

162. Julius v. Braun: Zur Darstellung der Tropasäure aus Formyl-phenyl-essigester.

[Aus dem Chemischen Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule, Berlin.]
(Eingegangen am 5. Juni 1920.)

In einer im Jahre 1919 erschienenen, mir aber jetzt erst im Original zugänglich gewordenen Arbeit¹⁾ teilen A. Mc. Kenzie und J. K. Wood ihre bei der Bereitung der Tropasäure nach verschiedenen Methoden gesammelten Erfahrungen mit und heben u. a. hervor, daß der von meinem früheren Mitarbeiter E. Müller beschriebene Weg²⁾ (Reduktion des Formyl-phenyl-essigesters mit Aluminium-amalgam und Verseifung des hierbei entstehenden Tropasäure-esters) mit einer Ausbeute von nur 16—30% zur reinen Tropasäure führt.

Die HHrn. Mc. Kenzie und Wood haben bei der Reaktion zweifellos nicht die richtigen Bedingungen getroffen, vielleicht auch — was gelegentlich vorkommt — mit wenig wirksamem Aluminium-amalgam gearbeitet. Wie schon Müller kurz anführt, wird bei der Behandlung mit aktiviertem Aluminium bei Gegenwart von feuchtem Äther rund die Hälfte des Formyl-phenyl-essigesters in Tropasäure-ester verwandelt, der in Äther gelöst bleibt, und rund die Hälfte an Aluminiumhydroxyd gebunden, sodaß sie dann durch Ansäuern und Ausäthern zurückgewonnen werden kann.

Das Verfahren ist mehrfach in meinem Institut ausgeführt worden, und ich möchte als Beleg folgende Zahlen hier angeben:

18 g Formyl-phenyl-essigester gaben 8,2 g reine (mit Benzol gewaschene und aus Wasser umkristallisierte) Tropasäure (53% der Theorie) und 7,8 g Ausgangssubstanz.

30 g Formyl-phenyl-essigester lieferten 11,5 g (44%) reine Tropasäure und 16 g Ausgangssubstanz. Diese 16 g ergaben bei einer Wiederholung der Operation 7,5 g (54%) Tropasäure und 6 g unveränderten Formyl-phenyl-essigester.

Ganz ähnliche Resultate wurden auch bei anderen Darstellungen erhalten, so daß die Ausbeute kaum etwas zu wünschen übrig läßt. Wenn man bedenkt, wie ungemein einfach sich die Kondensation von Phenyl-essigester mit Ameisensäure-ester und die Aluminiumamalgam-Reduktion selbst ausführen lassen, so scheint es mir keinem Zweifel zu unterliegen, daß dieser zur Tropasäure führende Weg weit bequemer ist, als das von den HHrn. Mc. Kenzie und Wood sorgfältig ausgearbeitete und von ihnen empfohlene Verfahren, das Acetophenon zum Ausgangspunkt nimmt, die Atrolatinsäure, Atropasäure und β -Chlorhydratropasäure als Etappen benutzt und die Tropasäure mit 30% Ausbeute (bezogen auf Acetophenon) liefert.

¹⁾ Soc. 115, 828 [1919].

²⁾ B 51, 252 [1918].