden, mit Ausnahme von Isobutyraldehyd, dessen Entstehung wir schon durch den Zerfall der Isobutyrylameisensäure bei der Wasserdampfdestillation erklärt haben. Somit waren die anderen Spaltungsproducte bei den Säuren zu suchen.

In der That zeigte die durch Oxydation des Isobutylidenacetons erhaltene saure Flüssigkeit, die der starken Phenylhydrazinreaction zufolge reichlich Isobutyrylameisensäure enthielt, einen Geruch nach flüchtigen Fettsäuren, und es erwies sich auch durch eine Kalkbestimmung, die mit einem aus diesem

¹ Wir wollen hier darauf hinweisen — was schon Emil Fischer wiederholt betont hat —, dass die Angaben von Schmelzpunkten bei Hydrazonen nur dann von Vergleichswerth sind, wenn die Schnelligkeit des Erhitzens der Schmelzprobe mit angeführt wird. Der Schmelzpunkt 137° bezieht sich auf ziemlich rasches Erhitzen, bei langsamerem Erhitzen (bis 100° 5 Minuten, von 100—120° 2½ Minuten, von 120—134° 4 Minuten) zeigte das Hydrazon den Schmelzpunkt 134°. Nur wenn man in genau der gleichen Weise verfährt, stimmen die Schmelzpunkte überein, bei schnellerem oder langsamerem Erhitzen kann der Schmelzpunkt leicht um einige Grade höher, respective niedriger gefunden werden.

Säuregemisch ohne Fractionirung dargestellten Salze vor-
genommen wurde (CaO gefunden = 22·33%, berechnet auf
isobutyrylameisensaures Calcium CaO = 20·74%), der Gehalt
an niederen Fettsäuren.

Zur Isolirung dieser uns interessirenden Partie wurde das
Säuregemisch der fractionirten Destillation im Vacuum unter-
worfen. Die Fraction -70° zeigte deutlichen Geruch nach
Essigsäure. Die von $70-75^{\circ}$ (24 mm Druck) übergegangene
Fraction wurde ins Kalksalz übergeführt und dasselbe durch
fractionirte Krystallisation in zwei Partien getrennt.

Analyse der ersten (schwerer löslichen) Fraction.

- I. 0·4911 g, zwischen Filtrirpapier abgepresst, gaben im
Toluolbad 0·1451 g Wasser ab.
- II. 0·3460 g trockenen Kalksalzes hinterliessen beim Glühen
bis zur Gewichtsconstanz 0·0909 g CaO.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_4H_7O_2)_2Ca + 5aq$
H ₂ O	29·55	29·6
CaO	26·09	26·17

Analyse der zweiten (leichter löslichen) Fraction.

- I. 0·3857 g gaben im Toluolbade 0·0647 g Wasser ab.
- II. 0·3210 g im Toluolbade getrockneten Kalksalzes hinter-
liessen beim Glühen zur Gewichtsconstanz 0·0919 g CaO.

In 100 Theilen:

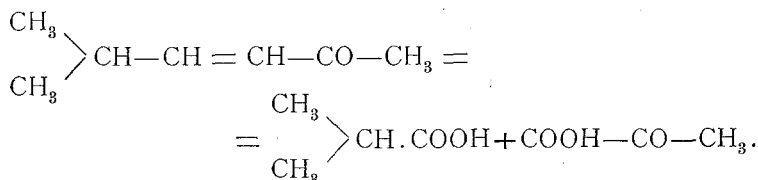
	Gefunden
H ₂ O	16·77
CaO	28·63

Die zweite Fraction gab schwache Ketonsäurereaction
(Hydrazon Schmelzpunkt 139°); sie ist demnach und im Hin-
blick auf den Kalkgehalt ein Gemenge von isobuttersaurem,
isobutyrylameisensaurem und essigsäurem Calcium.

Es waren also als oxydative Spaltungsproducte noch Isobuttersäure und Essigsäure aufgefunden worden. Das Auftreten der letzteren war als Spaltungsproduct des Moleküles C_7 ... neben der Isobutyrylameisensäure C_5 ... leicht erklärlich.

Über die Entstehung der Isobuttersäure mussten wir uns noch Rechenschaft geben.

Als Spaltungsproduct des Isobutyrylidenacetons hätte sie nur neben Brenztraubensäure auftreten können:



Letztere hatten wir aber unter den Oxydationsproducten nicht nachzuweisen vermocht. Nach Berücksichtigung des Umstandes nun, dass wir diese Isobuttersäure in dem Destillat eines Säuregemisches aufgefunden hatten, in welchem wir vor der Destillation reichlich Isobutyrylameisensäure nachgewiesen hatten, erschien uns die Frage naheliegend, ob nicht die Isobuttersäure ihre Entstehung einem secundären Prozesse, nämlich einer Kohlenoxydabspaltung aus der Isobutyrylameisensäure verdanke. Dies schien uns umso eher im Bereiche der Möglichkeit, als derartige Reactionen bei aromatischen α -Ketosäuren bereits wiederholt beobachtet worden und jüngstens erst von W. Wislicenus auch in der aliphatischen Reihe bei gewissen Abkömmlingen der Oxalessigester entdeckt und sorgfältig studirt worden sind.

Wir hielten die Frage für interessant genug, sie einer genaueren Prüfung zu unterziehen.

Versuch der Kohlenoxydabspaltung.

Etwa 1 g der reinen, synthetisch dargestellten Isobutyrylameisensäure wurde in einem für genaue Beobachtung zusammengesetzten Apparate, der den Nachweis auch sehr kleiner Mengen Kohlenoxyd gestattete, durch ungefähr eine halbe Stunde im Sieden erhalten. Es fand keine Kohlenoxydabspaltung statt, vielmehr zeigte die so erhitze Säure bei der

nachfolgenden Destillation unter gewöhnlichem Druck den constanten Siedepunkt $167-169^{\circ}$, bei welcher Temperatur sie als farblose, etwas dickliche, nach Brenztraubensäure riechende Flüssigkeit übergang, die, wie die folgende Analyse zeigt, ganz reine Ketonensäure darstellte.

$0\cdot4102\text{ g}$ der überdestillirten Säure wurden in wässriger Lösung durch Erwärmen mit aufgeschlemmtem Calciumcarbonat ins Kalksalz verwandelt. Dasselbe schied sich beim Eindunsten der vom Calciumcarbonat vollständig befreiten Lösung in sternförmig gruppirten, farblosen Krystallen ab.

I. $0\cdot2311\text{ g}$ zwischen Filtrirpapier abgepresst, gaben im Toluolbade $0\cdot0258\text{ g}$ Wasser ab.

II. $0\cdot2053\text{ g}$ im Toluolbade getrockneten Salzes hinterliessen beim Glühen bis zur Gewichtsconstanz $0\cdot0429\text{ g CaO}$.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_3)_2\text{Ca} + 2\text{aq}$	$(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_3)_2\text{Ca}$
H_2O	11·16	—	11·76	—
CaO	—	20·90	—	20·74

Die Isobutyrylameisensäure lässt sich also auch unter gewöhnlichem Druck ohne jegliche Zersetzung destilliren.

Im Anschlusse mag erwähnt werden, dass auch Brenztraubensäure — nach einem Parallelversuche — unter den beschriebenen Bedingungen kein Kohlenoxyd abspaltet. Der Essigsäuregeruch ist der Brenztraubensäure inhärent.

In Übereinstimmung mit dem Nachweis, dass die Isobuttersäure ihre Entstehung nicht einer Kohlenoxydabspaltung bei der Destillation der Isobutyrylameisensäure verdankt, steht auch die Thatsache, dass wir Isobuttersäure auffanden, als wir das durch Oxydation des Isobutylidenacetons erhaltene Säuregemisch vor jeder Destillation durch Ausfällen mit Phenylhydrazinchlorhydrat von Isobutyrylameisensäure befreiten und

das Filtrat auf die übrigen organischen Säuren verarbeiteten. Hierbei wurden dieselben in Form ihrer Silbersalze erhalten, aus welchen sich durch fractionirte Krystallisation essigsäures und isobuttersäures Silber abscheiden liess.

Analyse.

I. Fraction (am schwersten lösliches Salz):

0·2362 g gaben beim Glühen 0·1321 g Ag.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_7O_2 Ag$
Ag	55·9	55·38

II. Fraction (am leichtesten lösliches Salz):

0·2132 g gaben 0·1372 g Ag.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_2H_3O_2 Ag$
Ag	64·4	64 67

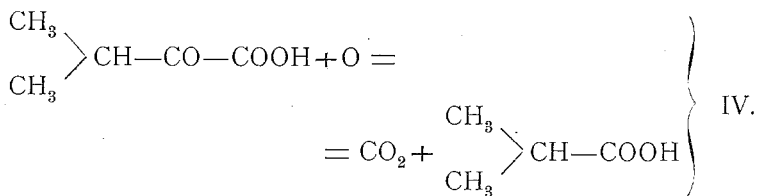
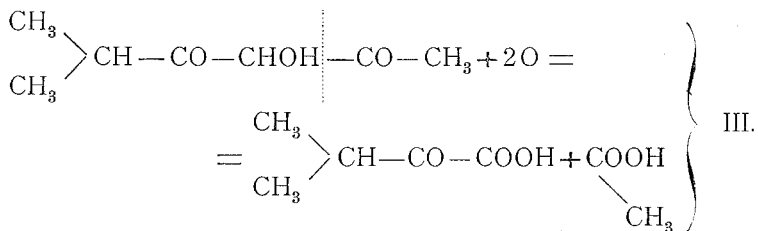
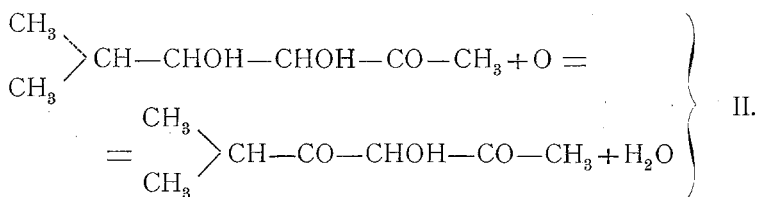
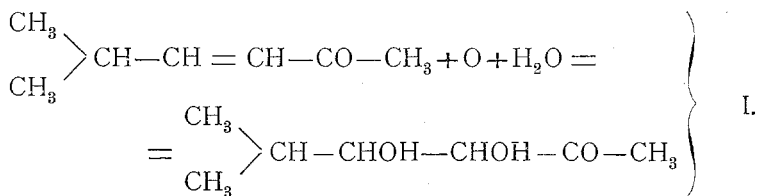
Für das Entstehen der Isobuttersäure bleibt die Annahme, dass sie durch weitergehende Oxydation der primär gebildeten Isobutyrylameisensäure entstehe. In der That ist diese Keton-säure gegen oxydirende Mittel überaus unbeständig, sie oxydirt sich schon beim Digeriren mit Silberoxyd und liefert dabei Iso-buttersäure.

0·2760 g des bei der Behandlung von reiner Isobutyrylameisen-säure mit Silberoxyd entstandenen Salzes hinterliessen beim Glühen 0·151 g Ag.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_4H_7O_2 Ag$	$C_5H_7O_3 Ag$
Ag	54·71	55·35	48·43

Die von uns als Oxydationsproducte des Isobutylidenacetons aufgefundenen Säuren, Isobutyrylameisensäure und Essigsäure (die Isobuttersäure entsteht secundär) stehen mit der angegebenen Formel unseres Condensationsproductes in bester Übereinstimmung. Sie zeigen, dass die Oxydation des Körpers nach folgendem Schema verläuft:

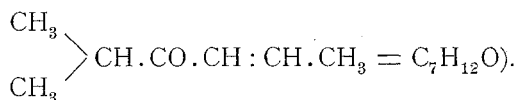


Dieser interessante Oxydationsverlauf gibt zu folgenden Bemerkungen Anlass:

Erstens ersieht man, dass die ältere Annahme, dass ungesättigte Verbindungen bei der Oxydation an der Stelle der

doppelten Bindung zerfallen, nicht allgemein giltig ist und leicht zu falschen Schlüssen führen kann, dass man vielmehr zunächst Hydroxyladdition an den Äthylenbindungen und dann von der gewesenen Stelle der doppelten Bindung ganz unabhängige Weiteroxydation zu erwarten hat.

Zweitens ist es bemerkenswerth, dass hier aus einem Keton durch Oxydation eine Ketonsäure entsteht, die die Carbonylgruppe an einer ganz anderen Stelle trägt. Durch Rückschluss vom Oxydationsproduct auf die in ihrer Constitution unbekannt Ausgangssubstanz könnte man hier sehr leicht irreführt werden (etwa zu einer Formel



Wir legten besonderen Werth darauf, die oben angenommenen Zwischenproducte, das Ketoglykol I und den Diketoalkohol II thatsächlich zu fassen. Wenn es trotz sorgfältigsten Arbeitens nicht gelungen ist, den einwandfreien Nachweis dieser Körper zu liefern, so liegt dies einerseits an deren ausserordentlicher Unbeständigkeit, andererseits an ihren Eigenschaften, die eine Isolirung und Reinigung derselben fast unmöglich machen.

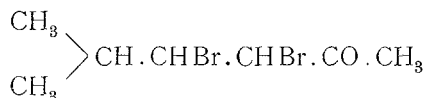
Auf folgendem Wege haben wir die allerdings noch unreinen Producte erhalten:

30 g Isobutylidenaceton wurden in 1 l Eiswasser suspendirt und dazu 30 g Kaliumpermanganat (die auf 1 Atom Sauerstoff berechnete Menge) gelöst in 2 l Wasser unter Eiskühlung tropfenweise zugefügt. Die entfärbte Lösung wurde mit Äther erschöpfend ausgeschüttelt und so viel unangegriffenes Ausgangsproduct zurückgewonnen. Dann wurde filtrirt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und durch nochmaliges wiederholtes Ausschütteln mit Äther die Säuren entfernt. Die nun von ätherlöslichen Neutralproducten und Säuren befreite Lösung wurde durch Natriumbicarbonat genau neutralisirt und im Vacuum eingeengt. Es hinterblieb neben viel Sulfat ein schwachgelber, dicker Syrup, der durch wiederholtes Ausziehen mit absolutem Alkohol von den anorganischen Salzen befreit

wurde. Wir mussten diese Methode wählen, weil der entstandene Körper weder in Äther, Ligroin, Chloroform löslich ist, noch sich durch Destillation im Vacuum reinigen lässt. Er zersetzt sich beim Erhitzen schon unter 100° , wobei der Geruch nach verbranntem Zucker auftritt. Nach Verjagen des Alkohols erhielten wir ihn in Form eines dicken, gelben Syrups von stark bittersüßem Geschmack, der mit Phenylhydrazin lebhaft reagirt, aber kein wohlcharakterisirtes Product entstehen lässt.

In derselben unreinen Form haben wir das Ketoglykol auf folgende Weise erhalten:

31 g des oben beschriebenen Dibromids



wurden mit der berechneten Menge Pottasche und 2 l Wasser gekocht. Dabei ging unter Kohlensäureentwicklung fast das gesammte Bromid in Lösung, ein Theil verharzte. Die wässrige Lösung hinterliess beim Eindampfen im Wasserbad und schliesslich im Vacuum neben Bromkalium den braunen Syrup, der die gleichen Eigenschaften aufwies und gleichfalls nicht analysenrein zu erhalten war.

Schliesslich haben wir noch die folgenden Versuche anzuführen, die mit der von uns angenommenen Constitutionsformel des Condensationsproductes in Übereinstimmung stehen.

Oximirung.

Mit den berechneten Mengen Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumcarbonat in weingeistiger Lösung zusammengebracht, gibt das Isobutylidenaceton ein Oxim, das mit Äther dem Reaktionsgemisch entzogen und durch wiederholte Destillation im Vacuum gereinigt, den Siedepunkt 103° bei 15 mm zeigt (Barbier und Bouveault geben den Kochpunkt 100° unter 6 mm Druck): farblose, wasserhelle Flüssigkeit von charakteristischem Geruch.

I. 0.2286 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0.2060 g Wasser und 0.5524 g Kohlensäure.

- II. 0·2730 g Substanz: 0·2474 g H₂O und 0·6588 g CO₂.
 III. 0·1753 g Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl die 13·7 cm³ Zehntelnormalsäure neutralisierende Menge Ammoniak.
 IV. 0·2273 g Substanz gaben nach Dumas 22 cm³ feuchten Stickstoff bei 748 mm und 22°.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für C ₇ H ₁₂ : NOH
	I	II	III	IV	
C	65·91	65·84	—	—	66·14
H	10·01	10·08	—	—	10·23
N	—	—	10·94	11·28	11·02

Es sei daran erinnert, dass wir aus diesen Zahlen die Formel C₇H₁₂O für das Condensationsproduct sicherstellen.

Die Existenz eines Oxims erweist die Anwesenheit einer Carbonylgruppe in dem Ausgangskörper.

Dass diese Ketoncharakter besitzt, folgt aus dem Verhalten des Oxims gegen Essigsäure-Anhydrid. Durch Einwirkung dieses Reagens geht das Oxim nämlich nicht — wie ein Aldoxim — in ein Nitril über, sondern liefert ein Acetylderivat, das nach Isolirung und Reinigung den Siedepunkt 132° unter 16 mm zeigt: farblose, wasserhelle, gleichzeitig nach Essigsäure und dem Oxim riechende Flüssigkeit, vollkommen übereinstimmend mit dem von Barbier und Bouveault erhaltenen Körper vom Siedepunkt 126° unter 10 mm.

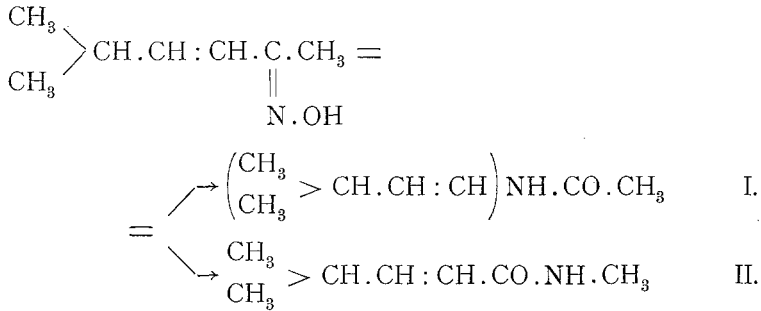
Über die Natur der Verbindung lässt die Moleculargewichtsbestimmung keinen Zweifel.

0·0339 g Substanz gaben nach Bleier-Kohn im Xyldampf eine Erhöhung von 199 mm Paraffinöl (Constante 978).

	Gefunden	Berechnet für	
		das Acetylderivat C ₇ H ₁₂ NO·COCH ₃	ein Nitril C ₇ H ₁₁ N
m	167	169	109

Energischer mit Essigsäureanhydrid behandelt, gibt das Oxim, respective sein Acetylderivat einen festen, hübsch kristallisierten Körper vom Schmelzpunkt 84°, der sich im Vacuum nicht destillieren lässt und Stickstoff (wahrscheinlich in Amidrestform) enthält.

Physikalische und chemische Eigenschaften sprechen dafür, dass dieser Körper ein Säureamid vorstellt. Er verdankt seine Entstehung jedenfalls einer »Beckmann'schen Umlagerung« des Oxims. In welcher der beiden möglichen Richtungen diese verlaufen sein mochte, ob also der Körper ein alkyliertes Acetamid (I.)



oder ein methyliertes Isohexensäureamid (II.) ist, konnte leider wegen Mangel an Material nicht entschieden werden.

Isobutyrolaceton.

Der strikte Nachweis, dass die Condensation des Isobutyraldehydes und Aceton zum Isobutyliidenacetone durch ein aldolartiges Zwischenproduct durchgehe, ist uns erst nach mehrfachen Versuchen geglückt.

Nach den im hiesigen Laboratorium ausgeführten Arbeiten hat sich insbesondere Pottaschelösung für im Sinne der Aldolbildung verlaufende Condensationen geeignet bewährt. Oft wurden auch günstige Resultate durch kurzes Stehenlassen über einem Stück festen Ätzkalis — wie dies von uns¹ seinerzeit angegeben worden ist — erzielt. Und neuerdings hat der

¹ L. Kohn, Monatshefte für Chemie, XVIII.

Eine von uns¹ im Cyankalium ein Condensationsmittel gefunden, das oft kräftig aldolisierend wirkt. Die gleiche Beobachtung hat auch Claisen schon früher gemacht² und jetzt ausführlicher³ mitgeteilt. Alle diese Mittel lassen aber in diesem speciellen Falle im Stich. Man kann Isobutyraldehyd und Aceton über einer gesättigten Pottaschelösung monatelang — auch unter häufigem Schütteln — stehen haben, ohne dass irgendwelche Condensation eintritt. Es ist recht auffällig, dass nicht einmal der Isobutyraldehyd, der sonst gegen Pottaschelösung so empfindlich ist, für sich reagiert, er scheint aber durch die Gegenwart des Acetons (vielleicht nur als Verdünnung) an der Aldolbildung durch Pottasche gehindert zu sein.

Während Pottaschelösung keine Einwirkung hervorruft, ist die Wirkung des festen Kalis, so vorsichtig man auch zu Werke gehen mag, eine zu weitgehende. Es entstehen, wenn Reaction eintritt, eine ganze Reihe von Condensationsproducten, in der sich neben Isobutylidenaceton sehr viel höhere Körper vorfinden, das »Aldol« aber nicht einwandfrei nachweisen lässt.

Die Einwirkung des Cyankaliums auf ein Gemenge von Isobutyraldehyd und Aceton wieder verläuft genau in der von Claisen, respective Niegemann beschriebenen Weise. Es reagiert der Isobutyraldehyd allein, und während Aceton unangegriffen bleibt, entsteht das von dem Einen von uns⁴ beschriebene »Isobutyraldolcyanhydrin«.

Die gewünschte additionelle Condensation erzielen wir endlich auf folgende Weise:

Äquimoleculare Mengen reinen Aldehyds und Acetons wurden über gesättigter Pottaschelösung einige Tage stehen gelassen. Dann wurde der gut durchgeschüttelten Mischung nach und nach 10 *cm*³ einer 10procentigen NaOH-Lösung zugesetzt. Als nach einigen Stunden Contraction der Ölschicht eintrat, wurde diese sofort von der alkalischen Flüssigkeit

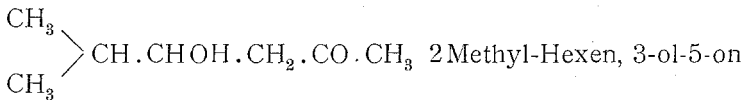
¹ L. Kohn, ebenda, XIX, 519.

² Ber., 25, 3164.

³ Annalen, Bd. 306, S. 322 f.; siehe auch Niegemann, Dissertation, Rostock, 1894.

⁴ L. Kohn, Monatshefte für Chemie, XIX, 520.

getrennt und nach sorgfältigem Waschen der Vacuumdestillation unterzogen. Es ging zunächst unveränderter Aldehyd und Aceton weg, dem folgte eine kleine Fraction, die mit Isobutylidenaceton identificirt werden konnte; endlich ging zwischen 90° bis 100° ein etwas dickliches, farbloses Öl über, während nur geringer Rückstand hinterblieb. Mehrmals fractionirt, resultirte schliesslich ein Öl von fadem, an Isobutylidenaceton erinnernden Geruch und etwas zäher Consistenz vom Siedepunkte 90° unter 16 *mm*. Diese Flüssigkeit stellt den gesuchten Körper, das



vor.

- I. 0·3354 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0·3229 g Wasser und 0·7925 g Kohlensäure.
- II. 0·0350 g Substanz erzeugten bei der Molekelgewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn im Xyloidampf eine Druckerhöhung von 264·5 *mm* Paraffinöl (Constante für Xylol 978).

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$
C	64·45%	—	64·61%
H	10·69%	—	10·77%
<i>m</i>	—	129	130

(Nach Claisen wäre der Körper als »Hydroisobutyrylaceton« zu bezeichnen. Wir halten den Ausdruck Isobutyrolaceton für glücklicher).

Seine Constitution erscheint durch folgende Versuche sichergestellt. Ziemliche Beständigkeit gegen den oxydirenden Einfluss der Luft und Nichtbildung einer gleich hohen Säure machen die Anwesenheit einer Aldehydgruppe im Molekül unwahrscheinlich. Dagegen spricht die Jodoformreaction für das Vorhandensein der Gruppe $\text{CH}_3\text{CO} \dots$

Die Carbonylgruppe lässt sich auch durch Oximierung nachweisen.

Oximierung.

10 g Isobutyrolaceton werden mit der berechneten Menge Hydroxylaminchlorhydrat und Soda in weingeistiger Lösung einige Tage stehen gelassen, dann wird das Reactionsproduct ausgeäthert und im Vacuum destillirt. Nach einer nicht geringen Fraction, die als Oxim des Isobutylidenacetons erkannt wurde, destillirt ein recht dickes, schwach gelbgefärbtes Öl von charakteristischem Oximgeruche beim Siedepunkte $126-129^\circ$ unter 16 mm Druck über.

- I. 0.2219 g Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas 18.5 cm^3 feuchten Stickstoff bei 753 mm und 22° .
- II. 0.0219 g Substanz gaben bei der Moleculargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn im Xyloldampf eine Erhöhung von 147 mm Paraffinöl (Constante 978).

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O} : \text{NOH}$
	I	II	
N.....	9.36%	—	9.65%
m.....	—	145	145

Die Bestimmungen lassen keinen Zweifel, dass der erhaltene Körper das Oxim des Isobutyrolacetons vorstellt.

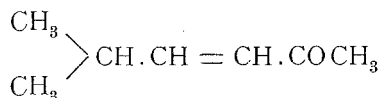
Zur Wasserabspaltung im Sinne einer Nitrilbildung ist es nicht geeignet, sehr hingegen zu der im Sinne der Bildung des Isobutylidenacetoxims.

Das Phenylhydrazon des Isobutyrolacetons konnte bisher nur als rothbraunes Öl erhalten werden.

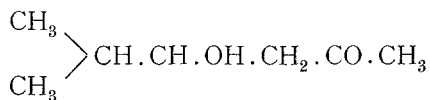
Das Isobutyrolaceton liefert sehr leicht unter Wasserabspaltung Isobutylidenaceton. Diese Wasserabspaltung muss nicht erst wie bei seinem niedrigen Homologon dem Hydracetylaceton Claisen's durch Essigsäureanhydrid hervorgerufen werden, sondern vollzieht sich leicht beim Erhitzen unter

gewöhnlichem Drucke. Nach halbstündigem Kochen unter Rückfluss ist das Aldol vollständig zersetzt und es geht bei der darauffolgenden Destillation reines Isobutyridenacetone über. Der Zerfall in die Componenten (Isobutyraldehyd und Acetone) findet hier nur in ganz nebensächlichem Maasse statt. Durch diese Reaction lässt sich das Isobutyrolacetone scharf vom Isobutyraldol, dem es sonst in Aussehen, Geruch, Siedepunkt ausserordentlich ähnlich ist, unterscheiden. Dieses Aldol zerfällt nämlich bei gleicher Behandlung glatt in Isobutyraldehyd.

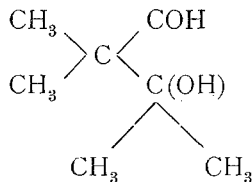
Für das ungesättigte Condensationsproduct war die Formel



a priori die wahrscheinlichste und wurde von uns stricte bewiesen. Durch die oben mitgetheilten Beobachtungen ist dann auch die Formel für das additionelle Condensationsproduct



sichergestellt. Für das Product der Addition von Isobutyraldehyd an Acetone erscheint nämlich von vornherein auch die Constitution



sehr möglich, denn das α -Wasserstoffatom des Isobutyraldehydes hat sich bei allen Condensationsreactionen noch als sehr beweglich und bei den Verkettungsprocessen mit eingreifend erwiesen.

Ein Condensationsproduct von der oben versinnbildlichten Natur aber müsste ganz andere Reactionen geben, Aldehyd-

charakter aufweisen und könnte durch Wasserabspaltung natürlich nicht Isobutylydenaceton liefern. Durch seine Reactionen erweist sich der von uns erhaltene Körper als Isobutyrolaceton und somit als wirkliches Zwischenglied in der Condensation des Isobutyraldehydes und Acetons zum Isobutylydenaceton.

Einen der obigen Constitution entsprechenden Körper haben wir bei unseren zahlreichen Condensationsoperationen nicht aufzufinden vermocht.
