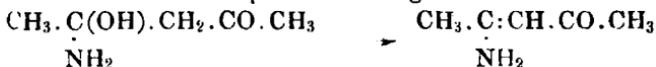


634. Ludwig Knorr und Paul Rabe: Ueber das Auftreten von Zwischenproducten bei der Synthese von Pyrrolen aus 1.4-Diketonen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]
(Eingegangen am 31. December.)

Die 1.4-Diketone liefern bekanntlich mit Ammoniak und primären Aminbasen äusserst leicht und glatt Pyrrolderivate¹⁾. Diese Pyrrolbildung erfolgt ebenso leicht in essigsaurer wie in wässriger oder ätherischer Lösung.

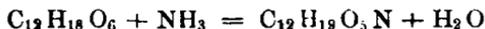
Bei der Einwirkung von Ammoniak auf 1.3-Diketone kann dagegen eine Ringschliessung nicht erzielt werden. Das Acetylaceton giebt z. B. nach den Angaben von Combes²⁾ mit ätherischem Ammoniak ein Additionsproduct, das spielend leicht unter Verlust eines Moleküls Wasser in Aminopentenon übergeht.



Beide Verbindungen werden ausserordentlich leicht, z. B. schon beim Erwärmen mit Wasser, in Acetylaceton und Ammoniak gespalten.

Sehr merkwürdig ist das Verhalten der 1.5-Diketone gegen Ammoniak. Während Methylenebisacetessigester und Methylenebisacetylaceton nach den Untersuchungen von Knoevenagel³⁾ und von Scholtz⁴⁾ spielend in Dihydropyridinderivate übergeführt werden, konnte Hantzsch⁵⁾ diese Reaction mit dem Benzylidenbisacetessigester nicht erzwingen. Ebensovienig liefert nach den Erfahrungen Rabe's⁶⁾ der Aethylidenbisacetessigester mit Ammoniak ein Pyridinderivat. Diese 1.5-Diketone verhalten sich dem Acetylaceton analog, indem sie mit Ammoniak Aminoketone geben.

Es schien uns interessant zu untersuchen, ob bei der Bildung von Pyrrolderivaten aus 1.4-Diketonen sich Aminoketone als Zwischenproducte nachweisen lassen. In der That konnten wir durch Einwirkung von Ammoniak auf die ätherische Lösung des Diacetbernsteinsäureesters in der Kälte ein solches Zwischenproduct nach der Gleichung



gewinnen. Dasselbe geht allmählich von selbst, rascher beim Erwärmen oder Auflösen in heissem Alkohol oder Eisessig unter Verlust eines

¹⁾ L. Knorr, diese Berichte 17, 2864; 18, 300, 1558; 19, 46. Paal, diese Berichte 18, 368, 2254.

²⁾ Diese Berichte 21, Ref. 82; 26, Ref. 290.

³⁾ Ann. d. Chem. 281, 95.

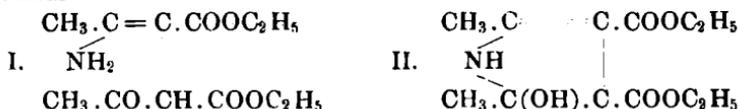
⁴⁾ Diese Berichte 30, 2296.

⁵⁾ Diese Berichte 18, 2585.

⁶⁾ Siehe die beiden folgenden Abhandlungen.

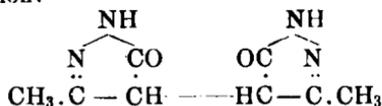
zweiten Moleküls Wasser in den 2.5-Dimethylpyrrol-3.4-dicarbonssäure-ester über.

Es kommen für das Zwischenproduct $C_{12}H_{19}O_5N$ die beiden Formeln



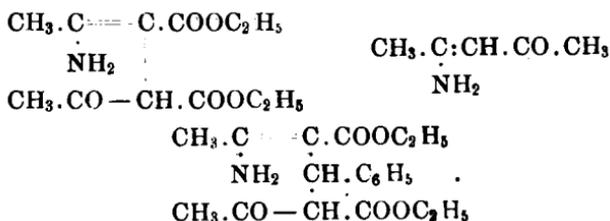
in Betracht. Beide Auffassungen erklären gleich gut den leichten Uebergang der Verbindung in den Dimethylpyrroldicarbonssäureester.

Die nähere Untersuchung hat nun ergeben, dass die erste Auffassung richtig ist. Die Substanz wird durch kalte Natronlauge unter Ammoniakabspaltung zerlegt und reagirt mit Hydrazinhydrat, ebenso wie der Diacetbernsteinsäureester selbst¹⁾, unter Bildung von Bis-3-methylpyrazolon:



Daraus geht hervor, dass der Fünfring in dem Zwischenproducte noch nicht vorhanden ist.

Das Zwischenproduct entspricht demnach vollkommen den aus Acetylaceton sowie aus Benzylidenbisacetessigester²⁾ u. s. w. gewonnenen Ammoniakderivaten



Jenes Zwischenproduct bei der Synthese des Dimethylpyrroldicarbonssäureesters kann als *Aminohexenon-dicarbonssäureäthylester* bezeichnet werden.

Experimentelles.

2-Aminohexen-(2)-on(5)-dicarbonssäureäthylester (3.4).

In eine Emulsion von β -Diacetbernsteinsäureester in der zehnfachen Menge absoluten Aethers wurde unter Abkühlung auf 0° trocknes Ammoniakgas eingeleitet. Der Ester ging zunächst in Lösung; dann schied sich der Aminohexenondicarbonssäureester in derben, gut ausgebildeten Krystallen ab.

¹⁾ Eidam, Inaug.-Dissert. Jena 1893. — Curtius, Journ. für prakt. Chem. [2] 50, 519.

²⁾ Man vergleiche die beiden folgenden Abhandlungen.

0.2124 g lufttrockner Sbst.: 0.4364 g CO₂, 0.1391 g H₂O. — 0.2388 g Sbst.: 10.8 ccm N (8°, 750 mm).

C₁₂H₁₉O₅N. Ber. C 56.03, H 7.39, N 5.45.

Gef. » 56.04, » 7.28, » 5.39.

Die Verbindung verliert im Verlauf von 14–20 Tagen beim Liegen an der Luft oder im Vacuum über Schwefelsäure, rascher beim Erwärmen 1 Mol. Wasser unter Verwandlung in den *2.5-Dimethylpyrrol-3.4-dicarbonsäureester*. Sie zeigt deshalb unscharf den Schmelzpunkt dieses Esters.

Wasserverlust beim Liegen an der Luft. 0.2660 g Sbst.: 0.0179 g H₂O.

C₁₂H₁₉O₅N. Ber. H₂O 7.00. Gef. H₂O 6.73.

Ebenso geht der Aminohexenondicarbonsäureester beim Auflösen in heissem Eisessig oder heissem Alkohol oder in verdünnten Mineralsäuren in das Pyrrolderivat über.

Beim Uebergiessen mit starker Natronlauge zerfällt er, wie oben schon erwähnt, unter Abgabe von Ammoniak.

Erwärmen mit Hydrazinhydrat führt ihn in *Bis-3-methylpyrazolon* über.

0.1235 g Sbst.: 31.5 ccm N (18°, 747 mm).

C₈H₁₀O₂N₄. Ber. N 28.87. Gef. N 28.95.

Es ist vielleicht nicht überflüssig zu erwähnen, dass der Dimethylpyrroldicarbonsäureester weder mit Natronlauge Ammoniak abspaltet, noch mit Hydrazinhydrat in Bismethylpyrazolon übergeführt werden kann.

635. Paul Rabe: Ueber isomere Ammoniakderivate des Benzylidenbisacetessigesters.

(Benzyliden-acetessigester- β -aminocrotonsäureester oder Phenyl-Aminoheptenondicarbonsäureester.)

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 31. December.)

Aus Gründen, welche später an anderer Stelle erörtert werden sollen, habe ich das Studium der Einwirkung von Ammoniak auf die drei stereoisomeren Benzylidenbisacetessigester¹⁾ in Angriff genommen. Von einem dieser isomeren Ester, dem β_1 -Ester vom Schmp. 150°, hat schon Hantzsch²⁾ im Jahre 1885 festgestellt, dass er »unter

¹⁾ Rabe, Ann. d. Chem. 313, 129.

²⁾ Diese Berichte 18, 2585.