

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

201. Twenty-first Annual Report of the bureau of Animal Industry for the Year 1904. Washington 1905.  
 1088. Guareschi, I. Nuova Enciclopedia di chimica scientifica, tecnologica e industriale. IV. Band. Turin 1906.

Der Vorsitzende:

E. Fischer.

Der Schriftführer:

C. Schotten.

## Mittheilungen.

170. Wl. Gulewitsch und Th. Wasmus: Ueber die Einwirkung von Ammoniumcyanid auf die Ketone der Grenzreihe.

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

(Eingegangen am 20. Februar 1906.)

Wie Ljubawin<sup>1)</sup>, von theoretischen Erwägungen ausgehend, nachwies, lassen sich beide Phasen der Strecker'schen<sup>2)</sup> Reaction bezw. ihrer von Tiemann<sup>3)</sup> vorgeschlagenen Modification zu einer vereinigen, indem man die Aldehyde nicht einzeln mit Ammoniak und Cyanwasserstoff, sondern direct mit Ammoniumcyanid behandelt. Den Beweis dafür, dass die Ljubawin'sche Reaction auch mit den Ketonen — wenigstens mit Aceton — durchführbar ist, erbrachte schon der Eine von uns<sup>4)</sup>, während durch die vorliegende Untersuchung festgestellt ist, dass diese Reaction ganz allgemein auf die Ketone der Reihe  $C_nH_{2n+1}.CO.C_nH_{2n+1}$  anwendbar ist. Bei den Ketonen verläuft die Ljubawin'sche Reaction glatt und führt nicht zur Bildung von Iminonitrilen und Oxynitrilen, wie solches bei der Einwirkung von Ammoniumcyanid auf die Aldehyde statthat. Da ausserdem die Bereitung von Ammoniumcyanid auf keine Schwierigkeiten stösst, ist das Ljubawin'sche Verfahren zur Darstellung der Aminonitrile vom Typus  $R.C(R')(NH_2).CN$  und der entsprechenden Aminosäuren in der Praxis sehr bequem. Die Ausbeute an den Aminonitrilen resp. Aminosäuren ist bei verschiedenen Ketonen nicht die gleiche und schwankt zwischen 42—88 pCt. der Theorie. Selbst drei isomere Methylbutylketone

<sup>1)</sup> Journ. der Russ. phys.-chem. Gesellschaft 13, 505 [1881].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 75, 27 [1869].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 13, 381 [1880].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 33, 1900 [1900].

gaben in Bezug auf die Ausbeute verschiedene Resultate, wobei sich die durch die Anhäufung der Methylgruppen verursachte sterische Hinderung ganz klar äusserte.

Die Eigenschaften von freien Aminonitrilen der Grenzreihe waren bis jetzt noch wenig erforscht. Die mit Ammoniak aus den salzsauren Salzen abgeschiedenen und mit Aether ausgezogenen Nitrile beschreiben die Autoren [Erlenmeyer und Passavant<sup>1)</sup>, Lipp<sup>2)</sup>, Tiemann und Friedländer<sup>3)</sup>, Eschweiler<sup>4)</sup>, Hellsing<sup>5)</sup>] als mehr oder weniger gelb gefärbte Oele, die sich beim Stehen leicht zersetzen. Als analysenrein erwies sich nur das von Erlenmeyer und Sigel<sup>6)</sup> dargestellte Nitril der Aminocaprinsäure. Auch die Versuche, durch Destillation reines Aminoacetonitril [Jay und Curtius<sup>7)</sup>, Klages<sup>8)</sup>] und Aminopropionitril [Delépine<sup>9)</sup>] zu erhalten, waren nicht von Erfolg gekrönt. Im Gegensatz zu den soeben erwähnten Verbindungen, konnten die von uns aus den Ketonen dargestellten Aminonitrile bei geringem Druck der Destillation unterworfen werden, ohne dass eine Zersetzung derselben eintrat. Diese grössere Beständigkeit hängt aller Wahrscheinlichkeit nach davon ab, dass in den Aminonitrilen, mit denen wir uns beschäftigten, das labile Wasserstoffatom bei dem an die Amino- und Nitril-Gruppe gebundenen Kohlenstoffatom fehlt. Das reine Nitril der  $\alpha$ -Aminoisobuttersäure fanden wir nach 4 monatlicher Aufbewahrung in einem geschlossenen Gefässe zum grössten Theil unverändert; diese Verbindung ist somit in reinem Zustande bedeutend haltbarer, als es nach der Untersuchung von Hellsing (a. a. O.) anzunehmen war, der sogar von der weiteren Reinigung des von ihm in unreinem Zustande erhaltenen  $\alpha$ -Aminoisobutyronitrils Abstand nahm.

Der chemische Charakter der Amino- und Nitril-Gruppen in den Aminonitrilen der Grenzreihe weist grosse Aehnlichkeit auf mit den chemischen Functionen dieser Gruppen in den Aminen resp. Nitrilen, obgleich auch einige Unterschiede vorhanden sind. Den Aminen ähneln die Aminonitrile im Geruch, in der scharf alkalischen Reaction, in der Fähigkeit, mit Säuren Salze zu bilden und die Oxyde der Schwermetalle aus ihren Salzen zu verdrängen; mit Quecksilberchlorid und Silbernitrat geben die Aminonitrile schwer lösliche, krystallinische Verbindungen.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 200, 120 [1880].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 205, 8 [1880].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 14, 1970 [1881].

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 278, 236 [1894].

<sup>5)</sup> Diese Berichte 37, 1921 [1904].

<sup>6)</sup> Ann. d. Chem. 177, 124 [1875].

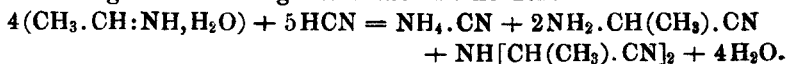
<sup>7)</sup> Diese Berichte 27, 59 [1894].

<sup>8)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 65, 188 [1902].

<sup>9)</sup> Bull. soc. chim. [3] 29, 1190 [1903].

Die Fähigkeit der Aminogruppe der Aminonitrile, Alkyl-, Acyl- und Diazo-Derivate zu bilden und auch mit Phenylisocyanat und Phenylsenföl in Reaction zu treten, war schon früher bekannt. Die Aminonitrile zeigen scharfe Carbylaminreaction, geben aber zum Unterschiede von primären Aminen keine Reaction mit Nitroprussidnatrium und Brenztraubensäure resp. Aceton<sup>1)</sup>; auch gelang es uns nicht, die Senfölreaction zu erhalten. Aehnlich den Nitrilen gehen die Aminonitrile unter dem Einfluss von Säuren in Amide der Aminosäuren bezw. Aminosäuren selbst über. Aus Aminoacetonitril erhielt Curtius<sup>2)</sup> auch Iminoäther. Unter der Einwirkung aber von Natrium in alkoholischer Lösung wird die Nitrilgruppe, wie wir dieses beobachteten, nicht reducirt, sondern durch Wasserstoff ersetzt. Die von uns untersuchten Aminonitrile besitzen die Fähigkeit, beim Erhitzen Eisen-<sup>3)</sup> und Kupfer-Oxydhydrat<sup>4)</sup>, sowie Quecksilberoxydul zu reduciren; Silbernitrat reduciren die Aminonitrile nicht, auch nicht in Gegenwart von Ammoniak; dagegen bildet sich beim Kochen des Aminonitrils mit einer Silbernitratlösung nicht selten ein Niederschlag von Silbercyanid. Beim Kochen der Aminonitrile mit Wasser findet theilweise eine Rückbildung der Ketone und Abspaltung von Ammoniumcyanid statt. Gleicherweise ist bei längerem Aufbewahren der salzsauren Aminonitrile in den Flaschen ein Geruch des betreffenden Ketons wahrnehmbar, wobei übrigens sich nur Spuren des Salzes zersetzen, da demselben alle übrigen, ursprünglichen Eigenschaften erhalten sind. Das Verhalten von Aminonitrilen gegen kochendes Wasser erinnert an die beim Kochen mit Wasser stattfindende Spaltung des neulich von Duden, Bock und Reid<sup>5)</sup> beschriebenen 2-Amino-3-acidinitropropane in Aldehyd und Dinitromethan.

Zum Schluss möchten wir noch darauf hinweisen, dass Delépine (a. a. O.) glaubt, den Verlauf der Reaction zwischen den Aldehyd-Ammoniak und dem Cyanwasserstoff auf Grund seiner Untersuchungen durch folgende Gleichung ausdrücken zu können:



<sup>1)</sup> Beim Stehen zeigt sich zuweilen eine Rothfärbung, die wohl auf Spuren von Ammoniak zurückzuführen ist, das sich beim Aufbewahren der Aminonitrile in wässriger Lösung bildet.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 2489 [1898].

<sup>3)</sup> Erwärmt man die Eisenchloridlösung mit einem Aminonitril und löst den entstandenen schmutzigen Niederschlag in Salzsäure, so bekommt man einen Niederschlag von Berlinerblau.

<sup>4)</sup> Ist die Menge des Kupfersalzes ungenügend, so bildet sich anstatt des Kupferoxyduls ein weisser Niederschlag, der wohl eine Verbindung des Aminonitrils mit Kupferoxydul darstellt.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 38, 2036 [1905].

Entsprechend dieser Gleichung kann die Ausbeute der Aminonitrile nicht grösser als die Hälfte derjenigen sein, welche auf Grund der früheren Gleichungen von Strecker oder Ljubawin zu erwarten ist. Auf die Ketone ist die Delépine'sche Gleichung offenbar nicht anwendbar, und die Einwirkung des Ammoniumcyanids auf die Ketone kann man durch die von Ljubawin (a. a. O.) für die Aldehyde in Vorschlag gebrachte Gleichung zum Ausdruck bringen. Dass diese letztere Gleichung nicht nur in Bezug auf Ketone, sondern auch auf Aldehyde, wenigstens unter gewissen Reactionsbedingungen, anwendbar ist, und dass man somit die Iminonitrile nicht als primäre, sondern als secundäre Reactionsproducte auffassen muss, geht schon aus den Untersuchungen von Eschweiler<sup>1)</sup> hervor, welcher bei der Einwirkung von Ammoniak auf Methylencyanhydrin fast die theoretische Ausbeute an Aminoacetonitril resp. Glykocoll erhielt.

### Experimenteller Theil.

#### I. Das allgemeine Verfahren zur Darstellung von Aminonitrilen und Aminosäuren aus Ketonen und Ammoniumcyanid.

Die nach Itner<sup>2)</sup> bereitete 3.2—3.7-proc. wässrige Lösung von Ammoniumcyanid ist zur Synthese von Aminosäuren aus Ketonen anwendbar, dagegen ist diese Lösung in Anbetracht des grossen Volumens der Flüssigkeit zur Darstellung von Aminonitrilen unbequem. Zu diesem letzteren Zweck benutzten wir trocknes, nach dem von Ljubawin<sup>3)</sup> bearbeiteten Bineauschen<sup>4)</sup> Verfahren dargestelltes Ammoniumcyanid oder die alkoholische Lösung desselben, und in einigen Versuchen erprobten wir zur Synthese von Aminonitrilen mit gutem Erfolg, eventuell mit Zusatz von Alkohol, zur besseren Auflösung des Ketons, auch die von Jay und Curtius<sup>5)</sup> empfohlene Ammoniumcyanidlösung. Diese letztere Lösung soll auch zur Synthese von Aminosäuren aus Aldehyden und Ketonen brauchbar sein, besonders wenn man das Ammoniumchlorid durch Ammoniumsulfat ersetzt, um die Möglichkeit zu haben, mit Hülfe einer Mischung von Alkohol und Aether das Kaliumsulfat vom salzsauren Salz der Aminosäure vollständig zu trennen.

Zur Synthese wurden das durch fractionirte Destillation gereinigte Keton und das Ammoniumcyanid in etwa gleichmolekularer Menge mit einem 8—10-proc. Ueberschuss des Letzteren genommen. Die Ausbeute wird keine reichere, wenn man das doppelte Quantum Ammoniumcyanid hinzufügt. Die Reaction zwischen Ammoniumcyanid und Keton tritt unter spontaner Erwärmung ein. Die beste Ausbeute wird erzielt, wenn man das Gemisch von Keton und Ammoniumcyanid in Druckflaschen 2 Stunden einer Temperatur

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 278, 236 [1894].    <sup>2)</sup> Beilstein's Handb. 1, 1413.

<sup>3)</sup> Journ. der Russ. phys.-chem. Gesellsch. 14, 282 [1882].

<sup>4)</sup> Ann. de chim. et de phys. [2] 67, 231 [1838].

<sup>5)</sup> Diese Berichte 27, 59 [1894].

von 60—70° aussetzt, oder aber dasselbe bei Zimmertemperatur etwa 20 Stunden stehen lässt.

Nach Beendigung der Reaction wurde die Abscheidung des Aminonitrils nach dem von Lipp<sup>1)</sup> beschriebenen Verfahren ausgeführt. Die aus der mit Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit erhaltenen Aetherauszüge lieferten, mit Chlorwasserstoff gesättigt, keinen Niederschlag von salzsaurem Iminonitril, welches Lipp bei seinen Versuchen erhielt; nach dem Verdunsten der Flüssigkeit verblieb nur ein geringer Rückstand, der, wie die krystallographische Untersuchung ergab, aus Ammoniumchlorid und salzsaurem Aminonitril bestand. Zu der mit Aether ausgezogenen wässrigen Flüssigkeit wurde Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaction hinzugesetzt und abermals zu wiederholten Malen mit Aether extrahirt. Die mit Chlorcalcium getrockneten und mit einem Chlorwasserstoffstrom gesättigten Aetherauszüge lieferten einen reichlichen, farblosen, krystallinischen Niederschlag von salzsaurem Aminonitril, welcher sich, mit wasserfreiem Aether ausgewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure und neben Stücken von Aetzkali getrocknet, als analysenrein und ohne Beimischung von Ammoniumchlorid erwies.

Die alkalisch-wässrige Flüssigkeit, aus welcher das Aminonitril nach Möglichkeit mit Aether ausgezogen worden war, wurde mit Salzsäure gekocht und zur Trockne abgedampft. Das gebildete salzsaure Salz der Aminosäure wurde durch wiederholtes Ausziehen mit Alkohol-Aether (4:1) vom Ammoniumchlorid möglichst befreit und mit Bleioxydhydrat gekocht. Die zum Schluss erhaltene freie Aminosäure wurde entweder direct oder in Form des Kupfersalzes der Krystallisation überlassen.

## II. Aceton und Ammoniumcyanid

gaben bei den zahlreichen Versuchen, die unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt wurden, als beste Ausbeute 77 pCt. der theoretisch möglichen Menge, Aminosäure.

$\alpha$ -Amino-isobuttersäurenitril [2-Amino-2-methyl-propannitril-(1)],  $\text{CH}_3\text{.C}(\text{CH}_3)(\text{CN}).\text{NH}_2$ . Diese Verbindung wurde folgendermaassen aus dem salzsauren Salze dargestellt: in die möglichst concentrirte wässrige Lösung des Chlorids wurden unter Abkühlung kleine Portionen Aetzkallilösung (1:2) eingetragen in einer nach der Berechnung ungefähr erforderlichen Menge. Sofort wurde die Flüssigkeit wiederholt mit Aether ausgezogen und diese Auszüge mit Chlorcalcium getrocknet. Unter vermindertem Druck wurde der Aether abgedunstet und der schwach gelbliche Rückstand unter stark vermindertem Druck destillirt, wobei im Kolben nur eine geringe Menge einer dicken Flüssigkeit verblieb. Bei einem Versuch siedete<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 205, 9 [1880].

<sup>2)</sup> Alle Temperaturangaben sind corrigirt, resp. die Bestimmungen sind mit einem Thermometer ausgeführt, dessen ganze Quecksilbersäule bis zur betreffenden Temperatur erwärmt war.

die Flüssigkeit bei 49—50° (12 mm; Wasserbad: 57°);  $D_4^{16.9} = 0.8899^1$ ). Bei einem anderen Versuch lag der Siedepunkt bei 47—48° (11 mm; Wasserbad: 60°);  $D_4^{15.4} = 0.8911$ . Wie auch die übrigen, von uns dargestellten Aminonitrile, hatte das vollständig farblose Destillat einen brennenden Geschmack und einen eigenartigen Geruch; derselbe erinnerte an den Geruch der Amine der Fettreihe mit einem campherartigen Anflug. Beim Abkühlen krystallisierte die Flüssigkeit nicht.

Bei zwei anderen Versuchen wurde das Aminonitril, das durch Digeriren des Acetons mit der Jay-Curtius'schen Ammoniumcyanidlösung bereitet war, nicht zuvor erst als salzsaures Salz abgeschieden, sondern direct mit Aether ausgezogen; diese Auszüge wurden getrocknet, der Aether verdunstet und der Rückstand im Vacuum destillirt; bei diesen Versuchen wurde das Aussieden der Flüssigkeit durch die Anwesenheit eines dichten, dunkelrothen, nicht flüchtigen Rückstandes erschwert. Es wurden bis 55 pCt. der theoretischen Ausbeute erzielt. Bei nochmaliger Destillation siedete das erhaltene Destillat bei 53—55° (13 mm; Wasserbad: 73°) bei einem Versuche<sup>2)</sup> und bei 46.5—47.5° (9.5 mm; Wasserbad: 59°) bei einem anderen Versuche; bei letzterem war  $D_4^{15.4} = 0.8915$ ; der Geruch war genau derselbe, wie vorhin beobachtet. Die gleichen physikalischen Eigenschaften der Präparate, die nach zwei verschiedenen Methoden bereitet waren, legen dafür Zeugniß ab, dass durch die Destillation im Vacuum das Aminonitril in reinem Zustande erhalten worden ist. In zwei verschiedenen Präparaten wurde der Gehalt an Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt.

0.0953 g Sbst.: 22.45 cem  $\frac{1}{10}$ -n. Säure. — 0.1039 g Sbst.: 24.55 cem  $\frac{1}{10}$ -n. Säure.

$C_4H_8N_2$ . Ber. N 33.4. Gef. N 33.1, 33.2.

Nach dem kryoskopischen Verfahren wurde die Molekulargröße des Aminonitrils bestimmt.

0.1150 g Sbst. in 21.72 g  $C_6H_6$ : Depression 0.322°. — 0.2298 g Sbst. in 21.72 g  $C_6H_6$ : Depression 0.637°.

$C_4H_8N_2$ . Mol.-Gew. Ber. 84. Gef. 82, 83.

Die Substanz ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol. Wasserfreie Substanz verändert die Farbe des Lackmuspapiers nicht, sondern bildet lediglich einen Oelfleck; dagegen ruft eine wässrige Lösung des Aminonitrils sofort nach der Bereitung eine intensive Blaufärbung des Lackmuspapiers hervor.

Nach etwa siebentägigem Stehen an der Luft beginnt das  $\alpha$ -Aminoisobuttersäurenitril, einen lockeren Niederschlag abzuschcheiden, der aus sehr dünnen,

<sup>1)</sup> Bei den Bestimmungen des spec. Gew. waren die Wägungen auf den leeren Raum reducirt.

<sup>2)</sup> Es ist interessant, dass das Aminoacetonitril  $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$  ungefähr denselben Siedepunkt hat (Klages, Journ. für prakt. Chem. [2] 65, 188), wie das ihm homologe Aminoisobuttersäurenitril  $NH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$ .

sternförmig geordneten, farblosen Nadeln besteht, deren Zahl sich allmählich vergrößert, bis die Flüssigkeit sich fast durchweg in eine krystallinische Masse verwandelt hat. Dagegen blieben beim Aufbewahren des Aminonitrils in geschlossenen Glasgefäßen im Verlauf von 4 Monaten Aussehen, Geruch und Siedepunkt unverändert, und zwar ging die Flüssigkeit bei 46–47° (10 mm Druck) über; nach der Destillation verblieb im Kolben nur eine geringe Menge eines ziemlich dicken Rückstandes.

Bei der Reduction des  $\alpha$ -Aminoisobuttersäurenitrils mit Hülfe von metallischem Natrium werden Isopropylamin, Ammoniak, Cyanwasserstoff resp. Ameisensäure gebildet; 1.2-Diamino-2-methylpropan, dessen Bildung man auf Grund des Verhaltens der Nitrile bei der Reduction erwarten durfte, wurde nicht gefunden.

In eine heisse Lösung von 8.5 g salzsaurem Aminonitril in 400 g absolutem Alkohol wurden im Verlauf von 7 Minuten 13 g Natrium eingetragen. Das obere Ende des Rückflusskühlers wurde mit zwei verdünnte Salzsäure enthaltenden Waschflaschen verbunden. Nach Beendigung der Reaction wurde die Flüssigkeit mit Wasserdämpfen so lange destillirt, als noch alkalisch reagirende Tropfen übergingen, welche von der Salzsäure aufgefangen wurden, die sich, wie erwähnt, in den Waschflaschen befand. Die im Kolben verbliebene Flüssigkeit wurde alsdann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und von neuem mit Wasserdämpfen destillirt. Die Lösung der salzsauren Salze der bei der Destillation der alkalischen Flüssigkeit übergegangenen Basen wurde zur Trockne abgedampft, der Rückstand mit kaltem, absolutem Alkohol aufgenommen und das Abdampfen und Extrahiren nochmals wiederholt. Die erhaltenen 5.2 g Salz erwiesen sich als Ammoniumchlorid. Die alkoholische Lösung gab beim Mischen mit einer Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure in absolutem Alkohol einen reichlichen Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit Aether 4.7 g wog.

Im hiesigen mineralogischen Institut des Hrn. Professors Vernadsky wurde die von uns erhaltene Substanz von Hrn. Surgunoff krystallographisch untersucht, wofür wir auch an dieser Stelle dem genannten Herrn unseren herzlichsten Dank aussprechen. Die Resultate dieser Untersuchung zeigten, dass unsere Substanz mit dem von Hjortdahl<sup>1)</sup> und von Ries<sup>2)</sup> krystallographisch untersuchten Isopropylamin-Platinchlorid identisch ist. Die Substanz enthält kein Krystallwasser.

0.2896 g Sbst.: 0.1081 g Pt.

$C_6H_{10}N_2Cl_6$  Pt. Ber. Pt 36.9. Gef. Pt 37.3.

Salzsaures  $\alpha$ -Amino-isobuttersäurenitril,  
 $CH_3.C(CH_3)(CN).NH_2.HCl$ ,

wird beim Ausfällen mit absolutem Aether aus einer absolut-alkoholischen Lösung in Form von mikroskopischen 4- oder 6-seitigen, schiefen,

<sup>1)</sup> Zeitschr. für Kryst. 6, 471 [1881–82].

<sup>2)</sup> Zeitschr. für Kryst. 36, 321 [1902].

ausgezogenen Täfelchen, seltener in Gestalt nadelförmiger Krystalle, erhalten; die Auslöschungsrichtung bildet mit der längeren Kante einen Winkel von  $1-2^{\circ}$  (für Natriumlicht); die Krystalle sind ihrer Länge nach negativ. Gleich allen übrigen, unten beschriebenen, salzsauren Salzen der Aminonitrile zerfließt auch diese Verbindung nicht an der Luft. Sie löst sich sehr leicht in absolutem Alkohl und Wasser, ist dagegen unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Aceton, Chloroform, Petroleum- und Aethyl-Aether. Die Substanz schmilzt unter Zersetzung unscharf bei  $144-146^{\circ}$ . Die wässrige Lösung des salzsauren Salzes sowohl dieses Aminonitrils, wie auch der weiter unten beschriebenen, zeigt auf Lackmuspapier eine scharf saure Reaction, verändert aber nicht die Farbe des Congopapiers.

Mit Oxal-, Weinstein- und Pikrin-Säure, mit Letzterer nach Zusatz von Aetznatron, mit Phosphormolybdän- und Phosphorwolfram-Säure, mit Kalium-eisencyanür, Kaliumeisencyanid, Quecksilberoxydnitrat, mit wässriger und alkoholischer Quecksilberchloridlösung, mit Kaliumwismuth- und Kaliumquecksilberjodid-Lösung, mit Kaliumbichromat, mit der wässrigen Platinchlorwasserstoffsäure giebt die genannte Verbindung keine Niederschläge.

0.2495 g Sbst.: 0.3658 g  $\text{CO}_2$ , 0.1671 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1214 g Sbst.: 24.8 ccm N ( $18^{\circ}$ , 752 mm). — 0.1804 g Sbst.: 37.2 ccm N ( $18^{\circ}$ , 748 mm). — 0.1864 g Sbst.: 0.2194 g  $\text{AgCl}$ ). — 0.3237 g Sbst.: 0.3817 g  $\text{AgCl}$ .

$\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2\text{Cl}$ . Ber. C 39.8, H 7.5, N 23.3, Cl 29.4.

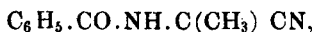
Gef. » 40.0, » 7.5, » 23.2, 23.3, » 29.1, 29.2.

Zur Darstellung des Chloroplatinats wurde eine Lösung des salzsauren Aminonitrils in Alkohol mit einer alkoholischen Lösung Platinchlorwasserstoffsäure gemischt, die Flüssigkeit im Vacuumexsiccator zur Trockne abgedampft und der Rückstand zur Entfernung des Ueberschusses von Platinchlorwasserstoffsäure mit Aether ausgezogen.

0.1053 g Sbst.: 0.0357 g Pt.

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_4\text{Cl}_6\text{Pt}$ . Ber. Pt 33.7. Gef. Pt 33.9.

### Benzoyl- $\alpha$ -Amino-isobuttersäurenitril,



wird in quantitativer Ausbeute beim Schütteln einer Lösung des salzsauren Aminonitrils mit Benzoylchlorid und Natriumbicarbonat erhalten. Das Präparat ist in Aetzkali, Wasser und Petroleumäther unlöslich, ziemlich

<sup>1)</sup> Im gegebenen Falle ist die übliche Chlorbestimmung nicht anwendbar, weil es sich erwies, dass dem Chlorsilberniederschlag auch eine organische Silberverbindung beigemischt war. Daher wurde die Bestimmung des Chlors nach dem Lipp'schen Verfahren (Ann. d. Chem. 205, 12) ausgeführt: das salzsaure Salz des Aminonitrils wurde in absolutem Aether fein vertheilt, in die Flüssigkeit trocknes Ammoniakgas geleitet und im abfiltrirten und mit Aether ausgewaschenen Niederschlage von Ammoniumchlorid das Chlor bestimmt.



schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol, leicht löslich in warmem Alkohol und Benzol. Bei der Krystallisation aus warmer, alkoholischer Lösung scheiden sich lange, glänzende Nadeln vom Schmp.  $168.5^{\circ}$  aus.

0.2166 g Sbst.: 28.0 ccm N ( $17^{\circ}$ , 762 mm).

$C_{10}H_{12}ON_2$ . Ber. N 14.9. Gef. N 15.0.

Salzsaures  $\alpha$ -Amino-isobuttersäureamid [Salzsaures  
2-Amino-2-methyl-propanamid-(1)],  
 $CH_3.C(NH_2.HCl)(CH_3).CO.NH_2$ .

3 g salzsaures  $\alpha$ -Aminoisobuttersäurenitril wurden in 10 g rauchender Salzsäure gelöst und diese Lösung darauf in eine flache Schale gegossen. Nach 24 Stunden schieden sich ziemlich derbe, dicke Prismen aus, die von der Mutterlauge getrennt, mit absolutem Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure und neben Aetzkalkstücken getrocknet wurden.

0.2742 g Sbst.: 47.4 ccm N ( $18^{\circ}$ , 748 mm).

$C_4H_{11}ON_2Cl$ . Ber. N 20.3. Gef. N 19.6.

Die erhaltenen Krystalle werden an der Luft schnell trübe. In Wasser sind sie leicht löslich, und diese Lösung reagiert auf Lackmus scharf sauer. In absolutem Alkohol ist dieses Präparat ein wenig löslich, in Aether jedoch unlöslich. Bei der Krystallisation des salzsauren Amids aus warmem Wasser resultierte hauptsächlich  $\alpha$ -Amino-isobuttersäure.

0.1476 g Sbst.: 18.7 ccm N ( $18^{\circ}$ , 754 mm). — 0.1128 g Sbst.: 14.8 ccm N ( $22^{\circ}$ , 746 mm).

$C_4H_9O_2N$ . Ber. N 13.6. Gef. N 14.5, 14.5.

$\alpha$ -Amino-isobuttersäure [2-Amino-2-methyl-propan-säure-(1)],  $CH_3.C(NH_2)(CH_3).COOH$ , wurde durch Kochen des salzsauren Salzes ihres Nitrils mit Salzsäure erhalten und in üblicher Weise in das Kupfersalz übergeführt, dessen Eigenschaften schon von Heintz und anderen Autoren<sup>1)</sup> beschrieben sind. In 95-gräd. Alkohol löst sich dieses Salz kaum merklich.

0.2738 g Sbst.: 0.0812 g CuO.

$C_8H_{15}O_4N_2Cu$ . Ber. Cu 23.8. Gef. Cu 23.7.

### III. Methyl-äthyl-keton und Ammoniumcyanid

gaben in 3 Versuchen mit wässriger Ammoniumcyanidlösung 51 bis 57 pCt. der theoretischen Ausbeute an Kupfersalz der  $\alpha$ -Amino-methyläthyllessigsäure.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 192, 344 [1878]; 198, 42 [1879]; diese Berichte 14, 1971 [1881]; 33, 1900 [1900].

$\alpha$ -Amino-Methyl-äthyl-essigsäure [2-Amino-2-methylbutansäure-(1)],  $C_2H_5 \cdot C(NH_2)(CH_3) \cdot COOH$ , krystallisirt in Form schräger Prismen mit schiefer Auslöschung. Ihre Eigenschaften erwiesen sich als identisch mit den Eigenschaften der Aminosäure, die Slimmer<sup>1)</sup> aus dem Cyanhydrin des Methyläthylketons erhalten hatte.

0.1443 g Sbst.: 15.8 ccm N (21°, 740 mm). — 0.2146 g Sbst.: 22.8 ccm N (17°, 744 mm).

$C_5H_{11}NO_2$ . Ber. N 12.0. Gef. N 12.1, 12.0.

Das Kupfersalz scheidet sich aus erkaltendem Wasser in Form von dunkelblauen, kurzen, nadelförmigen Krystallen, unter dem Mikroskop in Gestalt sternförmiger Drusen von schmalen Prismen und 6-seitigen kleinen Plättchen aus. Die Substanz enthält 2 Mol. Krystallwasser, während das Kupfersalz der von Slimmer (a. a. O.) dargestellten Aminosäure, das sich in ziemlich grossen Blättchen ausschied, 3 Mol Wasser enthielt; allerdings krystallisirte Slimmer sein Kupfersalz durch langsames Verdunsten.

4.2393 g soeben krystallisirter und schnell zwischen Filtrirpapier abgetrockneter Sbst.: 0.4491 g Wasserverlust bei 105°. — 2.3970 g Sbst. von einer anderen Darstellung: 0.2675 g Wasserverlust. — 0.2123 g wasserfreier Sbst.: 17.2 ccm N (17°, 756 mm). — 0.3182 g derselben Sbst.: 0.0842 g Cu O.

$C_{10}H_{20}O_4N_2Cu + 2H_2O$ . Ber.  $H_2O$  10.9. Gef.  $H_2O$  10.6, 11.2.

$C_{10}H_{20}O_4N_2Cu$ . Ber. N 9.5, Cu 21.5.

Gef. » 9.3, » 21.1.

Das Kupfersalz ist bei 18° in 4.32 Theilen Wasser löslich, sichtbar löslich in Alkohol, in Aether aber unlöslich.

Das Nickelsalz, durch Kochen der wässrigen Aminosäurelösung mit Nickelcarbonat dargestellt, krystallisirt aus erkaltendem Wasser in nadel förmigen Krystallen von zartblauer Farbe. Unter dem Mikroskop sind sehr schmale und lange Platten, zum Theil viereckige und schräggesechnittene, zum Theil sechseckige, sichtbar; die Auslöschungsrichtung i t der längeren Kante parallel; der Charakter der Doppelbrechung ist positiv. In heissem Wasser ist dieses Salz ziemlich leicht löslich, in kaltem aber schwer.

0.4118 g Sbst. (bei 105° getrocknet): 33.4 ccm N (16°, 758 mm). — 0.3280 g Sbst.: 0.0846 g NiO.

$C_{10}H_{20}O_4N_2Ni$ . Ber. N 9.7, Ni 20.2.

Gef. » 9.4, » 20.3.

#### IV. Diäthylketon und Ammoniumcyanid.

Die Ausbeute betrug in 5 Versuchen bis 46 pCt. der theoretischen (hiervon entfallen 40 pCt. auf das salzsaure Aminonitril und 6 pCt. auf die Aminosäure).

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 406 [1902].

$\alpha$ -Amino-Diäthyl-essigsäurenitril [3-Amino-3-methylnitril-pentan],  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CN})\cdot\text{NH}_2$ . Der starke Geruch ist mehr campherartig und angenehmer, als der Geruch von  $\alpha$ -Aminoisobuttersäurenitril. Sdp. bei 11 mm Druck:  $70.8\text{--}71.7^\circ$  (Wasserbad:  $80^\circ$ )  $D_4^{15.6} = 0.8934$ .

0.1777 g Sbst.: 31.6 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Säure (nach Kjeldahl's Verfahren).

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2$ . Ber. N 25.0. Gef. N 25.0.

Salzsaures  $\alpha$ -Amino-Diäthyl-essigsäurenitril. Weisses krystallinisches Pulver, leicht löslich in Wasser und absolutem Alkohol, schwer löslich in Aceton und Chloroform und unlöslich in absolutem Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Petroleumäther. Schmilzt unscharf bei  $110\text{--}113^\circ$  unter Bildung einer trüben weissen Flüssigkeit.

0.1540 g Sbst.: 25.1 ccm N ( $18^\circ$ , 763 mm). — 0.1883 g Sbst.: 30.6 ccm N ( $18^\circ$ , 753 mm).

$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_2\text{Cl}$ . Ber. N 18.9. Gef. 18.8, 18.5<sup>1)</sup>.

$\alpha$ -Amino-Diäthyl-essigsäure [3-Amino-3-methylsäure-pentan],  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{NH}_2)\cdot\text{COOH}$ , welche die von Tiemann und Friedländer<sup>2)</sup> beschriebenen Eigenschaften zeigt, hat einen süssen Geschmack.

Das Kupfersalz wurde sowohl aus den Reactionsproducten des Ketons mit Ammoniumcyanid, als auch aus dem salzsauren Aminonitril erhalten. Das Kupfersalz krystallisirt schwer in Drusen von kleinen bläulich-violetten Täfelchen und Prismen, welche kein Krystallwasser enthalten. In Wasser sehr leicht, in Aethylalkohol sehr schwer, in heissem Methylalkohol ziemlich löslich.

0.2450 g Sbst.: 0.0602 g CuO.

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cu}$ . Ber. Cu 19.6. Gef. Cu 19.6.

## V. Methyl-butyl-keton und Ammonumcyanid

gaben 51 pCt. der theoretischen Ausbeute in Form von salzsaurem Aminonitril und 37 pCt. in Form von Kupfersalz der Aminosäure, zusammen 88 pCt.

$\alpha$ -Amino-Methyl-butyl-essigsäurenitril [2-Amino-2-methylnitril-hexan],  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CN})\cdot\text{NH}_2$ , mischt sich mit Wasser schwer. Der Geruch dieses und des folgenden Aminonitrils ähnelt demjenigen von  $\alpha$ -Aminodiäthyllessigsäurenitril. Die Substanz siedet bei  $86\text{--}88^\circ$  unter 10 mm Druck, resp. bei  $88\text{--}90^\circ$  unter 12 mm Druck (siedendes Wasserbad).

<sup>1)</sup> Da die salzsauren Aminonitrile sich beim Erwärmen leicht zersetzen, erhält man zuweilen bei der Stickstoffbestimmung ein Deficit dieses Gases, wenn man die Luft durch einen Strom heisser Kohlensäure verdrängt.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 14, 1971 [1881].

Salzsaures  $\alpha$ -Amino-Methyl-butyl-essigsäurenitril ist ein weisses krystallinisches Pulver, welches leicht löslich in Wasser, absolutem Alkohol, Chloroform, schwerer in Aceton, sehr schwer in Benzol und unlöslich in absolutem Aether, Schwefelkohlenstoff und Petroleumäther ist. Schmilzt sehr unscharf bei 90—93° zu einer vollständig trüben, weissen, halbflüssigen Masse.

0.2565 g Subst.: 39.5 ccm N (19°, 748 mm).

$C_7H_{15}N_3Cl$ . Ber. N 17.3. Gef. N 17.3.

Das Kupfersalz der  $\alpha$ -Amino-Methyl-butyl-essigsäure [der 2-Amino-2-methyl-hexansäure-(1)]  $[CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.C(CH_3)(NH_2).COO]_2Cu + 2H_2O$  krystallisirt in blau mit einem Stich ins Violette gefärbten Nadeln und kleinen Prismen, welche sowohl in Wasser als in Aethyl- und Methyl-Alkohol ziemlich leicht löslich sind.

1.8774 g Subst.: 0.1693 g Wasserverlust bei 110°. — 0.3659 g Subst. (wasserfreie): 0.0815 g CuO.

$C_{14}H_{28}O_4N_2Cu + 2H_2O$ . Ber.  $H_2O$  9.3. Gef.  $H_2O$  9.0.

$C_{14}H_{28}O_4N_2Cu$ . Ber. Cu 18.1. Gef. Cu 17.8.

## VI. Methyl-isobutyl-keton und Ammoniumcyanid.

Die Ausbeute in zwei Versuchen erreichte 63 pCt. der theoretischen (53 pCt. salzsaures Aminonitril und 10 pCt. Kupfersalz der Aminosäure).

Das  $\alpha$ -Amino-Methyl-isobutyl-essigsäurenitril [2-Amino-2.4-dimethyl-pentannitril-(1)],  $(CH_3)_2.CH.CH_2.C(CH_3)(CN).NH_2$ , mischt sich schwer mit Wasser. Die Flüssigkeit siedet unter einem Druck von 11.5 mm (Wasserbad: 89°) bei 77—79°; ein Präparat anderer Darstellung siedete bei 74.5—76° unter einem Druck von 10 mm (Wasserbad: 85°).

0.1713 g Subst.: 26.9 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Säure (nach Kjeldahl). — 0.2047 g Subst.: 32.05 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Säure.

$C_7H_{14}N_2$ . Ber. N 22.3. Gef. N 22.0, 22.0.

Bei der Reduction dieses Aminonitrils mittelst metallischen Natriums wurden Ammoniak und 4-Amino-2-methyl-pentan gefunden. Der aus der alkoholischen Lösung (vergl. S. 1183) erhaltene Niederschlag von Chloroplatinat löste sich leicht in warmem Wasser; beim Erkalten schieden sich orangegelbe, ausserordentlich dünne Blättchen aus, die besenförmig gelagert waren. Beim Erwärmen auf freiem Feuer schmilzt die Substanz unter vollständiger Zersetzung, benutzt man aber den bis 200° vorgewärmten Apparat zur Bestimmung des Schmelzpunktes, so zersetzt sich die Substanz bei etwa 205°, ohne zu schmelzen.

Unter dem Mikroskop sind es 6-seitige oder rhombische Täfelchen mit diagonalen Auslöschung. Auf den Tafeln ist ein Austritt der ersten Mittel-

linie sichtbar; die Interferenzfigur ist centrisch, die Farbencurven ziemlich undeutlich, die optische Axenebene der kürzeren Diagonale parallel;  $v > \rho$ . Charakter der Doppelbrechung ist negativ. Krystallsystem ist wahrscheinlich rhombisch.

0.3728 g Sbst.: 15.0 ccm N (21°, 756 mm). — 0.2798 g Sbst.: 0.0894 g Pt.

$C_{12}H_{32}N_2Cl_6$  Pt. Ber. N 4.6, Pt 31.8.

Gef. » 4.5, » 32.0.

Somit ist auch in diesem Aminonitril bei der Reduction die Nitrilgruppe durch Wasserstoff ersetzt und das 4-Amino-2-methyl-pentan,  $CH_3.CH(NH_2).CH_2.CH(CH_3)_2$ , gebildet worden; 1.2-Diamino-2.4-dimethylpentan,  $(CH_3)_2CH.CH_2.C(CH_3)(NH_2).CH_2.NH_2$ , wurde in den Reactionsproducten nicht gefunden. Das erhaltene Chloroplatinat erwies sich beim Vergleich als identisch mit dem Chloroplatinat des 4-Amino-2-methylpentans, welches nach dem Verfahren von Kerp<sup>1)</sup> durch Reduction des Mesityloxims erhalten worden war: beide Präparate hatten gleiches Aussehen, verhielten sich gleich beim Erwärmen und wiesen bei der mikroskopischen Untersuchung vollständig gleiche krystallographische Eigenschaften auf.

Salzsaures  $\alpha$ -Amino-Methyl-isobutyl-essigsäurenitril.

Das weisse, krystallinische Pulver verhält sich zu den Lösungsmitteln wie das salzsaure  $\alpha$ -Aminomethylbutylessigsäurenitril. Schmilzt unscharf bei 83—85° zu einer total trüben, weissen, halbflüssigen Masse.

0.2569 g Sbst.: 40.5 ccm N (21.5°, 737 mm).

$C_7H_{15}N_2Cl$ . Ber. N 17.3. Gef. N 17.3.

Bei der Krystallisation aus erkaltendem, warmem Wasser scheidet sich die Substanz ohne Zersetzung aus.

0.1682 g Sbst.: 25.6 ccm N (20°, 753 mm). Gef. N 17.2.

Das Kupfersalz der  $\alpha$ -Amino-Methyl-isobutyl-essigsäure [2-Amino-2.4-dimethyl-pentansäure-(1)],  $[(CH_3)_2CH.CH_2.C(CH_3)(NH_2).COO]_2Cu$ , krystallisirt in Form von kleinen, hellblauen Blättchen, die kein Krystallwasser enthalten, sehr wenig löslich in Aethyl- und Methyl-Alkohol und schwer löslich in kaltem Wasser sind.

0.1657 g der zwischen Filtrirpapier getrockneten Sbst.: 0.0372 g CuO.

$\frac{1}{2}C_{14}H_{28}O_4N_2Cu$ . Ber. Cu 18.1. Gef. Cu 17.9.

## VII. Pinakolin und Ammoniumcyanid

gaben 34 pCt. der theoretischen Ausbeute in Form von salzsaurem Aminonitril und 8 pCt. in Form von Aminosäure<sup>2)</sup>. Beim Kochen der wässrigen Lösung von  $\alpha$ -Aminomethyltertärbutylessigsäure mit Kupfercarbonat ging das Kupfersalz nicht in Lösung.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 290, 149 [1896].

<sup>2)</sup> In Folge der verhältnissmässig geringen Ausbeute wurde der mit Wasser ausgezogene Niederschlag von Bleioxychlorid auf die Anwesenheit eines eventuell schwer löslichen Bleisalzes der Aminosäure hin untersucht; jedoch fand sich darin keine Aminosäure.

Salzsaures  $\alpha$ -Amino-Methyl-tertiärbutyl-essigsäurenitril [Salzsaures 3-Amino-2.2.3-trimethyl-butannitril-(4)],  $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{CN}) \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ , schmilzt unter Zersetzung bei  $155-156^\circ$  zu einer etwas trüben Flüssigkeit.

0.2315 g Sbst.: 35.25 ccm N ( $21^\circ$ , 740 mm). — 0.1699 g Sbst.: 25.4 ccm N ( $18^\circ$ , 748 mm). — 0.3247 g Sbst.: 48.6 ccm N ( $19^\circ$ , 747 mm)<sup>1)</sup>.

$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Cl}$ . Ber. N 17.3. Gef. N 16.8, 16.9, 16.8.

#### VIII. Methyl-hexyl-keton<sup>2)</sup> und Ammoniumcyanid.

Die Reaction des Methylhexylketons mit der alkoholischen Ammoniumcyanidlösung ergab 55 pCt. der theoretischen Ausbeute (26 pCt. in Form von salzsaurem Aminonitril und 29 pCt. in Form von Aminosäure).

Salzsaures  $\alpha$ -Amino-Methyl-hexyl-essigsäurenitril  
[Salzsaures 2-Amino-2-methyl-octannitril-(1)],  
 $\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{CN}) \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ .

Diese Verbindung, welche die üblichen Eigenschaften der salzsauren Ammoniumnitrile der Fettreihe aufweist, schmilzt unscharf bei  $104-106^\circ$  zu einer ganz trüben, halbflüssigen Masse.

0.2614 g Sbst.: 33.5 ccm N ( $16^\circ$ , 747 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}_2\text{Cl}$ . Ber. N 14.7. Gef. N 14.6.

Die  $\alpha$ -Amino-Methyl-hexyl-essigsäure [2-Amino-2-methyl-octansäure-(1)],  $\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$ , fühlt sich fettig an und krystallisirt in kleinen Blättchen, die in Form von zuweilen recht grossen Rosetten auf der Oberfläche der Mutterlauge schwimmen. In Folge der geringen Löslichkeit in kaltem Wasser hat diese Säure keinen ausgeprägten Geschmack; in heissem Wasser und heissem Alkohol ist sie leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich. Sie sublimirt, ohne zu schmelzen. Beim Kochen der wässrigen Lösung dieser Säure mit Kupfercarbonat bildeten sich Spuren eines selbst in heissem Wasser fast unlöslichen Kupfersalzes.

0.3975 g Sbst.: 28.5 ccm N ( $19^\circ$ , 746 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$ . Ber. N 8.1. Gef. N 8.0.

<sup>1)</sup> Für die beiden ersten Analysen wurde salzsaures Salz benutzt, welches direct aus der ätherischen Flüssigkeit durch einen Chlorwasserstoffstrom ausgefällt und mit Aether gewaschen war. Für die letzte Analyse wurde die mit Aether aus ihrer alkoholischen Lösung gefällte Substanz verwandt.

<sup>2)</sup> Das von uns dargestellte Keton siedete bei  $174-176^\circ$  (768 mm); die Hauptmenge ging bei  $174-175^\circ$  über.