

in Alkali mit hellroter Farbe in Lösung geht und aus dieser Lösung in gelben Flocken wieder ausgefällt wird, stellt er offenbar eine Säure dar, die jedoch mit der Dicarbonsäure, die als Ausgangssubstanz zur Kondensation diente, wegen seines hohen Schmelzpunktes nicht identisch sein kann. Seine Lösung in Natriumhydrosulfid ist intensiv rot gefärbt.

Über die vermutliche Konstitution dieser hochschmelzenden Säure wurde im theoretischen Teil berichtet.

## 122. Wilhelm Wislicenus und Ernst A. Bilhuber: Reduktion des Formyl-phenyl-essigsäure-methylesters zum Tropasäure-methylester.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 22. Mai 1918.)

E. Müller<sup>1)</sup> hat kürzlich die Reduktion des Formyl-phenyl-essigsäure-äthylesters mit Aluminium-amalgam zu einer »neuen Synthese der Tropasäure« benutzt. Das Verfahren ist der von H. Wislicenus und L. Kaufmann<sup>2)</sup> früher mitgeteilten Reduktion des Oxalessigesters und der des Formyl-bernsteinsäureesters<sup>3)</sup> nachgebildet. Da wir die gleiche »Synthese der Tropasäure« schon vor einigen Jahren<sup>4)</sup> durchgeführt und dabei den noch unbekanntten Methylester der Tropasäure gewonnen haben, so sei der Versuch kurz beschrieben. Da im hiesigen Laboratorium die Arbeiten über die von E. Müller auch erwähnten Naphthyl-formyl-essigester<sup>5)</sup> fortgesetzt werden, so soll auch mitgeteilt werden, daß deren Reduktion im Rahmen dieser Versuche liegt.

Verwendet wurde als Ausgangsmaterial der Formyl-phenyl-essigsäure-methylester<sup>6)</sup>, von dem 4 g in der 10-fachen Menge absolutem Äther gelöst und mit einem reichlichen Überschuß von Aluminium-amalgam (»aktiviertes Aluminium« von H. Wislicenus<sup>7)</sup>) versetzt wurden. Hierauf wurde langsam und tropfenweise unter Umrühren Wasser zugegeben, bis nach mehreren Stunden die Eisen-

<sup>1)</sup> B. 51, 252 [1918].

<sup>2)</sup> B. 28, 1325 [1895]; J. pr. [2] 54, 60 [1896].

<sup>3)</sup> W. Wislicenus, Böklen, Reuthe, A. 363, 359 [1908] (von E. Müller angeführt).

<sup>4)</sup> Ernst A. Bilhuber, Dissertat., Tübingen 1915, S. 41.

<sup>5)</sup> W. Wislicenus und Elvert, B. 49, 2820 [1916].

<sup>6)</sup> W. Wislicenus, A. 413, 206 [1916].

<sup>7)</sup> H. Wislicenus, J. pr. [2] 54, 54 [1896].

chlorid-Reaktion der ätherischen Lösung verschwunden war. Sie wurde nach einigem Stehen abfiltriert, der Rückstand mit Äther gewaschen und die vereinigten Filtrate vom Äther befreit. Es hinterließ der

Tropasäure-methylester,  $C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot COOCH_3$

als farbloses Öl in einer Ausbeute von 2.4 g = 60 % der theoretischen Menge, das im Vakuum destilliert wurde (Siedetemperatur zwischen 157° und 165° bei 18 mm). Die Hauptmenge ging bei wiederholter Destillation ohne wesentlichen Vorlauf und Rückstand unter 19 mm Druck zwischen 159° und 162° über. Im Kältegemisch erstarrte die Substanz zu feinen, farblosen Nadelchen, die bei 36.5—37.5° schmolzen.

0.1186 g Sbst.: 0.2894 g  $CO_2$ , 0.0742 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{12}O_3$ . Ber. C 66.7, H 6.7.

Gef. » 66.6, » 7.0.

Wie immer bei diesen Reaktionen, war ein Teil des Formylphenyl-essigsäure-methylesters der Reduktion entgangen und wahrscheinlich als Aluminiumverbindung im Reaktionsrückstand geblieben. Durch Versetzen mit verdünnter Schwefelsäure und Ausäthern konnte er aus diesem wieder abgeschieden werden.

Die Verseifung des Methylesters der Tropasäure haben wir in folgender Weise durchgeführt:

2 g wurden mit einer Lösung von 0.26 g Natrium in 8 ccm ganz absoluten Methylalkohols und 0.3 g Wasser einige Minuten am Rückflußkühler gekocht. Sehr rasch schied sich das Natriumsalz der inaktiven Tropasäure als farbloser, krystallinischer Niederschlag aus. Die Menge betrug 1.3 g, entsprechend 65 % der theoretischen Ausbeute. Der Rest war in Lösung geblieben.

0.1240 g Sbst.: 0.0454 g  $Na_2SO_4$ .

$C_9H_9O_3Na$ . Ber. Na 12.2. Gef. Na 11.9.

Aus dem Natriumsalz wurde die Tropasäure durch kurzes Erwärmen mit einem kleinen Überschuß verdünnter Schwefelsäure und mehrfaches Ausäthern der Flüssigkeit in einer Ausbeute von über 80 % der berechneten Menge gewonnen. Sie krystallisierte aus heißer, konzentrierter, wäßriger Lösung in Nadelchen, beim langsamen Abdunsten in Täfelchen von rhombischem Umriß. Der Schmelzpunkt lag bei 117—118°. Leicht löslich in Wasser und in Alkohol, schwer in heißem, nicht löslich in kaltem Benzol. Die wäßrige Lösung gab mit einigen Tropfen einer bis fast zur Farblosigkeit verdünnten Eisenchloridlösung eine deutliche Gelbfärbung<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Vergl. Landwehr (B. 19, 2726 [1886]), welcher diese Reaktion zum Nachweis der Hydroxylgruppe benutzte.