

~~Drittes Heft.~~

	Seite
Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Frankfurt a. M.:	
Fleischer, Karl, Synthese von Indandionen. (Siebente Abhandlung) . . . . .	231
Fleischer, Karl, und Johann Stemmer, Über Indandionderivate des Thianthrens. (Achte Abhandlung)	265
Fleischer, Karl, und Fritz Siefert, Über die Einwirkung substituierter Malonsäurechloride auf partiell hydrierte aromatische Kohlenwasserstoffe. (Neunte Abhandlung) . . . . .	272
Fleischer, Karl, und Fritz Siefert, Über pericyclische Derivate des Acenaphthens. (Zehnte Abhandlung)	317
Mitteilung aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität Wien:	
Hérzig, J., und Marianne Schleiffer, Über Benzilsäure . . . . .	326

# JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

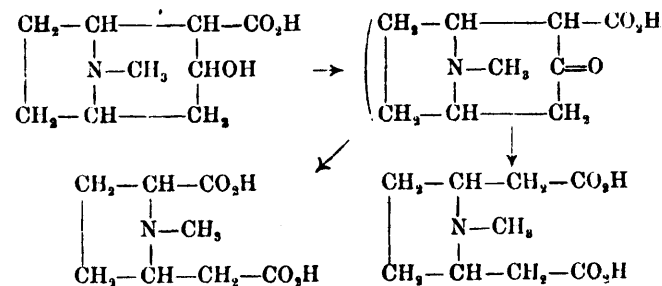
422. Band.

[Mitteilungen aus dem Chemischen Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften.]

I. Über Succinyldiessigsäureester;  
von *Richard Willstätter* und *Adolf Pfannenstiel*.  
(Eingelaufen am 9. August 1918.)<sup>1)</sup>

### Einleitung.

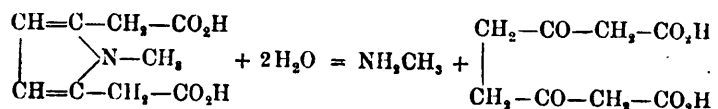
Die Darstellung der Succinyldiessigsäure nahmen wir in Angriff, weil in ihr das Kohlenstoffgerüst der basischen Abkömmlinge des Cocains in einer für die Synthese besonders geeigneten Form enthalten ist. Die Oxydation des Ekgonins zur Tropinsäure führt nämlich über ein nicht isoliertes Zwischenprodukt hinweg, die Tropinoncarbonsäure, die durch Hydrolyse N-Methylpyrrolidindiessigsäure geben würde:



<sup>1)</sup> Diese und die nachfolgende Abhandlung wurde unter dem angeführten Datum von Herrn O. Wallach für die Annalen angenommen, die Drucklegung aber mit Rücksicht auf die Patentierung der Synthese bis nach Friedensschluß verschoben.

A. 422 (1918/21) 1-14

Ihr liegt in der Pyrrolreihe eine Verbindung zugrunde, die das Methylaminderivat der Succinyldiessigsäure ist:



Die nachfolgende Untersuchung von R. Willstätter und M. Bommer wird zeigen, wie man in umgekehrter Richtung diesen Weg vom Succinyldiessigester zum Ekgonin zurücklegen kann. Die vorliegende Arbeit behandelt also den ersten Schritt einer einfachen Synthese von Cocain und Atropin.

Es hat sich entgegen den Angaben von J. Scheiber<sup>1)</sup> als unausführbar erwiesen, Bernsteinsäurechlorid mit Malonester symmetrisch zu einem Succinyldimalonsäureester zu verknüpfen, was in einer besonderen Abhandlung von Willstätter und Johanna Holtz gezeigt werden soll. Auch Bernsteinsäure und Essigsäure kann man mit den bekannten Methoden nicht symmetrisch kondensieren. Noch eine weitere Ableitung des Succinyldiessigsäureesters hat gleichfalls keine praktische Bedeutung: er leitet sich vom Acetessigester durch Verknüpfung zweier Moleküle in  $\gamma$ -Stellung ab, wie der bekannte Diacetbernsteinsäureester von J. Wislicenus und L. Rügheimer<sup>2)</sup> durch Verknüpfung zweier Acetessigester-moleküle in der  $\alpha$ -Stelle erhalten worden ist.

Die Synthese der Succinyldiessigsäure geht von der Acetondicarbonensäure aus und zwar von ihrem primären Äthylester, der durch Verseifung des Diäthylesters leicht zugänglich wird.

In seiner klassischen Arbeit über die Acetondicarbonensäure hat H. v. Pechmann<sup>3)</sup> angegeben, daß ihr Ester

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 42, 1318 (1909); 44, 2422 (1911).

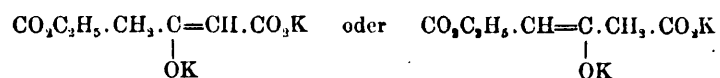
<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 7, 691, 892 (1874).

<sup>3)</sup> H. v. Pechmann, diese Annalen 261, 151 (1891). M. Dünschmann und H. v. Pechmann, diese Annalen 261, 173, besonders 176 (1891). H. v. Pechmann, Ber. d. d. chem. Ges. 24, 4095 (1891)

eine doppelt so große Kapazität für Metalle an den Tag legt wie Acetessigester. Auf diesen Befund stützte sich v. Pechmanns Annahme der symmetrischen Konstitution des Acetondicarbonensäureesters, dessen Dikaliumsalz auf Grund der Analyse und nach seinem Verhalten folgende Formel zugeschrieben wurde:



Es hat sich indessen gezeigt, daß der Acetondicarbonsäureester unter den üblichen Bedingungen nur mit einem einzigen Metalläquivalent Salze zu bilden vermag und daß er mit Alkalien unsymmetrisch reagiert. Die Bildung von Di- bis Tetraalphylderivaten bei der Einwirkung von Jodalkylen auf seine Salze ist natürlich für die Beurteilung der Konstitution belanglos, da die Salzbildung nach Ersatz des Metalls durch Alkyl weiterstreitet. Ein Dikaliumsalz des Esters existiert nicht, aber er liefert leicht eine schöne Dikaliumverbindung, die nur noch eine Estergruppe enthält, die sich also von der Acetondicarbonestersäure ableitet:

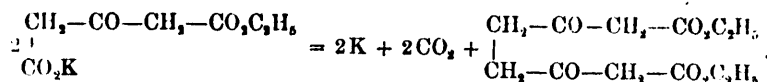


Das Salz gibt beim Ansäuern die freie Estersäure, die leicht in Kohlensäure und Acetessigester zerfällt. Diese Estersäure erhielten wir noch auf anderen Wegen, z. B. indem wir Acetondicarbonensäure mit Essigsäureanhydrid in ihr gut krystallisierendes Anhydrid überführten und Alkohol in der Kälte darauf einwirkenließen.

Die Acetondicarbonensäure eignet sich für die Anwendung der Kolbeschen Äthansynthese. Ihre Übertragung auf  $\beta$ -Ketonsäuren konnte wegen deren Zersetzlichkeit in wäßriger Lösung noch nicht ausgeführt werden. Indessen wurde beim Ester der Acetessigsäure die Vereinigung der Anionen ohne ihre Spaltung, nämlich die ohne Kohlensäureverlust erfolgende Bildung von Diacetbernsteinsäureester, von J. B. Weems<sup>1)</sup> beobachtet.

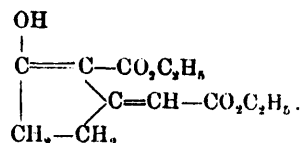
<sup>1)</sup> Am. chem. Journ. 16, 569 (1894).

Bei der Acetondicarbonestersäure gelingt es, wie Brenztraubensäure und Lävulinsäure nach H. Hofer<sup>1)</sup> unter Carboxylabspaltung zu Diketonen kondensiert werden, zwei Moleküle zum Ester der Succinyldiessigsäure ( $\beta, \beta'$ -Diketokorksäure) zu verknüpfen:

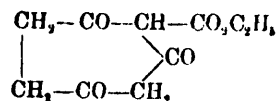


Der Succinyldiessigester und die entsprechende Säure sind schön krystallisierende, beständige Verbindungen, die wie die isomere Diacetbernsteinsäure die Reaktionen von  $\beta$ -Ketonsäuren und  $\gamma$ -Diketonen vereinigen. Die Desmotropieerscheinungen, die bei den neuen Körpern auftreten können, wurden noch nicht untersucht.

Der Succinyldiessigester neigt zu innermolekularen Kondensationen. Es genügt, ihn in verdünnter Lauge aufzulösen, um ihn in ein um ein Wassermolekül ärmeres Produkt überzuführen, in einen neuen  $\beta$ -Ketonsäureester, der gleichfalls schön krystallisiert. Das ist eine Verknüpfung, die der bimolekular erfolgenden Isodehydracetsäurekondensation des Acetessigesters entspricht, und deren Produkt, einem Cyclopentanderivat, ungefähr folgende Formel zukommt; der Ort der Doppelbindungen ist darin willkürlich angenommen:



Eine der Dehydracetsäurebildung entsprechende Kondensation, die unter Austritt von Alkohol zu einem Cycloheptanderivat:



<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 33, 650 (1900).

führen würde, ist dagegen nicht beobachtet worden. Daher nimmt die Synthese der Tropanderivate ihren Weg vom Succinyldiessigester über seine glatt entstehende Methylaminverbindung, den N-Methylpyrrol-diessigsäureester, der das Ausgangsmaterial der nachstehenden Arbeit von Willstätter und Bommer bildet.

### I. Zur Kenntnis der Acetondicarbonensäure.

#### Bemerkungen zur Darstellung der Säure und ihres Esters.

Statt entwässerter Citronensäure mit wenig  $\text{SO}_3$  enthaltender Schwefelsäure verarbeitet man nach D. S. Jordan<sup>1)</sup> die krystallisierte mit entsprechend stärkerem Oleum; zweckmäßig wird die angegebene Erhitzung während der Reaktion unterlassen oder vermindert.

1 kg gepulverte Citronensäure wird in einem emailierten Topf von 12 Liter Inhalt in 4 kg rauchende Schwefelsäure von etwa 20 Proz. Anhydridgehalt eingetragen, unter gutem Rühren und unter Kühlung, auf die namentlich anfangs sorgfältig zu achten ist. Mit Chlorcalcium-Kältemischung erreicht man in der Masse leicht  $-10^\circ$  und kann das erste Drittel der Citronensäure in 15–20 Minuten zugeben, ohne  $0^\circ$  zu überschreiten. Dann darf das Eintragen so beschleunigt werden, daß die Temperatur auf  $+10$  und gegen Ende auf  $20^\circ$  steigt. Wenn  $\frac{4}{5}$  der Säure zugesetzt sind, entsteht starker, feinblasiger Schaum. In diesem Augenblick, von dem an die Temperatur zu fallen beginnt, wird der ganze Rest der Säure zugefügt. Sobald der Schaum sinkt, erwärmt man 40–45 Minuten auf  $30^\circ$  und rührt bis zum Ende der Gasentwicklung. Nun wird die Masse wieder stark abgekühlt und mit 2,4 kg fein gemahlenem Eis versetzt, wobei die Temperatur nie über  $40^\circ$  steigen darf.

Die Ausbeute beträgt 600–660 g. Das Rohprodukt wird leicht von Schwefelsäure befreit, wenn man es bei

<sup>1)</sup> Journ. chem. soc. 75, 808, 809 Fußnote (1899).

gewöhnlicher Temperatur mit dem gleichen Gewicht Essigester einige Zeit schüttelt und nach dem Abpressen auf der Nutsche mit Essigester zwei- bis dreimal nachwäscht. Die gereinigte Säure schmilzt bei 138°, die Ausbeute vermindert sich dadurch auf 400—460 g (58—66 Proz. der Theorie).

Zu den Eigenschaften sei erwähnt, daß die Säure von Anilin katalytisch zersetzt wird; bringt man zu einer größeren Menge einen Tropfen der Base, so erfolgt unter starkem Aufbrausen quantitative Bildung von Aceton.

Zur Gewinnung der Ester darf man nicht unter zu gelinden Bedingungen esterifizieren; sonst enthält das Produkt viel Estersäure, durch deren Zersetzung bei der Destillation Acetessigester entsteht. Wir verwenden mehr Alkohol als von Pechmann (das Doppelte der rohen Acetondicarbonsäure) und sättigen ihn mit Chlorwasserstoff, um erst dann die Säure einzutragen. Nach dem Stehen über Nacht vervollständigen wir die Esterbildung durch 1—2ständiges Erwärmen auf 60°.

Aus der ätherischen Lösung des Esters entfernen wir den Alkohol mit Chlorcalciumlösung; danach ist es notwendig, ein paar Male mit Wasser zu waschen, um den Ester von Calcium zu befreien (von Enolcalcium). Sonst zersetzt er sich bei der Destillation vollständig und man erhält, wie schon E. Ormerod<sup>1)</sup> bemerkte, außer Acetessigester nur Orcintricarbonsäureester. Die Kondensation unterbleibt, wenn die Substanz schwach saure Reaktion zeigt, die sich bei dem reinen Ester auch nach dem Waschen mit Soda bald wieder einstellt.

#### Acetondicarbonsäureanhydrid, $C_5H_4O_4$ .

Aus Acetondicarbonsäure entsteht bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid die Dehydraceticarbonsäure, worüber H. v. Pechmann und F. Neger<sup>2)</sup> mitteilten

<sup>1)</sup> *Proceed. chem. soc.* 22, 205 (1906).

<sup>2)</sup> *Diese Annalen* 273, 186, 194 (1893).

„Die Darstellung der Dehydraceticarbonsäure aus reiner Acetondicarbonsäure gelingt mit Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid gleich gut. Jedoch ist es zweckmäßiger, das Anhydrid zu wählen, weil man in diesem Fall die rohe, noch wasser- und schwefelsäurehaltige Acetondicarbonsäure direkt verarbeiten kann.“

Diese Angabe ist dahin abzuändern, daß *reine* Acetondicarbonsäure mit Essigsäureanhydrid nicht Dehydraceticarbonsäure bildet, sondern ihr Anhydrid und daneben ein gemischtes Anhydrid mit Essigsäure. Bei Gegenwart von wenig Schwefelsäure hingegen entsteht glatt die Dehydraceticarbonsäure sowohl aus Acetondicarbonsäure wie aus ihrem Anhydrid.

Schwefelsäurefreie Acetondicarbonsäure (65 g) wurde mit dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid eine Stunde lang geschüttelt. Unter schwacher Erwärmung verwandelt sich die Säure in glasglänzende Prismen, die auf der Nutsche mit Benzol gewaschen werden (45 g). Das Anhydrid läßt sich aus mäßig warmem Eisessig unverändert umkrystallisieren. Es schmilzt bei 138 bis 140° unter Zersetzung und wird dabei orangegelb während die bei fast derselben Temperatur schmelzende Acetondicarbonsäure stärker schäumt und farblos bleibt.

0,4236 g gaben 0,7280  $CO_2$  und 0,1211  $H_2O$ .

	Ber. für $C_5H_4O_4$	Get.
C	46,86	46,87
H	3,15	3,20

Beim Übergießen mit konz. Salzsäure verwandelt sich das Anhydrid sofort in die Säure.

Aus den Mutterlauge des Anhydrids krystallisiert auf Zusatz von Benzol in borsäureähnlichen glänzenden Schuppen vom Schmelzp. 102° ein Nebenprodukt, zufolge der Titration ein gemischtes Anhydrid von der Formel:  $CH_3CO.O.CO.CH_2.CO.CH_2.COOH$ . Es zerfällt beim Erwärmen mit Wasser in Kohlendioxyd, Essigsäure und Aceton, beim Kochen mit Alkohol in Acetessigester, Essigester und Kohlensäure.

0,2108 g erforderten in der Kälte 33,1 ccm  $\frac{1}{10}$ -NaOH (mit Phenolphthalein) statt berechnet 33,6 ccm (für Acetondicarbonsäure + Essigsäure).

0,2537 g erforderten,  $\frac{1}{2}$  Stunde unter Rückfluß gekocht, nach dem Erkalten 13,6 ccm  $\frac{1}{10}$ -NaOH (mit Phenolphthalein) statt berechnet 13,5 ccm (nur für Essigsäure).

#### Estersalze der Acetondicarbonsäure.

Acetondicarbonsäureester löst sich in Natronlauge mit intensiv gelber Farbe. Die Lösung entfärbt sich rasch, woraus auf eine Konstitutionsänderung des Salzes zu schließen ist; auch die farblos gewordene Lösung liefert beim Ansäuern den Ester zurück.

Auf die ätherische Lösung des Methyl- und Äthylesters wirken Natrium und Kalium ungleich ein. Die Reaktion des Natriums kommt nach Verbrauch von 1 Atom Metall nicht zum Stillstand. Erst nach weiterer und langdauernder Einwirkung entsteht eine hygroskopische, gelbliche Abscheidung, die noch mehr Natrium enthält, als für 2 Atome berechnet ist. *Pulverförmiges Kalium* bildet hingegen in glatter, einfacher Reaktion nur das Enolat, einen schönen, pulverigen Niederschlag.

Z. B. gaben 0,3586 g Dimethylestersalz 0,1476  $K_2SO_4$ .

	Ber. für $C_7H_8O_5K$	Gef.
K	18,43	18,47

Das Kaliumsalz fällt auch quantitativ aus beim Schütteln von Acetondicarbonsäureester mit konz. Pottaschelösung. Beim Auflösen in absolutem Alkohol in der Kälte und Versetzen mit Äther krystallisiert es in feinen Nadelchen aus.

0,1728 g Diäthylestersalz gaben 0,0630  $K_2SO_4$ .

0,2787 g gaben bei der Äthoxylbestimmung nach Zeisel 0,5306 g AgJ.

	Ber. für $C_9H_{12}O_5K$	Gef.
K	16,28	16,36
$OC_2H_5$	37,5	36,5

Die Enolkaliumverbindung entsteht ferner glatt, ohne Gefahr der Spaltung, bei Einwirkung von hochprozentiger

wäßriger Kalilauge auf den Ester. Es ist überraschend, wie beständig Acetondicarbonester und Acetessigester gegen konz. Kalilauge sind, wenn Temperatursteigerung vermieden wird. Bei etwas erhöhter Temperatur wird eine Estergruppe des Acetondicarbonsäureesters verseift und für die Bildung des Trikaliumsalzes der Acetondicarbonsäure scheint etwa  $50^\circ$  am günstigsten zu sein.

*Darstellung des Dikaliumsalzes der Acetondicarbonsäure.* 900 g 50prozentige Kalilauge werden auf  $-7^\circ$  abgekühlt und unter starkem Rühren rasch mit 160 g Acetondicarbonsäureester versetzt. Die Temperatur steigt auf ungefähr  $15^\circ$ . Man nimmt das Gefäß aus der Kältemischung und beobachtet, wie der intensiv gelb gewordene Ester sich beim Rühren in einen dichten Krystallbrei des Enolkaliumsalzes verwandelt. Die Masse wird aber, indem die Temperatur auf  $25^\circ$  steigt, bald wieder flüssig, das Salz geht in Lösung. Dann beginnt die Krystallisation der Dikaliumverbindung, die schöne, schneeweiße, rhombenförmige Blättchen bildet. Die Abscheidung wird durch Abkühlen und Zusatz von 350 g Alkohol und 100 g Äther vervollständigt.

Für die Darstellung ist es noch vorteilhafter, schon anfangs zur Kalilauge  $\frac{1}{2}$  Liter Alkohol hinzuzufügen; in diesem Falle kühlt man nur auf  $-5^\circ$  und unterstützt das Ansteigen der Temperatur auf  $25^\circ$  nach dem Zugeben des Esters durch Einstellen in lauwarmes Wasser. Unter solchen Bedingungen krystallisiert das Monokaliumsalz gar nicht aus. Die Abscheidung der Dikaliumverbindung wird dann mit 100 ccm Äther vervollständigt.

Das Dikaliumsalz läßt sich gut absaugen; es wird auf der Nutsche mit abgekühltem Alkohol und schließlich mit Äther nachgewaschen.

Die Ausbeute betrug 180 g, d. i. über 90 Proz. der Theorie.

Das Salz der Estersäure läßt sich wie das des Diäthylesters aus mäßig warmem Alkohol oder aus kaltem

Alkohol durch Zusatz von Äther umkrystallisieren. In trockenem Zustand ist es beständig und verhält sich an der Luft und gegen Kohlensäure nicht anders als das Monokaliumsalz des Esters, während dem vermeintlichen Dikaliumsalz des Esters wesentlich abweichende Eigenschaften zugeschrieben wurden.<sup>1)</sup>

Für die Analyse dienten Rohprodukte aus verschiedenen Darstellungen. Zur Kontrolle der Estergruppen eignet sich in solchen Fällen die Alphybestimmung nach Zeisel

I. 0,8468 g	gaben	0,5845	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .
II. 0,3871 g	„	0,2644	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .
III. 0,2528 g	„	0,1724	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .
IV. 0,4234 g	„	0,3849	AgJ (nach Zeisel).

	Ber. für	Gef.			
	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub> K <sub>2</sub>	I	II	III	IV
K	31,25	30,97	30,65	30,60	—
OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	18,0	—	—	—	17,4

Die neutrale Lösung der Dikaliumverbindung gibt mit Eisenchlorid rote Farbreaktion.

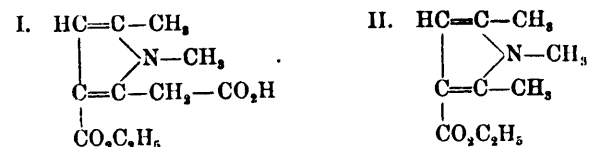
Beim Ansäuern bleibt die Lösung des Salzes zum Unterschied vom Salze des Diäthylesters vollkommen klar, beim Erwärmen der angesäuerten Lösung erfolgt lebhaft Kohlensäureentwicklung und Abscheidung von Acetessigester. Bei der Titration wird mit *einem* Äquivalent Säure neutrale Reaktion erreicht; erhitzt man dann die Lösung, so erfordert sie infolge des Zerfalls hauptsächlich in Aceton und Kaliumcarbonat zur Neutralisation annähernd ein weiteres Äquivalent Säure.

Die Konstitution der Dikaliumverbindung wird auch durch eine Pyrrolsynthese nach der Methode von L. Knorr<sup>2)</sup> bewiesen. Aus einer eingehenden Untersuchung sei angeführt, daß sie sich unter Bedingungen, die Verseifung ausschließen, mit  $\beta$ -Methylaminopropylaldehyd zu einer Estersäure von der Formel I (Schmelzp. 134—135°) kon-

<sup>1)</sup> M. Dünschmann und H. v. Pechmann, diese Annalen 261, 176 (1891). H. v. Pechmann, Ber. d. d. chem. Ges. 24, 4095 (1891).

<sup>2)</sup> Diese Annalen 236, 296 (1886). L. Knorr und H. Lange, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2998 (1902).

densiert, die beim Erhitzen unter Verlust von Kohlensäure in den von G. Korschun<sup>1)</sup> beschriebenen 1,2,5-Trimethylpyrrol-3-carbonsäureester (Schmelzp. 48—49°) von der Formel II übergeht.



#### Acetondicarbonäthylestersäure, C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>.

Die Estersäure entsteht bei vorsichtiger Esterifizierung der Acetondicarbonsäure und bei der gelinden Verseifung ihres Esters. Am leichtesten und quantitativ erhielten wir sie aus dem Anhydrid beim Übergießen mit absolutem Alkohol. Es löst sich unter schwacher Erwärmung; durch Verdampfen im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur wird die Estersäure als farbloses, dickflüssiges Öl gewonnen, das mit Wasser mischbar, in Äther leicht löslich ist.

0,3252 g gaben 0,5794 CO<sub>2</sub> und 0,1727 H<sub>2</sub>O.

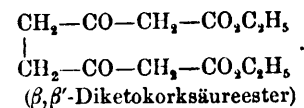
	Ber. für C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub>	Gef.
C	48,25	48,59
H	5,79	5,94

0,1641 g erforderten zur Neutralisation 9,2 ccm  $\frac{1}{10}$ -NaOH statt berechnet 9,4 ccm.

Die Estersäure zersetzt sich bei längerem Stehen, rasch beim Erwärmen in Acetessigester und Kohlendioxyd.

#### II. Synthese der Succinyldiessigsäure.

##### Succinyldiessigsäurediäthylester,



Die Elektrolyse der Acetondicarbonestersäure wird wie bei den alten Vorbildern mit konz. Lösungen des

<sup>1)</sup> Zentralbl. 1903, II, 1281.

Kaliumsalzes ausgeführt. Wir verwenden das leicht zugängliche Dikaliumsalz und neutralisieren das Enolkalium mit der äquivalenten Säuremenge, am besten mit Oxalsäure.

160 ccm 1,2n-Oxalsäurelösung werden in einem Becherglase von 8 cm lichter Weite und 12 cm Höhe mit einer Kältemischung auf 0° abgekühlt. Dann trägt man 48 g Dikaliumsalz der Estersäure ein; dies kann auf einmal geschehen, da kaum eine Steigerung der Temperatur stattfindet. Ein gutes Präparat gibt ohne Kohlensäureentwicklung eine farblose Lösung, die schwach oxalsauer ist.

Als Anode diene ein 28 cm langer, 0,5 mm starker Platindraht, den wir, um die nötige Stromdichte zu erreichen, doppelt nahmen und als offene Schlinge an die Wand des Becherglases legten. Die Kathode bestand in einem Platindrahtnetz, das in einer Tonzelle bis zu ihrem oberen Rande in  $\frac{1}{3}$ -gesättigte Pottaschelösung tauchte. Wir führten die Elektrolyse mit 3—4 Amp. bei 12—14 Volt Spannung in 1—1 $\frac{1}{2}$  Stunden aus und hielten die Temperatur bei -5 bis +5°.

Bald nach Beginn der Elektrolyse schieden sich feine Öltröpfchen von Succinyldiessigester aus, dann erstarrte das Öl und am Ende war die Flüssigkeit von einem farblosen, leichtflockigen Brei erfüllt. Das Reaktionsprodukt wurde abgesaugt und mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen.

Die Ausbeute betrug meistens 3 g (d. i. 12,1 Proz. der Theorie), mitunter stieg sie bis auf 5 g. Die Methyl-estersäure gab bei der Elektrolyse schlechtere Ausbeuten.

Der Succinyldiessigester, der in den meisten organischen Solvenzien leicht, auch in warmem Petroläther reichlich löslich ist, läßt sich aus kalter benzolischer Lösung durch Vermischen mit Petroläther und Abkühlen umkrystallisieren oder bequemer aus Alkohol, worin er sich in der Kälte ziemlich schwer löst. Er krystallisiert

daraus bei langsamer Abscheidung in 3—4 cm langen farblosen Prismen, die bei 46—47° schmelzen. Mit Eisenchlorid gibt er Rotfärbung.

0,2004 g gaben 0,4069 CO<sub>2</sub> und 0,1287 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>6</sub>	Gef.
C	55,78	55,38
H	7,03	7,19

Der Succinyldiessigester kondensiert sich innermolekular auf mehrere Arten beim Behandeln mit Natrium und Natriumäthylat und auch schon in kalter, wäßrig-alkalischer Lösung. Hierbei reagiert eine Keto- (bzw. Enol-)gruppe mit einem Methylen, während die CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Gruppen unversehrt bleiben. In diesem Falle entsteht ein Kondensationsprodukt, das wahrscheinlich einen Kohlenstoffünfring enthält. Die Succinyldiessigsäure erleidet die nämliche Kondensation in alkalischer Lösung.

Succinyldiessigester löst sich leicht in 10prozentiger Natronlauge. Die farblose Flüssigkeit scheidet nach einigen Minuten reichlich in farblosen, kleinen Prismen das Natriumsalz eines um 1 Mol Wasser ärmeren Esters aus.

0,2197 g (exsiccatorgetrocknet) gaben 0,0593 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

	Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>6</sub> Na	Gef.
Na	8,81	8,75

Das Natriumsalz ist in Wasser mäßig löslich, in Natronlauge und in Alkohol sehr schwer. Beim Ansäuern liefert es farblose Nadelchen des freien Enols, das in Wasser ziemlich leicht löslich ist und von Ammonsulfat ausgesalzen wird. Es ist in Äther und in warmem Petroläther leicht löslich und krystallisiert aus letzterem in glasglänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 59,5—60°.

0,21835 g gaben 0,4793 CO<sub>2</sub> und 0,1329 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>6</sub>	Gef.
C	59,97	59,86
H	6,72	6,81

14 Willstätter und Pfannenstiel, Succinyldiessigsäureester.

Diese cyclische Verbindung zeigt auch die Reaktionen eines  $\beta$ -Ketonsäureesters, charakteristisch ist ihre schön blaue Reaktion mit Eisenchlorid.

Succinyldiessigsäure,  $C_8H_{10}O_6$ .

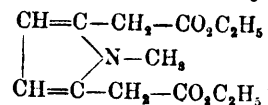
Die Verseifung des Esters gelingt leicht mit konz. Salzsäure. Man löst den Ester in 5 Teilen konz. Salzsäure und läßt einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Wird dann die Säure im Exsiccator über Ätznatron verdunstet, so bleibt die Succinyldiessigsäure in krystallisiertem Zustand zurück. Durch Auflösen in kaltem Aceton und vorsichtigen Zusatz von Benzol wird sie umkrystallisiert und in farblosen, kurzen Prismen vom Schmelzp.  $117^\circ$  erhalten. Beim Schmelzen entweicht Kohlensäure und es hinterbleibt ein Öl, nach Geruch und Reaktionen Acetylaceton. Die Zersetzung unter Abspaltung von Kohlensäure wird wie bei Acetondicarbonsäure durch Anilin katalytisch bewirkt.

Die Succinyldiessigsäure ist in Wasser, Alkohol, Aceton und Eisessig sehr leicht löslich, dagegen sehr schwer in Äther und fast unlöslich in Benzol und Petroläther. Sie gibt mit Eisenchlorid sofort rote Farbreaktion.

0,1342 g gaben 0,2370  $CO_2$  und 0,0621  $H_2O$ .

	Ber. für $C_8H_{10}O_6$	Gef.
C	47,51	48,16
H	4,99	5,18

N-Methylpyrroldiessigsäureäthylester(-2, 5),



Succinyldiessigester reagiert leicht und glatt mit Aminen. Bei gelindem Erwärmen mit einem Überschuß von konzentriertem wäßrigem Methylaminacetat löst sich der Ester und liefert sein Pyrrolderivat in quantitativer Ausbeute. Wenn eine Probe keine Eisenchloridreaktion mehr gibt, saugt man den entstandenen farblosen Kry-

Willstätter und Bommer, Eine vollständige Synthese usw. 15

stallbrei ab und reinigt das Produkt, das die typischen Pyrrolreaktionen zeigt, durch Umkrystallisieren aus Alkohol.

0,1402 g gaben 0,3165  $CO_2$  und 0,0974  $H_2O$ .

	Ber. für $C_{13}H_{19}O_4N$	Gef.
C	61,62	61,57
H	7,56	7,77

Der Methylpyrroldiessigester krystallisiert aus warmem Alkohol in schönen langen, mitunter domatisch begrenzten Prismen vom Schmelzp.  $163-164^\circ$ . Er ist in Wasser unlöslich, in den üblichen organischen Solvenzien warm leicht, kalt schwer löslich.

II. Eine vollständige Synthese von r-Ekgonin und von Tropinon;

von Richard Willstätter und Max Bommer.

Theoretischer Teil.

Eine vollständige Synthese des Tropins ist in den Jahren 1901 und 1902 veröffentlicht worden, deren Bedeutung nur die einer Konstitutionsbestätigung und deren Methode im wesentlichen eine Umkehrung des Abbaus zu den Cycloheptanderivaten war. Tropin war dann das Ausgangsmaterial einer Cocainsynthese. Durch Einwirkung von Kohlensäure auf das Natriumsalz des Tropinons entstehen nach R. Willstätter und A. Bode<sup>1)</sup> nebeneinander seine O- und C-Carbonsäure, die durch Reduktion mit Natriumamalgam:

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 34, 1457 (1901) und diese Annalen 326, 42 (1902).