

542. L. Knorr und H. Hörlein: Die Ammoniakreaction von Hantzsch in ihrer Anwendung auf die Enolformen des Diacetbernsteinsäureesters.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 10. August 1904.)

Hantzsch und Dollfus¹⁾ haben bekanntlich die Fällbarkeit von Ammoniumsalzen der Enolformen in ätherischer Lösung («Ammoniakreaction») als Mittel zur Unterscheidung von Ketonen und Enolen empfohlen. Sie schreiben z. B. diese Berichte 35, 232 und 233 [1902]:

«Man hat die Ammoniakreaction zur Constitutionsbestimmung von Keton-Enol-Isomeren meist in ätherischer Lösung anzustellen und kann dann folgendermaassen schliessen:

Wenn in ätherischer Lösung ein Ammonsalz gefällt wird, so gehört dasselbe der Enotreihe zu; falls beide isomeren Wasserstoffverbindungen existiren, so lässt sich das Enol durch seine Fällbarkeit als Ammonsalz aus ätherischer Lösung vom indifferenten, also nicht fällbaren oder isomerisirbaren Keton unterscheiden und in einigen Fällen sogar quantitativ trennen.»

Sie haben die Reaction auch auf Ketonsäureester ausgedehnt.

«Acetessigester und Benzoylessigester²⁾ verhalten sich», nach ihren Ausführungen, »wie Ketone; doch erfordern die Versuche reinen Ester, da die käuflichen Präparate stets von sauren Verunreinigungen begleitet werden, die mit Ammoniak reagiren und deshalb anfangs zu Irrthümern führten.»

Auch die unter dem Einflusse von Natronlauge aus β -Diacetbernsteinsäureester entstehende Enolform wurde, und zwar mit positivem Erfolge, der Ammoniakreaction unterworfen.

Hantzsch und Dollfus schreiben hierüber³⁾:

»Die Enolformen des Diacetbernsteinsäureesters sind bekanntlich sehr unbeständig und verwandeln sich langsam von selbst wieder in das Diketon. Genau so verhalten sie sich gegen Ammoniak: Beim Einleiten des Gases in die frisch bereitete Aether- oder Benzol-Lösung des aus dem Natriumsalze hergestellten Enols entsteht eine kräftige Fällung des Ammonsalzes, die aber rasch verschwindet, auch wenn man länger Ammoniak einleitet. Ebenso ist die Ammoniakreaction in der einige Zeit gestandenen Lösung des Enols verschwinden, in beiden Fällen natürlich, weil das Enol, selbst wenn es als Ammonsalz vorhanden ist, zuerst partiell in freies Enol übergeht und sich alsdann sehr rasch zu indifferenten Keton isomerisirt. In der Benzollösung tritt die Ammonsalzfällung nur unmittelbar nach ihrer Herstellung spurenweise auf, ganz entsprechend der von Knorr nachgewiesenen sehr raschen Ketisirung in Benzollösung.

Wie man sieht, lässt sich die Umwandlung von Enolen in Ketone auch mit der Ammoniakreaction sehr gut verfolgen. Da Letztere eine sehr einfache

¹⁾ Diese Berichte 35, 226, 232, 242, 248 und 263 [1902].

²⁾ Diese Berichte 35, 242 [1902]. ³⁾ Diese Berichte 35, 243 [1902].

Reaction ist und die directe Salzbildung der Enolform sichtbar macht, dürfte sie der Eisenreaction in manchen Fällen vorzuziehen sein.

Diese Angaben über das Verhalten der Enolformen des Diacetbernsteinsäureesters beruhen auf einem Irrthume. Wir haben gelegentlich einer umfassenden Arbeit über das Verhalten der jetzt bekannten sieben isomeren Diacetbernsteinsäureester gegenüber chemischen Einflüssen, die a. a. O. mitgetheilt werden soll, die fünf Enolformen des Diacetbernsteinsäureesters der Ammoniakreaction unterworfen. Sämmtliche desmotropen Ester sind aus ätherischer Lösung durch Ammoniak nicht fällbar. Einige der Präparate gaben allerdings beim Einleiten von Ammoniak in ihre ätherischen Lösungen Trübungen oder geringe Fällungen. Diese erwiesen sich aber stets als die Ammoniumsalze saurer Verunreinigungen. Hantzsch und Dollfus haben demnach der von ihnen beobachteten geringfügigen Fällung eine irrthümliche Deutung gegeben. Dieselbe ist nämlich verursacht durch geringe Mengen saurer Verseifungsproducte des Diacetbernsteinsäureesters, welche den mit Natronlauge dargestellten Enolpräparaten stets anhaften.

Untersucht wurden zunächst die reinen Enolpräparate, welche nach der früher (Ann. d. Chem. 306, 367—369) angegebenen Methode durch Erhitzen des β -Esters mit Aether auf 80—90° hergestellt worden waren. Sie zeigten sämmtlich beim Einleiten von Ammoniak in ihre ätherischen Lösungen keine Spur einer Trübung.

Dagegen gab eine über Nacht auf 120° erhitzte Lösung von 5 g β -Ester in 50 ccm absolutem Aether beim Einleiten von Ammoniak eine amorphe Fällung (ca. 0.4 g), die sich bei genauer Prüfung als das Ammoniumsalz des Isocarbopyrotritisäureesters erwies. Beim Zerlegen dieses Ammoniumsalzes durch verdünnte Schwefelsäure wurden weisse Nadeln erhalten, die, aus 50-proc. Alkohol umkrystallisirt, den Schmp. 110°, die bekannte blaue Eisenreaction und die reducirenden Eigenschaften des Isocarbopyrotritisäureesters zeigten.

0.1253 g Sbst.: 0.2633 g CO₂, 0.0650 g H₂O.

C₁₀H₁₂O₅. Ber. C 56.57, H 5.71.

Gef. » 57.03, » 5.73.

Da sich der Isocarbopyrotritisäureester bekanntlich beim Erhitzen des Diacetbernsteinsäureesters unter Alkoholabspaltung bildet, so ist sein Auftreten beim Erhitzen ätherischer Diacetbernsteinsäureesterlösungen leicht verständlich.

Nach der Entfernung des Isocarbopyrotritisäureester-Ammoniumsalzes gab das ätherische Filtrat beim Ammoniakeinleiten keine weitere Fällung mehr, obwohl die Lösung, wie sich nachweisen liess, erhebliche Mengen der Enolformen enthielt.

Die Anwesenheit kleiner Mengen des Isocarbopyrotritisäureesters in dem Gemisch der Enoldiacetbernsteinsäureester, welche bis dahin noch nicht beobachtet worden war, liess sich in diesem Falle mit Hülfe der Ammoniakreaction scharf nachweisen. Die Fällbarkeit des stark sauren Isocarbopyrotritisäureesters durch Ammoniak gestattete in diesem Falle sogar eine scharfe Trennung dieser Enolform von den schwach sauren Enolformen des Diacetbernsteinsäureesters. Wie aus diesem Beispiele ersichtlich ist, ist die Ammoniakreaction, die Hantzsch und Dollfus zur Trennung der Enol- von den Keto-Formen empfohlen und in einigen Fällen auch vortheilhaft verwandt haben, unter Umständen auch zur Scheidung stark saurer von schwach sauren Enolformen brauchbar.

Ebensowenig wie die in ätherischer Lösung erzeugten Diacetbernsteinsäureesterenole (α_1 , α_2 und α_3), ist auch das aus den Salzen des Diacetbernsteinsäureesters abgeschiedene ölige Enol, welches Hantzsch und Dollfus zu ihren Versuchen verwandt haben, im Stande, ein Ammoniumsalz zu liefern.

Das nach Knorr's Vorschrift¹⁾ — durch Auflösen des β -Diacetbernsteinsäureesters in Natronlauge, Eingiessen dieser Lösung in überschüssige verdünnte Schwefelsäure und Ausäthern des abgeschiedenen Enols — bereitete Präparat (von Knorr jetzt als α_4 -Ester²⁾ bezeichnet) liefert in trockenem Aether beim Einleiten von Ammoniak allerdings eine geringe Menge eines Ammoniumsalzes. Die ersten eintretenden Blasen des Gases erzeugen sofort eine wolkige Trübung, die indess nicht, wie Hantzsch und Dollfus angeben, bei längerem Einleiten wieder verschwindet, sondern sich nur harzig an die Gefässwand ansetzt.

Die von dem Niederschlag abgegossene klare Lösung, welche bei weiterem Ammoniakeinleiten vollkommen klar bleibt, enthält noch den gesammten Diacetbernsteinsäureester. Proben derselben gaben nach Entfernung des Ammoniaks durch Ausschütteln mit verdünnter Schwefelsäure noch die gleiche Eisenreaction wie die ursprüngliche Lösung.

Bei längerem Stehen lässt die mit Ammoniak gesättigte Lösung den bereits von Knorr und Rabe³⁾ beschriebenen Aminohexenondicarbonsäureester auskrystallisiren. Treibt man dagegen Aether und Ammoniak im Wasserbade ab, so hinterbleibt Dimethylpyrroldicarbonsäureester.

¹⁾ Ann. d. Chem. 306, 363.

²⁾ Es wird darüber a. a. O. bald ausführlich berichtet werden.

³⁾ Diese Berichte 33, 3801 [1900].

Das an der Gefäßwand niedergeschlagene Harz (dessen Menge bei mehreren sorgfältig durchgeführten Versuchen nie über 5 pCt. des angewandten Enols betrug) stellte nicht das Ammoniumsalz eines Diacetbernsteinsäureesterenols dar, sondern das einer stark sauren Substanz, aus deren alkalischer Lösung durch Kohlensäure nichts ausgefällt werden konnte, während alkalische Diacetbernsteinsäureesterlösungen unter gleichen Bedingungen leicht gefällt werden.

Durch diese stark saure Verunreinigung des Esters sind Hantzsch und Dollfus zu ihrem Irrthume verleitet worden.

Isolirt man die Säure aus dem Ammoniumsalz durch Abscheiden mit verdünnter Schwefelsäure und Ausäthern, so resultirt ein dickes, saures Oel, das rothe Eisenreaction ähnlich der Acetessigsäure zeigt und allmählich Krystalle vom Zersetzungspunkt 160° der γ -Diacetbernsteinsäure abscheidet.

Diese Erscheinungen lassen keinen Zweifel, dass hier dieselben Verseifungsproducte vorliegen, wie sie Knorr¹⁾ vor längerer Zeit bei der Verseifung des Diacetbernsteinsäureesters mit starker Natronlauge gewonnen hat.

Dass kleine Mengen dieser Verseifungsproducte bei der Darstellung des α -Esters entstehen müssen, ist leicht erklärlich, da die Auflösung des β -Esters in Natronlauge einige Zeit in Anspruch nimmt. Es ist Knorr bei seinen früheren Versuchen wiederholt die saure Reaction der aus dem Natriumsalze dargestellten Enolform des Diacetbernsteinsäureesters aufgefallen. Als Ursache derselben wurde stets die Anwesenheit kleiner Mengen verunreinigender Verseifungsproducte angenommen, deren Auftreten auch bei noch so kurzer Behandlung des β -Diacetbernsteinsäureesters mit Natronlauge nicht ganz vermieden werden kann²⁾.

Die Nichtfällbarkeit der Diacetbernsteinsäureesterenole durch Ammoniak beweist, dass die Ammoniakreaction nicht immer ein unbedingt zuverlässiges diagnostisches Merkmal zur Erkennung von Enolformen ist, sondern dass die Probe bei Enolen von schwach saurem Charakter versagt.

¹⁾ Diese Berichte 22, 168 [1889] und Ann. d. Chem. 293, 103.

²⁾ Wie oben citirt worden ist, zeigt auch der käufliche Acetessigester derartige saure Verunreinigungen, die Hantzsch und Dollfus anfangs zu Irrthümern führten.