

**171. J. Jawelow: Ueber die Einwirkung von Ammoniumcyanid auf die Ketone der Reihe  $C_nH_{2n-7}CO.C_nH_{2n+1}$ .**

[Aus dem medic.-chemischen Laboratorium der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 20. Februar 1906.)

Im Anschluss an die Arbeit von Gulewitsch und Wasmus (vergl. die voranstehende Mittheilung) untersuchte ich die Einwirkung von Ammoniumcyanid auf die Ketone der aliphatisch-aromatischen Reihe und fand, dass auch sie mit Ammoniumcyanid unter Bildung von Aminonitrilen resp. Aminosäuren reagiren, wobei, analog den Ketonen der Grenzreihe, sich weder Iminonitrile noch Oxynitrile bildeten. In der Ausbeute jedoch unterscheiden sich diese Ketone mit 20—72 pCt. der theoretischen Menge von den Ketonen der Grenzreihe, die 42—88 pCt. erzielten. Maassgebend für den quantitativen Verlauf der Reaction dieser Ketone mit Ammoniumcyanid ist nicht nur die Anwesenheit der Arylgruppe, sondern auch deren Lage im Verhältniss zur Carbonylgruppe: der Versuch mit Benzylaceton, in welchem zwei Methylengruppen das Phenyl vom Carbonyl trennen, ergab 72 pCt., während mit allen übrigen von mir untersuchten Ketonen, die das Aryl und Carbonyl neben einander gelagert enthielten, nur 20—49 pCt. der theoretischen Ausbeute erzielt wurden. Die bekannte hindernde Wirkung der zum Carbonyl orthoständigen Substituenten zeigt sich deutlich in den Versuchen, die gleichzeitig und unter ganz gleichen Bedingungen mit drei Methylxylylketonen (vergl. weiter unten) ausgeführt wurden.

Die aus den Producten der Einwirkung von Ammoniumcyanid auf die Ketone der aliphatisch-aromatischen Reihe abgeschiedenen salzauren Salze der Aminonitrile erwiesen sich in den meisten Fällen als weniger haltbar, als die salzauren Salze der aus den Ketonen der Grenzreihe dargestellten Aminonitrile.

Die Anwesenheit einer längeren Seitenkette der Grenzreihe macht die salzauren Salze der Aminonitrile der aliphatisch-aromatischen Reihe haltbarer.

#### I. Phenyl-methyl-keton und Ammoniumcyanid.

Das Gemisch von dem Keton und einer nach Möglichkeit starken alkoholischen Lösung des Ammoniumcyanids, von dem ein kleiner Ueberschuss (8—10 pCt. der molaren Menge) genommen wurde, wurde in Druckflaschen 4 Stunden<sup>1)</sup> einer Temperatur von 80° ausgesetzt. Aus den Reactionsproducten wurden das salzaure Aminonitril und die Aminosäure nach demselben Verfahren

<sup>1)</sup> Beim Stehenlassen des Gemisches von Keton und Ammoniumcyanid bei Zimmertemperatur oder bei 60° war die Ausbeute eine fraglos geringere.

ausgezogen, welches in der Mittheilung von Gulewitsch und Wasmus (a. a. O.) beschrieben ist.

Bei den Versuchen mit Acetophenon erreichte die Ausbeute in Form von salzaurem Aminonitril 47 pCt. der theoretischen + 2 pCt. in Form von Aminosäure.

**Salzaures  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -amino-propionitril,  
 $C_6H_5.C(CH_3)(CN).NH_2.HCl$ .**

Direct aus den Reactionsproducten abgeschieden bildet diese Verbindung kleine, gelbliche, nadelförmige Krystalle, welche nach dem Lösen in wenig absolutem Alkohol und Fällen mit wasserfreiem Aether weniger gefärbt erhalten werden können und dann bei 96 – 97° schmelzen. Ähnlich den salzauren Salzen der übrigen Aminonitrile, die aus den weiter unten angeführten Ketonen dargestellt wurden, löst sich diese Verbindung leicht in Wasser und absolutem Alkohol, ist jedoch unlöslich in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff und zeigt in wässrigen Lösungen eine stark saure Reaction auf Lackmus, ohne auch nur im geringsten die Farbe des Congopapiers zu verändern.

0.1647 g Sbst.: 0.3590 g CO<sub>2</sub>, 0.0878 g H<sub>2</sub>O. — 0.2926 g Sbst. (die Kohlensäure aus Magnesit gewonnen): 38.8 ccm N (19°, 740 mm). — 0.2605 g Sbst. (desgleichen): 35.3 ccm N (19°, 726 mm). — 0.2244 g Sbst. (die Luft durch kalten Kohlensäurestrom verdrängt): 29.9 ccm N (17°, 748 mm). — 0.2998 g Sbst. (mit gasförmigem Ammoniak behandelt, vergl. die voranstehende Mittheilung, S. 1188 Anm. 1): 0.2336 g AgCl.

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>Cl. Ber. C 59.1, H 6.1, N 15.4, Cl 19.4.  
 Gef. » 59.4, » 6.0, » 14.8, 14.8, 15.1, » 19.3.

Das in absolutem Alkohol gelöste Salz zersetzt sich beim langsamen Verdunsten seines Lösungsmittels unter Abscheidung farbloser Krystalle, die sich als Ammoniumchlorid erwiesen.

0.2118 g Sbst.: 47.5 ccm N (15°, 758 mm).

NH<sub>4</sub>Cl. Ber. N 26.2. Gef. N 26.1.

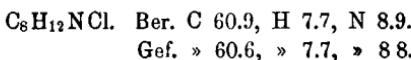
Einen ähnlichen Zersetzungsprocess unter Ammoniumchloridbildung und Abscheidung einer nach Acetophenon riechenden Oelschicht erleidet die Substanz bei der Krystallisation aus wässrigen Lösungen<sup>1)</sup>. Bei der Oxydation des salzauren Aminonitrils mit 2-proc. alkalischer Chamäleonlösung bei Zimmertemperatur wurde Benzoësäure erhalten. Bei der Reduction des in absolutem Alkohol gelösten Aminonitrils vermittelst metallischen Natriums (vergl. die voranstehende Mitthei-

<sup>1)</sup> Die analoge Zersetzung wurde auch bei anderen, von mir untersuchten salzauren Aminonitrilen, ausser den aus *p*-Tolylmethylketon und Benzylacetone dargestellten, beobachtet.

lung von Gulewitsch und Wasmus, S. 1183) wurden Ammoniak und  $\alpha$ -Phenyl-äthylamin,  $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$ , gefunden.

Die bei der Reduction gebildeten Basen wurden abdestillirt und in salzsäure Salze übergeführt. Aus dem Gemisch der trocknen Chloride wurde der grösste Theil des Ammoniumchlorids durch wiederholtes Ausziehen mit Alkohol und Abdampfen der Lösung zur Trockne entfernt. Der zum Schluss erhaltene alkoholische Auszug wurde mit einer alkoholischen Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure gemischt, der Alkohol aus dem Filtrat von dem geringen Niederschlag (Ammoniumplatinchlorid) abgedampft und der mit Wasser versetzte Rückstand nach Entfernung des Platins durch Schwefelwasserstoff mit Aetzkali destillirt. Die alkoholische Lösung des salzsauren Salzes, welches aus dem alkalischen Destillat erhalten wurde, wurde mit Aether gefällt. Die ausgeschiedenen, farblosen, langen, flachen Nadeln lösten sich leicht in Wasser und Alkohol; mit wässrigen und alkoholischen Lösungen der Platin- und Gold-Chlorwasserstoffsäure gaben sie nur in stark concentrirten Lösungen Niederschläge. Die Substanz schmolz ohne merkliche Zersetzung bei  $158^\circ$ , bei welcher Temperatur nach Tafel<sup>1)</sup> das salzsäure  $\alpha$ -Phenyläthylamin schmilzt.

0.2224 g Sbst.: 0.4945 g  $CO_2$ , 0.1525 g  $H_2O$ . — 0.2097 g Sbst.: 16.0 ccm N ( $16^\circ$ , 752 mm).



Das als dunkelgelbes Oel erhaltene Phenylaminopropionitril konnte durch Destillation nicht gereinigt werden; ein Theil der Flüssigkeit ging unter 12.5 mm Druck bei  $101-104^\circ$  über, dabei tritt aber eine Zersetzung ein.

**Salzsäures  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -amino-propionamid,**  
 $C_6H_5 \cdot C(CH_3)(CO \cdot NH_2) \cdot NH_2 \cdot HCl^2$ ,

bildet grosse, farblose Prismen, die in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich, in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff unlöslich sind. Der Schmelzpunkt liegt über  $250^\circ$ .

0.3045 g Sbst.: 38.1 ccm N ( $20.5^\circ$ , 750 mm).



**$\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -amino-propionsäure( $\alpha$ -Amino-hydratropasäure),**  
 $C_6H_5 \cdot C(CH_3)(NH_2) \cdot COOH$ ,

durch Kochen ihres Nitriils mit Salzsäure dargestellt, erwies sich als identisch mit der Säure, die von Tiemann und Köhler<sup>3)</sup> unter dem Namen  $\alpha$ -Aminohydratropasäure beschrieben ist.

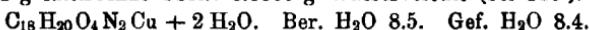
<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 1856 [1889].

<sup>2)</sup> Ueber seine Darstellung vergl. die voranstehende Mittheilung S. 1189.

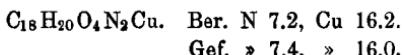
<sup>3)</sup> Diese Berichte 14, 1981 [1881].

**Das Kupfersalz** dieser Säure, welches in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem schwer löslich ist, scheidet sich aus erkaltendem Wasser in Form von hellblauen, nadelförmigen Krystallen aus.

1.5762 g lufttrockne Sbst.: 0.1339 g Wasserverlust (bei 110°).



0.4200 g wasserfreie Sbst.: 27.3 ccm N (15°, 740 mm). — 0.2612 g Sbst.: 0.0523 g Cu O.



## II. *p*-Tolyl-methyl-keton<sup>1)</sup> und Ammoniumcyanid.

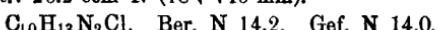
Die Ausbeute an salzaurem Aminonitril betrug 42 pCt. der theoretischen; leider konnte die Ausbeute der Aminosäure durch zufällig eingetretenen Verlust nicht festgestellt werden.

### Salzaures *α*-*p*-Tolyl-4<sup>1</sup>-amino-propionitril,



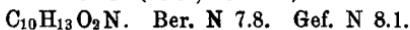
stellt schwach gelbliche, kleine, nadelförmige Krystalle dar, die bei 104—105° schmelzen.

0.2112 g Sbst.: 26.2 ccm N (18°, 746 mm).



*α*-*p*-Tolyl-4<sup>1</sup>-amino-propionsäure,  $\text{CH}_3.\text{C}_6\text{H}_4.\text{C}(\text{CH}_3)(\text{NH}_2).\text{COOH}$ , ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich, in Alkohol und Aether unlöslich; sie sublimirt, ohne zu schmelzen, und giebt ein selbst in heissem Wasser fast unlösliches Kupfersalz. Gleiche Eigenschaften besitzen auch die weiter unten angeführten Aminosäuren. Aus heissem Wasser krystallisiert diese Aminosäure beim Eindampfen in langen, weissen, seidenartigen, zu Büscheln gruppirten Nadeln.

0.1030 g Sbst.: 7.4 ccm N (20.5°, 752 mm).



## III. 1.2-Xylyl-4-methyl-keton, IV. 1.3-Xylyl-4-methyl-keton,

## V. 1.4-Xylyl-2-methyl-keton<sup>2)</sup> und Ammoniumcyanid.

Die Ausbeute betrug (in Prozenten der theoretischen Menge): für 1.2-Xylylketon: 38 pCt. salzaures Aminonitril + 11 pCt. Aminosäure, für 1.3-Xylylketon: 13 pCt. + 8 pCt., für 1.4-Xylylketon: 12 pCt. + 8 pCt. Die aus diesen Ketonen dargestellten drei Amino-

<sup>1)</sup> Das Keton siedete bei 225.5—226° (i. D., 735 mm Druck).

<sup>2)</sup> Die Siedepunkte betrugen (i. D., 766 mm Druck): 250.5—251.0° resp. 234.0—234.8°, resp. 230.4—231.0°.

säuren besitzen dieselben Eigenschaften, die bei der  $\alpha$ -*p*-Tolyl-4<sup>1</sup>-aminopropionsäure angeführt sind. Während die Aminosäure, ( $\text{CH}_3:\text{CH}_2:\text{C}.\text{COOH} = 1:2:4$ ), aus einer Lösung in heissem Wasser beim Abdampfen in Form von langen, atlasweissen Nadeln krystallisiert, scheiden die Aminosäuren (1:3:4) und (1:4:2) kleine Täfelchen ab.

**Salzsäures  $\alpha$ -1.2-Xylyl-4<sup>1</sup>-amino-propionitril**, ( $\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3.\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CN}).\text{NH}_2.\text{HCl}$ , wurde in Form von gelblichen, nadelförmigen Krystallen erhalten, welche die üblichen Eigenschaften der salzsäuren Salze der aromatisch-alphatischen Aminonitrile besassen; ihr Schmelzpunkt liegt bei 103—104°.

0.2340 g Sbst.: 27.0 ccm N (18°, 744 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Cl}$ . Ber. N 13.4. Gef. N 13.0.

**Salzsäures  $\alpha$ -1.3-Xylyl-4<sup>1</sup>-amino-propionitril und salzsäures  $\alpha$ -1.4-Xylyl-2<sup>1</sup>-amino-propionitril** schmelzen bei 97—98° resp. bei 101—102°.

0.1442 g Sbst. (1:3:4): 16.7 ccm N (19°, 756 mm). — 0.1865 g Sbst. (1:4:2): 21.6 ccm N (20°, 756 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Cl}$ . Ber. N 13.4. Gef. N 13.2 resp. 13.1.

## VI. Phenyl-äthyl-keton und Ammoniumcyanid.

Das bei 218.3—218.8° (i. D., 760 mm Druck) siedende Keton gab 42 pCt. der theoretischen Ausbeute in Form von salzsäurem  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -aminobutyronitril + 5 pCt.  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -amino-buttersäure, welche beim Eindampfen ihrer wässrigen Lösung in farblosen, schmalen und kurzen Prismen krystallisiert.

**Salzsäures  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -amino-butyronitril**,  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CN}).\text{NH}_2.\text{HCl}$ , aus einer alkoholischen Lösung mit Aether gefällt, bildet kleine, gelbliche, nadelförmige Krystalle, die bei 118—119° ohne merkliche Zersetzung schmelzen. Zum Unterschiede von den oben beschriebenen salzsäuren Aminonitrilen der aromatisch-alphatischen Reihe krystallisiert dieses Salz bei Zimmertemperatur aus wässrigen und alkoholischen Lösungen ohne Zersetzung in Form von farblosen, gut ausgebildeten Prismen.

0.3384 g der aus Wasser krystallisierten Sbst.: 41.0 ccm N (16.5°, 765 mm). — 0.1614 g der zweimal aus Wasser krystallisierten Sbst.: 20.7 ccm N (18°, 746 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{Cl}$ . Ber. N 14.2. Gef. N 14.1, 14.5.

## VII. Benzyl-aceton<sup>1)</sup> und Ammoniumcyanid.

Es wurden 66 pCt. der theoretischen Ansbeute in Form von salzsäurem Aminonitril + 6 pCt. in Form von  $\beta$ -Benzyl- $\alpha$ -amino-

<sup>1)</sup> Der Siedepunkt lag bei 237.0—237.5° (i. D., 746 mm Druck).

isobuttersäure erhalten, welche aus erkaltendem Wasser in kurzen, weissen Nadeln krystallisiert und die Eigenschaften der früher beschriebenen Aminosäuren besitzt.

**Salzsäures  $\beta$ -Benzyl- $\alpha$ -amino-isobutyronitril**,  $C_8H_8 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CN) \cdot NH_2 \cdot HCl$ , wird gleich den salzsäuren Aminonitrilen der Grenzreihe schon direct aus den Reactionsproducten in vollständig farblosen, prismatischen, sich etwas fettig anführenden Krystallen erhalten, die bei  $122.0 - 122.5^\circ$  unter Zersetzung schmelzen. Aus wässrigen und alkoholischen Lösungen krystallisiert die Substanz bei Zimmertemperatur ohne Zersetzung in farblosen Täfelchen.

0.1997 g Sbst. (aus einer alkoholischen Lösung mit Aether gefällt): 22.9 ccm N (190, 760 mm). — 0.1314 g Sbst. (aus Wasser umkrystallisiert): 15.8 ccm N (210, 750 mm).

$C_{11}H_{15}N_2Cl$ . Ber. N 13.4. Gef. N 13.1, 13.4.

**172 W. Wiekmann: Das Verhalten von Ammoniumcyanid zu den Ketonen der Reihe  $C_nH_{2n-7} \cdot CO \cdot C_nH_{2n-7}$ .**

[Aus dem medicinisch-chemischen Laboratorium der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 20. Februar 1906.)

Zur Ergänzung der Arbeiten von Gulewitsch, Wasmus und Jawelow (vergl. die beiden voranstehenden Mittheilungen) über die Einwirkung von Ammoniumcyanid auf die Ketone der Grenzreihe und die gemischten Ketone, untersuchte ich das Verhalten von Ammoniumcyanid zu den aromatischen Ketonen. Ich benutzte dazu zwei Ketone: Benzophenon und *p*-Tolyl-phenyl-keton, fand jedoch, dass keine Reaction statthatte. Nach der Erwärmung der Ketone mit einer alkoholischen Lösung von Ammoniumcyanid in der Druckflasche, (4 Stdn. bei  $80^\circ$ ) konnte ich weder das entsprechende Aminonitril noch die Aminosäure in der Flüssigkeit nachweisen, sondern erhielt aus derselben 93—98 pCt. des unveränderten Ketons zurück.

Hieraus ist ersichtlich, dass, wenn schon die Einführung eines Aryls ungünstig auf die Reaction zwischen den Ketonen und Ammoniumcyanid und auf die Beständigkeit der erhaltenen salzsäuren Aminonitrile wirkt, die Ketone, in denen die Carbonylgruppe mit zwei Arylen verbunden ist, die Fähigkeit zu einer Reaction mit Ammoniumcyanid vollkommen verlieren. Folglich zeigt sich der den aromatischen Ketonen eigenthümliche träge Charakter auch beim Verhalten derselben gegen Ammoniumcyanid.