

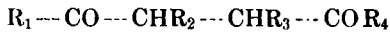
8. Ludwig Knorr: Ammoniak als Reagens auf Doppelketone der Stellung 1.4.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 14. Januar.)

Wie ich in früheren Mittheilungen¹⁾ gezeigt habe, vereinigt sich der Diacetbernsteinsäureester glatt mit Ammoniak und primären Aminbasen zu Pyrrolderivaten.

In ähnlicher Weise reagirt das Ammoniak nach Paal²⁾ und Lederer und Paal³⁾ mit Acetophenonaceton, Acetonylaceton und Acetophenonacetessigester, so dass diese Reaction allgemein für die Doppelketone der Stellung 1.4 von der Formel



giltig zu sein scheint.

Die gebildeten Pyrrolabkönnlinge zeigen alle eine charakteristische Reaction. Sie färben beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren einen Fichtenspahn intensiv roth. Mit Hülfe dieser Reaction⁴⁾ gelingt es leicht, die geringsten Spuren eines Pyrrolderivates nachzuweisen, ohne dass es nöthig wäre, die Substanz vorher zu isoliren.

Bei der großen Leichtigkeit nun, mit der die Doppelketone der Stellung 1.4 unter dem Einfluss des Ammoniaks in Körper der Pyrrolreihe übergehen, scheint mir die Fichtenspahnreaction sehr geeignet zum Nachweis dieser Ketone und zur Unterscheidung derselben von Doppelketonen mit anderer Stellung der Ketongruppen.

Der Nachweis ist mit geringen Substanzmengen und in wenigen Minuten leicht auszuführen.

Es empfiehlt sich dabei folgendes Verfahren:

Man löst eine kleine Probe der zu prüfenden Substanz in Eisessig, fügt eine Lösung von Ammoniak in überschüssiger Essigsäure zu und kocht das Gemisch etwa eine halbe Minute lang, fügt dann verdünnte Schwefelsäure zu und kocht nochmals auf, während man einen Fichtenspahn in die Lösung einführt.

Eine intensive Röthung des Spahns zeigt die Anwesenheit eines Doppelketons von der Stellung 1.4 in der untersuchten Substanz an.

Es gelingt auf diese Weise leicht noch 1 mg Diacetbernsteinsäureester in einer Verdünnung von 1:5000 nachzuweisen.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2869; XVIII, 300, 1558.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 367, 2251.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 2591.

⁴⁾ In dem Einwirkungsproduct von essigsauerm Ammoniak auf Lävulinsäure resp. Lävulinsäureester kann mittelst dieser Reaction leicht die Anwesenheit eines Pyrrolderivates, vermuthlich eines Oxymethylpyrrols nachgewiesen werden.

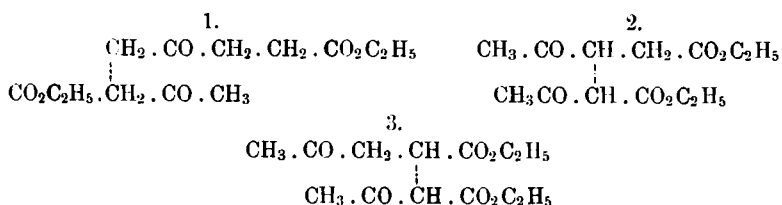
In welcher Weise diese Reaction zur Lösung von Stellungsfragen dienen kann, möge folgendes Beispiel zeigen:

Die Stellung des Bromatoms im Bromlävulinsäureester ist noch unbestimmt. Es sind für diese Verbindung drei Formeln möglich:

1. $\text{CH}_2\text{Br} \cdots \text{CO} \cdots \text{CH}_2 \cdots \text{CH}_2 \cdots \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$
2. $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdots \text{CH}_2 \cdots \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$
3. $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$,

von denen die erste wenig Wahrscheinlichkeit besitzt, wenn man das Verhalten des Acetessigesters gegen Halogene berücksichtigt.

Durch Einwirkung von Natracetessigester auf den Bromlävulinsäureester gelingt es leicht ein Doppelketon zu gewinnen, welches dementsprechend eine der drei Constitutionsformeln



besitzen muss.

In Formel 1 und 2 befinden sich die beiden Ketongruppen in der Stellung 1.4, in Formel 3 in der Stellung 1.5¹⁾.

Die oben beschriebene Reaction zeigte sofort, dass ein Doppelketon der Stellung 1.4 vorliegt, indem dasselbe mit Ammoniak zu einem Pyrrolderivat zusammentritt.

Für das Condensationsproduct von Bromlävulinsäureester und Natracetessigester bleibt somit nur die Wahl zwischen den Formeln 1 und 2, zwischen denen ein bestimmter Entscheid nicht getroffen werden kann. Indess verdient die zweite Formel aus dem oben erwähnten Grunde entschieden den Vorzug, so dass ich die Substanz im Folgenden, freilich mit allem Vorbehalt, als α - β -Diacetglutarsäureester und den Bromlävulinsäureester als β -Bromlävulinsäureester bezeichnen will.

α - β -Diacetglutarsäureester.

β -Bromlävulinsäureester²⁾ wurde mit der äquivalenten Menge Natracetessigester in alkoholischer Lösung bis zum Verschwinden der

¹⁾ Ähnliche Doppelketone der Stellung 1.5 hat kürzlich Hantzsch erhalten (diese Berichte XVIII, 2583). Nach seinen Versuchen reagiren dieselben merkwürdiger Weise überhaupt nicht mit Ammoniak.

²⁾ Der Direction der »Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning« sage ich auch an dieser Stelle besten Dank für die Liberalität, mit welcher sie mir ein schönes Präparat Lävulinsäureester zur Verfügung stellte.

alkalischen Reaction gekocht. Beim Eingiessen der Reactionsflüssigkeit in Wasser schied sich der Diacetglutarsäureester als schweres, rothes Oel ab, das in ätherischer Lösung mit Wasser mehrmals gewaschen wurde.

Nach dem Verdunsten des Aethers und Trocknen über Schwefelsäure stellte der Ester einen rothen Syrup dar, der noch geringen Bromgehalt zeigte und bei einem Druck von etwa 140 mm zwischen 240—250° destillirte.

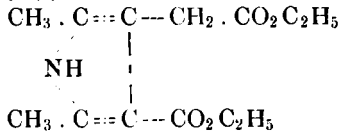
Da der Ester bei der Destillation Veränderung erleidet, indem er dann nicht mehr mit Ammoniak reagirt, so musste ich auf eine Reinigung desselben verzichten, und wurde derselbe in rohem Zustand mit Ammoniak auf das Pyrrolderivat weiter verarbeitet.

Der rohe Ester gab bei der Analyse die Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{20}O_6$
C	55.8	57.4 pCt.
H	7.1	7.4 »

Ein Tropfen des Esters zeigt nach dem Aufkochen mit essigsaurem Ammoniak in essigsaurer Lösung die oben beschriebene Pyrrolreaction in ausgezeichneter Weise.

Dimethylpyrrol-carbon-essigsäureester,



Der Diacetglutarsäureester wurde in starker Essigsäure gelöst und mit überschüssigem, essigsaurem Ammoniak einige Minuten gekocht. Nach dem Erkalten schied sich der Dimethylpyrrolcarbon-essigsäureester anfangs als Oel ab, das bald zu Krystallflocken erstarrte. Dieselben wurden auf dem Filter gesammelt und mehrmals aus Aether umkrystallisirt.

Man erhält den Ester so in Form glänzender Blättchen, die bei 109—110° schmelzen und die Zusammensetzung $C_{13}H_{19}NO_4$ besitzen.

	Gefunden	Berechnet
C	61.7	61.7 pCt.
H	7.5	7.5 »

Der Ester ist unlöslich in Wasser, Alkali und verdünnten Säuren, er löst sich leicht in Alkohol, Chloroform, Benzol und Aether. Die Löslichkeit in Aether nimmt mit dem Grade der Reinheit des Esters ab.

Dimethylpyrrolcarbonessigsäure.

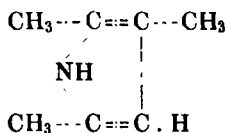
Beim längeren Kochen mit wässriger Natronlauge geht der Dimethylpyrrolcarbonessigsäureester in Lösung, indem er durch Ver-

seifung in die Dimethylpyrrolcarbonessigsäure verwandelt wird. Die alkalische Lösung lässt beim Ansäuern diese Säure in Form feiner Prismen fallen, die rasch filtrirt wurden, da sie sich bei Gegenwart von Mineralsäuren bald violett färben.

Die mit Wasser ausgewaschene Säure erwies sich nach dem Trocknen auf porösem Thon sofort rein.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{11}NO_4$
N	7.2	7.1 pCt.

Die Säure schmilzt bei 196° unter stürmischer Kohlensäureabgabe und Hinterlassung eines rothen Oeles, das in seinen Eigenschaften den Pyrrolhomologen sehr ähnlich ist und wahrscheinlich das Trimethylpyrrol der Formel:



darstellt.

Die Zersetzung der Säure verläuft indess keineswegs glatt, so dass ich von einer Reinigung und Analyse des Oeles absehen musste.

Ester, Säure und Pyrrol zeigen die Fichtenspahnreaction in ausgezeichneter Weise.

Meinem Assistenten Hrn. Dr. Weyl sage ich für seine eifrige und werthvolle Unterstützung meinen besten Dank.

9. Ferd. Tiemann: Ueber Glucosamin.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. I. No. DCXX: vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.]

Das salzsaure Glucosamin, $C_6H_{13}NO_5$, HCl, geht, wie ich vor einiger Zeit dargethan habe¹⁾, bei der Oxydation mit Salpetersäure in Isozuckersäure, $C_6H_{10}O_8$, eine zweibasische, mit der Zuckersäure und Schleimsäure isomere Säure, über, welche sich bei der trockenen Destillation in Wasser und Brenzschleimsäure spaltet. Aus diesen Versuchen erhellt, dass das Glucosamin thatsächlich der Ammoniakabkömmling eines nach der Formel $C_6H_{12}O_6$ zusammengesetzten Kohlenhydrats ist. Mit dieser Auffassung steht auch das Ergebniss des folgenden Versuchs im Einklang.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 241.