

189 В  
Карт

10  $\frac{3}{114}$

ДѢЙСТВІЕ  
ЦІАНИСТАГО АММОНІЯ

НА

ПРЕДѢЛЬНЫЕ КЕТОНЫ ЖИРНАГО РЯДА.

ДИССЕРТАЦІЯ

НА СТЕПЕНЬ

МАГИСТРА ФАРМАЦІИ

Т. В. ВАСМУСА.



МОСКВА.

Типо-лит. Т-ва И. Н. Кушнеревъ и №, Пименовская ул., соб. д.  
1903.

64345  
↓

19582

1189

Копия

10<sup>3</sup>  
119

ДѢЙСТВІЕ

# ЦІАНІСТАГО АММОНІЯ

7 - НОЯ 2012

НА

547

ПРЕДѢЛЬНЫЕ КЕТОНЫ ЖИРНАГО РЯДА.

B-19

~~112582~~

~~1941~~

ДИССЕРТАЦІЯ  
НА СТЕПЕНЬ  
МАГИСТРА ФАРМАЦІИ  
Т. В. ВАСМУСА.

Имп. НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА  
1-го Харьк. Мед. Института

Переучет  
1966 г.



МОСКВА.

Типо-лит. Т-ва И. Н. Кушнеревъ и Ко, Пименовская ул., соб. д.  
1903.

1950

Переучет-60

7 - ноя 2012

По опредѣленію медицинскаго факультета Императорскаго московскаго университета, состоявшемуся 10-го октября 1903 года, печатать дозволяется.

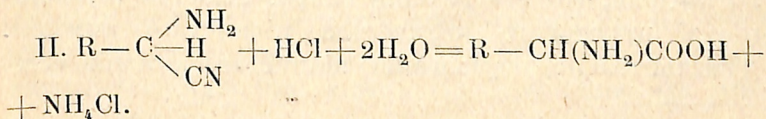
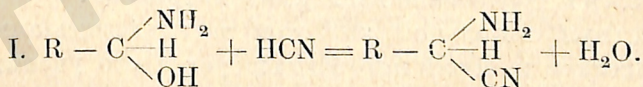
*Деканъ И. Клейнъ.*

## ПРЕДИСЛОВІЕ.

Представляемая мной нынѣ на судъ медицинскаго факультета работа была предпринята мной по предложенію глубокоуважаемаго профессора В. С. Гулевича съ цѣлью посильнаго выясненія вопроса о дѣйствиі цианистаго аммонія на кетоны. Исслѣдованія свои я производилъ въ медицинской химической лабораторіи Императорскаго Московскаго университета, пользуясь совѣтами и содѣйствіемъ профессора В. С. Гулевича, который умѣлъ возбудить любовь какъ къ занятіямъ въ лабораторіи, такъ и къ химіи вообще. За предложеніе темы для диссертациі, равно какъ и за постоянное руководство я прошу глубокоуважаемаго профессора принять мою искреннюю благодарность.

## Историческій обзоръ.

Для приготовленія амидокислотъ изъ альдегидовъ главнымъ образомъ примѣняется синтезъ по методу А. Strecker'a <sup>1)</sup>; этотъ способъ, какъ извѣстно, состоитъ въ томъ, что на альдегидъ - амміаки дѣйствуютъ синильной кислотой и продуктъ реакціи обрабатываютъ соляной кислотой. Е. Erlenmeyer <sup>2)</sup> и его ученики выяснили, а Tiemann и Friedländer <sup>3)</sup> впоследствии подтвердили, что первымъ продуктомъ этой реакціи является амидонитрилъ, который потомъ при омыленіи легко переходитъ въ соответствующую амидокислоту. Ходъ реакціи, имѣющей при этомъ мѣсто, можно выразить слѣдующимъ общимъ уравненіемъ:



1) Annalen der Chemie LXXV, 27.

2) Annalen der Chemie CLXXVI, 341; CLXXVII, 111; CC, 120.

3) Berichte der deutschen chem. Gesellsch. XIV, 1971.

Исследования, произведенные Erlenmeyer'омъ и Sigel'емъ <sup>1)</sup> надъ энантоль-аммиакомъ, равно какъ исследования Erlenmeyer'a и Passavant'a <sup>2)</sup> надъ этиль-альдегидъ-аммиакомъ и Lipp'a <sup>3)</sup> надъ изобутиль-альдегидъ-аммиакомъ, показываютъ, что амидонитрилы, полученные при дѣйствіи синильной кислоты на альдегидъ-аммиаки жирнаго ряда,—очень непостоянные соединения. Отщепляя одну частицу аммиака, они легко превращаются въ такъ называемые имидонитрилы  $\text{NH} \begin{matrix} \text{R} \cdot \text{CN} \\ \text{R} \cdot \text{CN} \end{matrix}$ , которые съ новыми количествами амидонитриловъ способны еще больше уплотняться (такъ, напр., амидонитрилъ пропионовой кислоты  $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2$  переходитъ въ гидроцианальдинъ  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_4$ ), уменьшая вслѣдствіе этого выходъ амидосоединеній. Поэтому Tiemann <sup>4)</sup> считаетъ очень сомнительной возможность улучшенія выходовъ, пока исходнымъ матеріаломъ для приготовления амидонитриловъ служатъ альдегидъ-аммиаки.

Видоизмѣненіемъ способа Strecker'a является предложенное Tiemann'омъ <sup>5)</sup> получение амидокислотъ при дѣйствіи аммиака на циангидрины съ послѣдующимъ омыленіемъ образовавшихся амидонитриловъ.

Дѣйствуя синильной кислотой на альдегидъ-аммиаки, Strecker и послѣ него Erlenmeyer и его ученики наблюдали, что эта реакція сопровождается образованіемъ нѣкотораго количества цианистаго аммонія. Дѣйствительно, образованіе цианистаго аммонія есте-

ственно, такъ какъ связь между альдегидами и аммиакомъ довольно слабая и можетъ быть легко нарушена дѣйствіемъ горячей воды или дѣйствіемъ углекислоты при обыкновенной температурѣ <sup>1)</sup>. Такимъ образомъ реакція происходитъ въ двѣ фазы: первая состоитъ въ освобожденіи альдегида, а вторая въ присоединеніи къ нему образовавшагося цианистаго аммонія.

Изъ этого вытекаетъ слѣдствіе, что амидокислоты и амидонитрилы должны образоваться при прямомъ дѣйствіи цианистаго аммонія на альдегиды. Таковы разсужденія Н. Н. Любавина <sup>2)</sup>, справедливость которыхъ была вполне доказана опытами: амидонитриловъ Н. Н. Любавинъ не выдѣлялъ въ виду ихъ непостоянства и неудобства анализировать, но изъ искуснаго альдегида и цианистаго аммонія имъ былъ полученъ аланинъ, а изъ валерьяноваго—лейцинъ (39% и 48% теоретическаго выхода); глиоксаль <sup>3)</sup> при той же реакціи далъ гликоколь. Curtius и Jay <sup>4)</sup> получили метиленамидо-ацетонитрилъ  $\text{CH}_2 : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$ , дѣйствуя цианистымъ калиемъ и хлористымъ аммоніемъ на формальдегидъ.

При значительномъ сходствѣ, замѣчаемомъ въ нѣкоторыхъ отношеніяхъ между альдегидами и кетонами, возникаетъ невольнo вопросъ, какъ относятся послѣдніе къ дѣйствію на нихъ цианистаго аммонія. А ригорі отвѣтитъ на этотъ вопросъ нельзя въ виду того, что кетоны реагируютъ съ аммиакомъ иначе, чѣмъ альдегиды (см. ниже). По отношенію къ аце-

1) Annalen der Chemie CLXXVII, 124.

2) Annalen der Chemie CC, 120

3) Annalen der Chemie CCV, 8.

4) Berichte der deutschen chem. Gesellsch. XIV, 1959.

5) Berichte der deutschen chem. Gesellsch. XIII, 381.

1) Журналъ химич. общ. 1874 (1) 35; 1875 (1) 283.

2) Журналъ русск. физ.-химическ. общ. 1881. XIII, 505.

3) Н. Н. Любавинъ, журналъ русск. физ.-химич. общ. XIV, 281.

4) Berichte der deutschen chem. Gesellsch. XXVII, 59.

тону этотъ вопросъ былъ рѣшенъ В. С. Гулевичемъ <sup>1)</sup>, который, дѣйствуя ціанистымъ аммоніемъ на ацетонъ, показалъ, что реакція между ними идетъ хорошо и такимъ образомъ, вѣроятно, примѣнима и къ другимъ кетонамъ.

Многочисленные опыты, произведенные при разныхъ условіяхъ, дали, въ зависимости отъ послѣднихъ, до 74%  $\alpha$  — амидо-изобутириновой кислоты. Кислота эта была раньше получена F. Urech'омъ <sup>2)</sup>, W. Heintz'омъ <sup>3)</sup> и другими и хорошо изучена, между тѣмъ какъ другія амидокислоты, происходящія изъ кетоновъ, пока мало изслѣдованы или даже вовсе не извѣстны.

Strecker'овская реакція получения амидокислотъ къ кетонамъ непримѣнима; такъ какъ для кетоновъ неизвѣстны соединенія, аналогичныя альдегидъ-амміакамъ; вмѣсто такихъ соединеній кетоны, по крайней мѣрѣ ацетонъ, даютъ другія, болѣе сложныя. Такъ, W. Heintz <sup>4)</sup> при пропускании газообразнаго амміака въ кипящій ацетонъ получилъ диацетонаминъ  $\text{CH}_3 - \text{C}(\text{NH}_2) - \text{CH}_3$

$\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3 \end{array}$ , образующійся также, хотя медленно, при дѣйствіи амміака на ацетонъ и при обыкновенной температурѣ. По Tiemann'у <sup>5)</sup>, безъ сомнѣнія, образованію этого соединенія предшествуетъ образованіе пока гипотетическаго ацетонъ-амміака, который, повидимому, очень непостоянное соединеніе

<sup>1)</sup> Berichte der deutschen chem. Gesellsch. XXXIII, 1900.

<sup>2)</sup> Annalen der Chemie CLXIV, 255.

<sup>3)</sup> Annalen der Chemie CXCI, 344; CXCVIII, 42.

<sup>4)</sup> Annalen der Chemie CLXXIV, 154.

<sup>5)</sup> Berichte der deutschen chem. Gesellsch. XIV, 1962.

и съ новымъ количествомъ ацетона переходить въ диацетонаминъ, отщепляя одну частицу воды. При окисленіи диацетонамина W. Heintz <sup>1)</sup> получилъ амидо-валерьяновую кислоту  $\text{CH}_3 - \text{C}(\text{NH}_2) - \text{CH}_3$

$\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_2 - \text{COOH} \end{array}$  и амидо-бутириновую кислоту  $\text{CH}_3 - \text{C}(\text{NH}_2) - \text{CH}_3$ .

$\begin{array}{c} | \\ \text{COOH} \end{array}$

Кромѣ того, W. Heintz <sup>2)</sup> показалъ, что хлористоводородный диацетонаминъ, присоединяя синильную кислоту, между другими соединеніями даетъ также нитрилъ амидо-бутириновой кислоты. Ту же кислоту F. Urech (l. c.) описалъ еще раньше Heintz'a подъ именемъ  $\alpha$  — амидо-изобутириновой кислоты. Онъ ее получилъ при настаиваніи ацетониль-мочевины съ дымящейся соляной кислотой при 150°—160°, при чемъ произошло расщепленіе вещества на угольный ангидридъ, хлористый аммоній и хлористую соль амидо-изобутириновой кислоты.

Наблюденія обоихъ изслѣдователей, какъ Heintz'a, такъ и Urech'a, не дали, однако, возможности основывать на нихъ общій способъ для приготовленія амидокислотъ изъ кетоновъ. Позднѣ Tiemann <sup>3)</sup> далъ нѣкоторыя указанія въ этомъ же направленіи, и его и L. Friedländer'a <sup>4)</sup> работа дала, повидимому, удовлетворительный результатъ: дѣйствуя по способу Urech'a (l. c.), рекомендованному впоследствии A. Spiegel'emъ <sup>5)</sup>, синильной кислотой in statu nasandi на

<sup>1)</sup> Annalen der Chemie CXCVIII, 42.

<sup>2)</sup> Annalen der Chemie CXCI, 344.

<sup>3)</sup> Berichte der deutschen chem. Gesellsch. XIV, 1964.

<sup>4)</sup> Berichte der deutschen chem. Gesellsch. XIV, 1970.

<sup>5)</sup> Berichte der deutschen chem. Gesellsch. XIV, 235.

ацетонъ, они получили циангидринъ; послѣ обработки этого нитрила спиртовымъ растворомъ амміака и послѣ омыленія образовавшагося амидонитрила былъ полученъ хорошій выходъ (выходъ точно не указанъ) амидокислоты.

Если сравнить этотъ способъ со способомъ Н. Н. Любавина <sup>1)</sup>, примѣненнымъ къ кетонамъ В. С. Гулевичемъ (I. c.) и состоящимъ въ дѣйствиіи цианистаго аммонія на альдегиды или кетоны, то способъ Н. Н. Любавина окажется заслуживающимъ предпочтенія передъ примѣнявшимся ранѣе дѣйствиємъ сначала синильной кислоты, а затѣмъ амміака или, наоборотъ, потому что здѣсь обѣ фазы реакціи совмѣщаются. Это обстоятельство представляетъ собою значительное упрощеніе въ технику реакціи, приготовленіе же цианистаго аммонія нисколько не труднѣе и не опаснѣе, чѣмъ синильной кислоты, а скорѣе наоборотъ.

Съ цѣлью выяснитъ, можетъ ли реакція цианистаго аммонія съ кетонами служить общимъ методомъ получения амидокислотъ изъ кетоновъ жирнаго ряда, я, по предложенію глубокоуважаемаго профессора В. С. Гулевича, предпринялъ рядъ изслѣдованій, результаты которыхъ приведены ниже. Когда же оказалось, что выдѣленіе перваго продукта реакціи, т.-е. амидонитрила, въ видѣ его хлористой соли не представляетъ затрудненій, были изслѣдованы также нѣкоторыя свойства амидонитриловъ. Свободныхъ амидонитриловъ въ чистомъ состояніи получено до сихъ поръ немного. Извѣстно, что амидо-ацетонитрилъ <sup>2)</sup> кипитъ при 58° при 15 mm. давленія и что характеръ ами-

<sup>1)</sup> Журналъ русск. физ.-химич. общ. 1881. XIII, 505.

<sup>2)</sup> A. Klages; Journal f. praktische Chemie, N. F. LXV, 188. Анализа полученнаго соединенія авторомъ не было сдѣлано.

довой группы въ немъ вполне сохранился; амидо-пропионнитрилъ <sup>1)</sup> былъ полученъ въ видѣ маслянистой жидкости, при стояніи быстро разлагавшейся; чистый, какъ это показываютъ результаты анализовъ, амидонитрилъ каприловой кислоты былъ полученъ Erlenmeyer'омъ и Sigel'емъ <sup>2)</sup> въ видѣ маслянистой жидкости, застывавшей при—5°, въ водѣ почти нерастворимой, въ алкоголь же и эфиръ легко растворимой; амидонитрилъ маленовой кислоты <sup>3)</sup> образуетъ игольчатые кристаллы, плавящіеся при 184,5°, и не разлагается при кристаллизаціи изъ кипящей воды.

Нѣкоторый интересъ предпринятой мной работы заключается также и въ томъ, что реакція между цианистымъ аммоніемъ и кетонами представляетъ удобный методъ для полученія и изученія свойствъ  $\alpha$ -амидокислотъ, которыя получаютъ при разложеніи бѣлковъ. Правда, среди продуктовъ разложенія бѣлковъ до сихъ поръ были выдѣлены амидокислоты типа  $\begin{matrix} R \\ | \\ H \end{matrix} > C(NH_2)COOH$ , амидокислотъ же общей формулы  $\begin{matrix} R \\ | \\ R \end{matrix} > C(NH_2)COOH$ , получающихся изъ кетоновъ, тамъ не было найдено, но вопросъ объ амидокислотахъ, образующихся при разложеніи бѣлковъ, далеко еще нельзя считать рѣшеннымъ; возможно, что при болѣе близкомъ знакомствѣ со свойствами различныхъ амидокислотъ среди продуктовъ разложенія бѣлковъ удастся найти также и амидокислоты общей формулы  $\begin{matrix} R \\ | \\ R \end{matrix} > C(NH_2)COOH$ .

<sup>1)</sup> E. Erlenmeyer und Passavant; Annalen der Chemie CC, 120.

<sup>2)</sup> E. Erlenmeyer und Sigel; Annalen der Chemie CLXXVII, 124.

<sup>3)</sup> Wippermann; Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. VII, 767; E. Bamberger und L. Rudolf; Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. XXXV, 1082.

## Экспериментальная часть.

Первые опыты я дѣлалъ съ водными растворами ціанистаго аммонія; впоследствии однако выяснилось, что удобнѣе, особенно съ цѣлью изолированія amidонитриловъ, пользоваться сухимъ ціанистымъ аммоніемъ или же примѣнять его въ спиртовыхъ растворахъ. Методы выдѣленія продуктовъ реакции между ціанистымъ аммоніемъ и кетонами были одинаковы для всѣхъ изслѣдованныхъ мною 7 кетонѡвъ. Поэтому способы выдѣленія амидокислоты и amidонитрила описаны подробно только для ацетона.

*Водный растворъ ціанистаго аммонія* я готовилъ по способу Itner'a <sup>1)</sup> изъ двухъ частей желтой кровяной соли, трехъ частей хлористаго аммонія и десяти частей воды. Соли эти я отдѣльно растворялъ въ указанномъ количествѣ воды и полученные растворы вливалъ въ стеклянную колбу, которая была соединена съ холодильникомъ. Приемникъ былъ закрытъ пробкой съ двумя отверстиями, черезъ одно изъ нихъ проходилъ конецъ трубки холодильника, а черезъ другое была пропущена длинная трубка,

выведенная прямо въ каналъ тяги. Весь приборъ помѣщался въ закрытомъ вытяжномъ шкафу въ виду ядовитости препарата. При нагреваніи цвѣтъ жидкости въ колбѣ скоро измѣнялся, переходя сначала въ свѣтло-, а потомъ въ темно-зеленый. Перегонка продолжалась отъ двухъ до трехъ часовъ, пока не начинались сильные толчки, заставлявшіе прекращать нагреваніе. Въ колбѣ оставалась масса бѣловато-зеленаго цвѣта, а въ приемникѣ получалась безцвѣтная жидкость, которая однако скоро начинала разлагаться, принимая желтый оттѣнокъ.

Поэтому полученный растворъ ціанистаго аммонія немедленно пускался въ дѣло.

300,0 g желтой кровяной соли и 450,0 g хлористаго аммонія давали приблизительно 800 cc. 3,5 %-наго раствора ціанистаго аммонія. Опредѣленіе крѣпости растворовъ ціанистаго аммонія производилось по способу Volhard'a.

Для этого требуются слѣдующіе растворы:

I. Насыщенный на холоду растворъ амміачно-железныхъ квасцовъ  $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2 (\text{SO}_4)_3 + 24\text{H}_2\text{O}$ .

II. Растворъ азотнокислой окиси серебра  $\text{AgNO}_3$ , каждый кубическій сантиметръ котораго соотвѣтствуетъ 0,015 g  $\text{NH}_4\text{CN}$ . Для приготовления этого раствора отвѣшивалась кристаллическая, предварительно слабо прокаленная (не до сплавленія) азотнокислая окись серебра и растворялась въ водѣ съ такимъ расчетомъ, чтобы въ одномъ литрѣ раствора содержалось 57,80 g соли.

III. Растворъ роданистаго аммонія  $\text{NH}_4\text{CNS}$ , титръ котораго установленъ по отношенію къ раствору азотнокислой окиси серебра какъ 1:1.

IV. Химически чистая азотная кислота  $\text{HNO}_3$  уд.

<sup>1)</sup> Gmelins Handbuch IV, 328.



вѣса 1,2 (не содержащая соляной и азотистой кислоты).

Определение по Volhard'у производится слѣдующимъ путемъ: наполняютъ три бюретки—одну растворомъ  $\text{NH}_4\text{CN}$ , крѣпость котораго желаютъ определить, другую—растворомъ  $\text{NH}_4\text{CNS}$ , третью растворомъ  $\text{AgNO}_3$ .

Въ мѣрительную колбу емкости 100 сс. вливаютъ 50,0 сс. титрованного раствора азотнокислой окиси серебра изъ бюретки № 3; въ ту же колбу приливаютъ 15,0 сс. цианистаго аммонія изъ бюретки № 1, затѣмъ еще 45 капель азотной кислоты (уд. в. 1,2) и добавляют водой до 100,0 сс. Смѣсь тщательно взбалтываютъ, пока образовавшійся бѣлый творожистый осадокъ цианистаго серебра не соберется въ крупные комочки и пока не исчезнетъ опализація; тогда жидкость фильтруютъ въ сухую бюретку № 4. Въ фильтратѣ находится растворъ азотнокислой окиси серебра, взятый для осажденія цианистаго аммонія въ избыткѣ; слѣдуетъ теперь определить количество оставшейся въ избыткѣ азотнокислой окиси серебра. Для этой цѣли выпускаютъ изъ бюретки № 4 определенное количество—въ данномъ случаѣ 40 сс.—фильтрата въ Эрленмейеровскую колбу, добавляют 5 сс. желѣзныхъ квасцовъ въ качествѣ индикатора и при тщательномъ и продолжительномъ взбалтываніи приливаютъ осторожно титрованный растворъ роданистаго аммонія, пока не получится слабое красновато-желтое окрашиваніе, не исчезающее при взбалтываніи. Образование краснаго роданистаго желѣза указываетъ на конецъ реакціи и происходитъ отъ первой же лишней капли раствора роданистаго аммонія. Теперь отсчитываютъ число сс.

роданистаго аммонія, потраченныхъ для осажденія избытка азотнокислой окиси серебра. Зная, какая часть фильтрата была взята для титрованія, вычисляютъ, сколько раствора роданистаго аммонія пошло бы на осажденіе азотнокислой окиси серебра, находящейся во всѣхъ 100 сс. жидкости.

Титрованіе повторяютъ еще разъ съ новымъ количествомъ фильтрата изъ бюретки № 4 и при вычисленіи берутъ среднее число, если результаты обоихъ опредѣленій не очень расходятся, иначе же титрованіе дѣлаютъ вновь. Если найденное число вычесть изъ взятаго количества с.с. раствора азотнокислой окиси серебра, получится то число сс. раствора азотнокислой окиси серебра, которое было осаждено цианистымъ аммоніемъ. Такъ какъ 1 сс. раствора азотнокислой окиси серебра соотвѣтствуетъ 0,015 g цианистаго аммонія, то, умножая на этотъ факторъ число сс. раствора азотнокислой окиси серебра, израсходованной на осажденіе цианистаго аммонія, найдемъ содержаніе цианистаго аммонія въ взятомъ количествѣ воднаго раствора цианистаго аммонія; отсюда вычисляемъ %-ное содержаніе цианистаго аммонія въ растворѣ.

При опредѣленіи по этому способу приготовленнаго мною раствора цианистаго аммонія я получилъ, напр., слѣдующія цифры:

15,0 сс. раствора	$\text{NH}_4\text{CN}$
50,0 сс. »	$\text{AgNO}_3$
45 капель	$\text{HNO}_3$
ad 100,0 сс.	$\text{H}_2\text{O}$ .

I опредѣленіе:	40,0 сс. фильтрата;	потрачено	6,9 сс. $\text{NH}_4\text{CNS}$
II »	40,0 сс. »	»	7,0 сс. »

На 100 сс. фильтрата потребовалось бы:

I определение: 17,25 сс.  $\text{NH}_4\text{CNS}$

II „ „ 17,50 „ „

среднее число = 17,38 „ „

Отсюда %-ное содержание цианистаго аммонія въ растворѣ:

$$\frac{(50,0 - 17,38) \cdot 0,015 \cdot 100}{15,0} = 3,26\%$$

Концентрація приготовленныхъ мною водныхъ растворовъ цианистаго аммонія колебалась между 3,22%—3,72%.

Для контроля я сдѣлалъ одно опредѣленіе вѣсовымъ путемъ: 10,1 сс. воднаго раствора цианистаго аммонія я осадилъ растворомъ азотнокислой окиси серебра, подкисливъ затѣмъ жидкость азотной кислотой; промытый, высушенный и прокаленный осадокъ далъ 0,7967 г металлическаго серебра; отсюда крѣпость воднаго раствора = 3,22% цианистаго аммонія, тогда какъ титрованіемъ найдено — 3,26%.

#### Приготовление сухого цианистаго аммонія.

Сухой цианистый аммоній былъ приготовленъ по способу Винау. <sup>1)</sup> Превращенные въ мелкій порошокъ желтая кровяная соль и хлористый аммоній высушивались отдѣльно при 105°—110°. Три части хлористаго аммонія и четыре части желтой кровяной соли тщательно смѣшивались въ ступкѣ и смѣсь помѣщалась въ тугоплавкую реторту отъ 200—250 сс. емкости; узкая часть горла отрѣзывалась во избѣжаніе закупориванія осѣдающимъ цианистымъ аммо-

<sup>1)</sup> Annales de chimie et de physique, LXVII, 231.

ніемъ. Въ тубулусъ пріемника вставляется на пробкѣ газоотводная трубка, выведенная прямо въ тягу. Пріемникъ сильно охлаждается смѣсью снѣга съ поваренной солью, такъ какъ цианистый аммоній кипитъ уже при 36°. Реторта нагревается на сѣткѣ сначала слабо, потомъ нагреваніе быстро усиливается и продолжается до почернѣнія содержимаго реторты; быстрое нагреваніе повышаетъ выходъ цианистаго аммонія. Въ пріемникѣ получается частью безцвѣтный, частью желтоватый кристаллическій возгонъ; вначалѣ осѣдаютъ длинные иголки, потомъ образуется сплошная кристаллическая корка по стѣнкамъ пріемника. Сухого цианистаго аммонія получается до 50% по отношенію къ взятому количеству безводной желтой кровяной соли; теоретическій же выходъ цианистаго аммонія = 47,7%. Въ виду того, что въ полученномъ цианистомъ аммоніи можетъ быть небольшая примѣсь хлористаго аммонія <sup>1)</sup>, перешедшаго вмѣстѣ съ парами цианистаго аммонія, во всѣхъ опытахъ примѣнялся небольшой избытокъ цианистаго аммонія, который нисколько не вредитъ реакціи.

#### Дѣйствіе цианистаго аммонія на ацетонъ.

Для своей работы я пользовался продажнымъ ацетономъ отъ Kahlbaum'a; для очищенія препаратъ былъ взболтанъ съ насыщеннымъ воднымъ раство-

<sup>1)</sup> По изслѣдованіямъ Н. Н. Любавина (Журн. русск. физ.-хим. общ. XIV, 282) цианистый аммоній, полученный по описанному способу, содержитъ обыкновенно небольшую примѣсь хлористаго аммонія.

ромъ углекислаго кали и обезвоженъ хлористымъ кальціемъ; температура кипѣнія его была  $56,0^{\circ}$ — $56,6^{\circ}$ <sup>1)</sup> при 763 mm. давленія.

#### А. Дѣйствіе воднаго раствора ціанистаго аммонія.

Первый опытъ: 400 cc. 3,72% воднаго раствора ціанистаго аммонія я настаивалъ съ 19,6 g ацетона, что соотвѣтствуетъ молекулярнымъ отношеніямъ.

Второй опытъ: 370 cc. 3,72% воднаго раствора ціанистаго аммонія я настаивалъ съ 9,1 g ацетона, т.-е. на 1 частицу ацетона было взято 2 частицы ціанистаго аммонія.

Объ смѣси оставлены на 20 часовъ<sup>2)</sup> при обыкновенной температурѣ, при чемъ смѣсь перваго опыта была золотисто-желтаго цвѣта, а другая смѣсь приняла вишнево-красный цвѣтъ (безъ сомнѣнія, въ дѣствіе разложенія взятаго въ избыткѣ ціанистаго аммонія). Къ обѣмъ смѣсямъ прибавлено равное по объему количество соляной кислоты (уд. в. = 1,19), что сопровождалось выдѣленіемъ бѣлаго дыма и небольшимъ разогрѣваніемъ смѣси. Кислая жидкости подвергнута кипяченію въ теченіе 4 часовъ съ восходящимъ холодильникомъ, при чемъ обѣ жидкости стали немного свѣтлѣе.

1) Всѣ опредѣленія температуры кипѣнія производились съ пробирными короткими термометрами Anschütz'a. По Beilstein'у (I, 976) температура кипѣнія ацетона— $56,3^{\circ}$  и  $56,53^{\circ}$  (corr.).

2) По изслѣдованіямъ В. С. Гулевича, (I. с.), наивысшій выходъ  $\alpha$ -амидо-изобутириновой кислоты (74%) теоретическаго выхода) получается при настаиваніи смѣси ацетона и воднаго раствора ціанистаго аммонія въ теченіе 19 часовъ при обыкновенной температурѣ.

Жидкость выпаривалась на водяной банѣ досуха; остатокъ извлеченъ смѣсью 4 частей спирта и 1 части эфира для отдѣленія хлористаго аммонія, который былъ отсосанъ и промытъ тою же смѣсью. Эфирно-алкогольныя вытяжки вновь выпаривались до суха, и остатокъ снова извлекался смѣсью спирта съ эфиромъ; описанная обработка повторена еще 2—3 раза. Она имѣетъ цѣлью возможно полное удаленіе хлористаго аммонія и соляной кислоты; иначе при послѣдующемъ кипяченіи съ гидратомъ окиси свинца получился бы такой огромный осадокъ, что его нельзя было бы извлечь водой. Полученный въ заключеніе сухой остатокъ растворенъ въ водѣ и растворъ прокипяченъ съ небольшимъ избыткомъ свѣже осажденнаго гидрата окиси свинца, пока проба филтраты, подкисленная азотной кислотой, не давала больше съ растворомъ азотнокислой окиси серебра осадка хлористаго серебра, а лишь едва замѣтную опализацію. При кипяченіи образовался объемистый желтоватый осадокъ хлорокиси свинца, и былъ замѣтенъ довольно сильный запахъ, напоминавшій запахъ триметил-аминна<sup>1)</sup>. Осадокъ былъ отфильтрованъ и еще нѣсколько разъ прокипяченъ съ водою; мутные филтраты, содержавшіе свинцовую соль  $\alpha$ -амидо-изобутириновой кислоты, разложены сѣроводородомъ; филтратъ отъ осадка сѣрнистаго свинца былъ нагрѣваніемъ освобожденъ отъ сѣроводорода и затѣмъ прокипяченъ съ продажной углекислой окисью мѣди.

1) Такой же запахъ былъ слышенъ и при соотвѣтствующей обработкѣ продукта реакціи ціанистаго аммонія съ метил-этил-кетонемъ—и съ диэтил-кетонемъ. Попытки къ выясненію причины происхожденія указаннаго запаха не было сдѣлано по недостатку времени.

Темно-синій фільтратъ, сгущенный выпариваніемъ до начала кристаллизаціи, выдѣлили при охлажденіи темно-синіе листочки съ фіолетовымъ оттѣнкомъ, которые были отсосаны и промыты небольшимъ количествомъ холодной воды; маточный растворъ сильно сгущенъ выпариваніемъ, и остатокъ мѣдной соли осажденъ прибавленіемъ спирта съ эфиромъ.

Въ первомъ опытѣ получено 29,0 g мѣдной соли  $\alpha$ -амидо-изобутириновой кислоты (произошла маленькая потеря). При второмъ опытѣ выдѣлено 16,0 g мѣдной соли. Выражая полученное количество въ %, найдемъ, что первый опытъ далъ 64%, а второй, гдѣ было взято 2 частицы цианистаго аммонія на 1 частицу ацетона, — 77% мѣдной окиси.

### Б. Дѣйствіе сухого цианистаго аммонія.

Третій опытъ: 10,0 g сухого цианистаго аммонія, приготовленнаго по вышеописанному способу Вінеаи, я настаивалъ съ 12,0 g ацетона (приблизительно соотвѣтственно молекулярнымъ отношеніямъ) <sup>1)</sup> и 24,0 g спирта въ теченіе 19 часовъ, при чемъ темно-желтый цвѣтъ жидкости не измѣнился; послѣ этого я прибавилъ сюда еще 210 cc спирта и 250 cc соляной кислоты (уд. в. = 1,19) и кипятилъ смѣсь 5 часовъ съ восходящимъ холодильникомъ.

Полученную хлористую соль  $\alpha$ -амидо-изобутириновой кислоты я перевелъ вышеописаннымъ пу-

<sup>1)</sup> Здѣсь, какъ и во всѣхъ другихъ опытахъ съ сухимъ цианистымъ аммоніемъ, былъ взятъ нѣкоторый избытокъ послѣдняго. По расчету въ данномъ случаѣ требовалось лишь 9,0 g цианистаго аммонія.

темъ сперва въ свинцовую, а затѣмъ въ мѣдную соль, которой было получено 20,0 g, что составляетъ 73% теоретическаго выхода.

Только что описанный опытъ показываетъ такимъ образомъ, что реакція ацетона съ цианистымъ аммоніемъ идетъ не только въ водныхъ, но и въ спиртовыхъ растворахъ. Н. Н. Любавинъ, дѣйствуя сухимъ цианистымъ аммоніемъ на валераль, также убѣдился, что гидrolитическая диссоціація цианистаго аммонія не является условіемъ, необходимымъ для реакціи между альдегидами и цианистымъ аммоніемъ. Возможность примѣненія спиртовыхъ растворовъ цианистаго аммонія для реакціи съ кетонами представляетъ большое удобство въ нѣкоторыхъ случаяхъ, напр., при полученіи amidонитриловъ или при опытахъ съ кетонами, нерастворимыми въ водѣ.

Въ четвертомъ опытѣ я имѣлъ въ виду выдѣлить промежуточный продуктъ реакціи цианистаго аммонія съ ацетономъ, т.-е. амидо-изобутирино-нитрилъ, воспользовавшись для этой цѣли способомъ Лірра <sup>1)</sup>.

Въ своей работѣ о дѣйствіи синильной кислоты на изобутиль-альдегидъ-амміакъ, Лірр указалъ на то, что при взбалтываніи прореагировавшей смѣси альдегидъ-амміака и синильной кислоты съ 5% соляной кислотой получается хлористый амидо-изовалеронитрилъ, между тѣмъ какъ имидонитрилъ и гидроксинитрилъ не даютъ при этихъ условіяхъ хлористыхъ солей и легко извлекаются эфиромъ. Пересыщая затѣмъ кислую жидкость амміакомъ и вновь взбалтывая съ эфиромъ, извлекаютъ свободный amidонитрилъ, который осаждается въ видѣ хлористой соли при пропу-

<sup>1)</sup> Annalen der Chemie CCV, 8.

сканіи тока сухого хлористоводороднаго газа въ обезвоженную и охлажденную эйирную вытяжку. Пропуская сухой хлористоводородный газъ въ высушенную и охлажденную первую эйирную вытяжку, Липп раздѣлил находящіеся въ ней имидонитрилъ и гидроксинитрилъ, изъ которыхъ первый выдѣлился въ видѣ хлористой соли, и послѣдній остался въ растворѣ.

Примѣненіе воднаго раствора ціанистаго аммонія было бы весьма неудобно, такъ какъ жидкость, подлежащая извлеченію эйиромъ, имѣла бы большой объемъ; поэтому я этотъ опытъ сдѣлалъ съ сухимъ ціанистымъ аммоніемъ и, кромѣ того, безъ прибавленія спирта, потому что, какъ оказалось, ацетонъ самъ весьма хорошій растворитель ціанистаго аммонія. Въ виду того, что реакція между ацетономъ и сухимъ ціанистымъ аммоніемъ протекаетъ довольно бурно, примѣнялся восходящій холодильникъ.

13,0 g сухого ціанистаго аммонія настаивались съ 16,5 g ацетона въ теченіе 19 часовъ, и послѣ этого къ красной жидкости прибавлено 216 cc. 5% соляной кислоты (уд. в. 1,025) <sup>1)</sup>, при чемъ не было замѣтно ни разогрѣванія, ни выдѣленія паровъ, но былъ слышенъ запахъ синильной кислоты, и жидкость получила сильно кислую реакцію.

Послѣ тщательнаго взбалтыванія кислой жидкости она была повторно извлечена эйиромъ, пока въ него

1) Т.-е. такое количество, которое могло бы со все́мъ взятымъ количествомъ ціанистаго аммонія дать хлористый аммоній. Столь же соляной кислоты пошло бы для образованія хлористой соли амидонитрила и въ томъ случаѣ, если бы выходъ амидонитрила былъ 100%-ный, такъ какъ изъ одной частицы ціанистаго аммонія получается одна частица

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} > C(CN). NH_2. HCl.$$

больше ничего не переходило; эйирныя вытяжки—А, оставшаяся кислая водная жидкость — Б; эйирныя вытяжки (А) были высушены хлористымъ кальціемъ. При пропусканіи въ нихъ при сильномъ охлажденіи снѣгомъ съ поваренной солью тока сухого хлористоводороднаго газа, произошло лишь небольшое помутнѣніе жидкости, но никакого кристаллическаго осадка хлористаго имидонитрила не выдѣлилось. Эйиръ былъ тогда отогнанъ; получившійся небольшой остатокъ состоялъ изъ хлористаго аммонія съ примѣсью хлористаго амидонитрила, какъ въ этомъ можно было легко убѣдиться подъ микроскопомъ (см. ниже: хлористый α—амидо-изобутиринонитрилъ), гидроксинитрила же въ немъ не найдено. Къ оставшейся водной жидкости Б прибавленъ амміакъ до сильно щелочной реакціи и жидкость вновь повторно извлечена эйиромъ. Эйирныя вытяжки высушены хлористымъ кальціемъ. Водная щелочная жидкость, оставшаяся послѣ вторичнаго извлеченія эйиромъ,—В. Эйирныя обезвоженные вытяжки насыщены при сильномъ охлажденіи токомъ сухого хлористоводороднаго газа. Черезъ короткое время началось выдѣленіе бѣлыхъ хлопьевъ, а затѣмъ эйирный растворъ превратился въ бѣлую кашцеобразную массу. При пропусканіи хлористоводороднаго газа вмѣсто стеклянной трубки удобнѣе погружать въ жидкость широкую часть воронки, соединенной съ газопроводной трубкой, ибо стеклянная трубка легко закупоривается выдѣляющимися кристаллами. Кристаллическая масса хлористаго амидонитрила была отсосана, промыта безводнымъ эйиромъ и оставлена въ эксиккаторѣ надъ сѣрной кислотой и рядомъ съ кусочками фѣдкаго кали. Водная жидкость (В) (см. выше) была смѣшана съ

равнымъ по объему количествомъ соляной кислоты (уд. в.=1,19) и прокипячена 4 часа съ восходящимъ холодильникомъ; по вышеописанному способу изъ нея была приготовлена затѣмъ мѣдная соль. Хлористаго амидонитрила получено 9,6 g=28% теоретическаго выхода; мѣдной соли  $\alpha$ -амидо-изобутириновой кислоты выдѣлено 1,4 g=4%.

Дѣйствіе ціанистаго аммонія на ацетонъ было еще изслѣдовано въ 6 опытахъ, произведенныхъ при различныхъ условіяхъ, съ цѣлью посмотрѣть нельзя ли улучшить выходы. Ціанистый аммоній и ацетонъ примѣнялись при этихъ реакціяхъ въ эквимолекулярныхъ количествахъ.

Пятый опытъ: 8,2 g сухого ціанистаго аммонія и 10,9 g ацетона настаивались  $\frac{3}{4}$  часа при обыкновенной температурѣ, затѣмъ нагревались въ герметически закупоренной склянкѣ не выше 50° въ течение 2 часовъ.

Шестой опытъ: 8,2 g ціанистаго аммонія и 10,9 g ацетона настаивались 6 часовъ при обыкновенной температурѣ.

Седьмой опытъ: 8,2 g ціанистаго аммонія и 10,9 g ацетона настаивались 22 часа при обыкновенной температурѣ.

Восьмой опытъ: 8,2 g ціанистаго аммонія и 10,9 g ацетона настаивались 48 часовъ при обыкновенной температурѣ.

Девятый опытъ: 17,1 g ціанистаго аммонія и 22,5 g ацетона настаивались 2 часа при 50° въ герметически закупоренной склянкѣ.

Десятый опытъ: 4,3 g ціанистаго аммонія и 5,6 g ацетона настаивались 2 часа при 60° — 70° въ герметически закупоренной склянкѣ.

В ы х о д ы:

Опытъ.	Хлористаго амидонитрила.	Мѣдной соли.
I	—	64% (потеря)
II	—	77%
III	—	73%
IV	28%	4%
V	28%	2%
VI	29%	1%
VII	28%	20%
VIII	30%	5%
IX	15% (?)	не приготовлена
X	43% (?)	„

Изъ этой таблицы видно, что выходы получаются хорошіе, когда продуктъ реакціи обрабатывается съ цѣлью полученія амидокислоты; наилучшій выходъ дала смѣсь ціанистаго аммонія и ацетона, настаивавшаяся въ течение 19—20 часовъ при обыкновенной температурѣ. Выходы оказываются значительно хуже, когда продуктъ реакціи выдѣляютъ въ видѣ хлористаго амидонитрила; наилучшій выходъ амидонитрила + кислота и въ этомъ случаѣ наблюдался при 22 часовомъ настаиваніи.

*Хлористый нитрилъ  $\alpha$ -амидо-изобутириновой кислоты  $(CH_3)_2C(CN).NH_2HCl$*

Это соединеніе получается, какъ выше было написано, при осажденіи эфирнаго раствора амидонитрила хлористоводороднымъ газомъ; оно представляетъ собою бѣлый рыхлый порошокъ; при осажденіи же абсолютно-алкогольнаго раствора безводнымъ эфиромъ получаютъ микроскопическія пластинки, имѣю-

ція слѣдующія кристаллографическія свойства: тонкія, вытянутыя косыя таблички, частью 4-, частью 6-стороннія, иногда игольчатые кристаллы. Уголь затемнѣнія 1—2° съ длиннымъ ребромъ (Na-свѣтъ). Кристаллы по длинѣ отрицательны <sup>1)</sup>.

Анализъ хлористаго  $\alpha$ -амидо-изобутиринонитрила:

II.	0,2495 g	вещества	дали	0,1671 g	H <sub>2</sub> O	и	0,3658 g	CO <sub>2</sub> <sup>2)</sup>
III.	0,1214 g	„	„	24,8 cc.	N	при	18°	и 754mm. давления
IV.	0,1804 g	„	„	37,2 cc.	N	„	18°	„ 750 „ „
V.	0,1864 g	„	„	0,2194 g	AgCl	} <sup>3)</sup>		
VI.	0,3237 g	„	„	0,3817 g	AgCl			

	Найдено:					Вычислено:	
	II	III	IV	V	VI	среднее	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> Cl
C	39,98%	—	—	—	—	39,98%	39,80%
H	7,49%	—	—	—	—	7,49%	7,53%
N	—	23,24%	23,33%	—	—	23,29%	23,28%
Cl	—	—	—	29,10%	29,15%	29,13%	29,39%
						99,89	100,00

<sup>1)</sup> Это и слѣдующія кристаллографическія изслѣдованія были любезно произведены профессоромъ В. С. Гулевичемъ.

<sup>2)</sup> Опредѣленіе содержанія С и Н произведено путемъ сожженія вещества съ хромовокислой окисью свинца; въ передней части трубки, кромѣ возстановленной мѣдной сѣтки, была положена серебряная спираль.

<sup>3)</sup> Опредѣленіе содержанія хлора обычнымъ путемъ въ данномъ случаѣ не примѣнимо, такъ какъ осадокъ хлористаго серебра заключаетъ въ себѣ и органическое серебряное соединеніе. Поэтому опредѣленіе хлора производилось по способу Lipp'a (l.c.): мелко раздробленный порошокъ разбалтывается въ колбочкѣ въ безводномъ этиловомъ эфирѣ, и въ жидкость пускается сухой аммиачный газъ, при чемъ вся соляная кислота даетъ съ аммиакомъ осадокъ хлористаго аммонія. Смѣсь оставляютъ на сутки, закрывъ колбочку пробкой, затѣмъ осадокъ отфильтровываютъ промывають безводнымъ эфиромъ, растворяють полученный напшатырь въ водѣ, фильтр тщательно промывають водою и полученный водный растворъ осаждаютъ азотнокислой окисью серебра.

Хлористый  $\alpha$ -амидо-изобутиринонитрилъ, подобно всѣмъ нижеописаннымъ хлористымъ солямъ амидонитриловъ, на воздухѣ не расплывается. Это соединеніе въ водѣ и абсолютномъ алкоголѣ очень легко растворимо, легко растворимо въ горячемъ глицеринѣ, нерастворимо въ сѣроуглеродѣ, бензолѣ, ацетонѣ, хлороформѣ, петролейномъ и этиловомъ эфирѣ. Изъ растворовъ въ абсолютномъ алкоголѣ осаждается сѣроуглеродомъ, петролейнымъ и этиловымъ эфиромъ. Водный растворъ хлористаго  $\alpha$ -амидо-изобутиринонитрила показываетъ рѣзко кислую реакцію на лакмусовую бумажку, но цвѣта конговой бумажки не измѣняетъ. Было изслѣдовано отношеніе этой соли къ нѣкоторымъ реактивамъ: съ <sup>1)</sup> щавелевой, <sup>2)</sup> виннокаменной, <sup>3)</sup> пикриновой, <sup>4)</sup> фосфорно-молибденовой, <sup>5)</sup> фосфорно-вольфрамовой кислотами, <sup>6)</sup> съ желтой и <sup>7)</sup> красной кровяной солью, <sup>8)</sup> съ азотнокислой окисью ртути, <sup>9)</sup> съ воднымъ и <sup>10)</sup> со спиртовымъ растворомъ сулемы, <sup>11)</sup> съ растворомъ іодистаго висмута въ іодистомъ кали, <sup>12)</sup> съ растворомъ іодной ртути въ іодистомъ кали, <sup>13)</sup> съ пикриновой кислотой и ѣдкимъ натромъ, <sup>14)</sup> съ двухромокислымъ кали, <sup>15)</sup> съ воднымъ растворомъ хлорной платины—осадковъ не даетъ. Приблизительно при 144°—146° вещество плавится съ разложеніемъ. При нагреваніи съ растворомъ ѣдкаго натра выдѣленіе паровъ аммиака замѣчается лишь черезъ нѣкоторое время послѣ разложенія хлористаго  $\alpha$ -амидо-изобутиринонитрила, но не въ началѣ; то же явленіе наблюдается и при кипяченіи съ окисью магнія. При обработкѣ дымящейся соляной кислотой на холоду этотъ хлористый амидонитрилъ переходитъ въ хлористую соль амида амидо-изобутириновой кислоты.

При кипяченіи съ соляной кислотой (уд. в=1,19) образуется амидо-изобутириновая кислота; мѣдная соль, полученная вышеописаннымъ путемъ (стр. 19) изъ хлористаго амидонитрила, была анализирована <sup>1)</sup> VП. 0,2738 g вещества дали 0,0812 g CuO.

Найдено:	Вычислено:
VП.	для $C_8H_{16}CuN_2O_4$
Cu 23,70%	23,75%

Какъ вещество, содержащее амидную группу, хлористый амидо-изобутиринонитрилъ даетъ хлороплатинатъ. Такимъ образомъ какъ синтезъ, такъ и свойства и анализъ вещества показываютъ, что оно представляетъ собой дѣйствительно хлористую соль нитрила  $\alpha$ -амидо-изобутириновой кислоты.

*Хлороплатинатъ хлористаго нитрила  $\alpha$ -амидо-изобутириновой кислоты*  $[(CH_3)_2 C(CN).NH_2.HCl]_2 PtCl_4$ .

Спиртовый растворъ хлористой соли амидонитрила былъ смѣшанъ съ спиртовымъ растворомъ хлорной платины, жидкость выпарена въ безвоздушномъ пространствѣ при обыкновенной температурѣ.

Осадокъ извлеченъ эфиромъ для удаленія избытка хлорной платины.

VIII 0,1053 g вещества, высушеннаго при 105°, дали 0,0357 g Pt

Найдено:	Вычислено:
VIII	для $C_8H_{18}PtN_4Cl_6$
Pt 33,90%	33,71%

*Хлористый амидъ  $\alpha$ -амидо-изобутириновой кислоты.*  
 $(CH_3)_2 C(NH_2).CONH^2.HCl$

3,0 g хлористаго  $\alpha$ -амидо-изобутиринонитрила растворены въ 10,0 g дымящейся соляной кислоты, по

истеченіи 3 часовъ растворъ вылить въ плоскую чашку. Черезъ сутки выдѣлились довольно крупныя толстыя призмы, которыя отфильтрованы, промыты абсолютнымъ алкоголемъ и оставлены надъ сѣрной кислотой и рядомъ съ кусочками ѣдкаго кали, пока вѣсъ ихъ не пересталъ уменьшаться. Эти кристаллы на воздухъ быстро мутнѣютъ, въ водѣ легко растворяются, но растворъ имѣетъ сверхъ ожиданія рѣзко кислую реакцію на лакмусовую бумажку, на что впрочемъ указалъ и Lipp (l.c.), описывая свойства хлористаго амида амидо-изовалерьяновой кислоты. Въ эфирѣ вещество не растворимо, въ абсолютномъ алкоголѣ нѣсколько растворимо.

IX. 0,2742 g вещества, высушеннаго надъ сѣрной кислотой, дали 47,4 cc. N при 18° и 750 mm. давленія.

Найдено:	Вычислено:
IX.	для $C_4H_{11}N_2OCl$
N 19,56%	20,25%

Другую часть этого соединенія я перекристаллизовалъ изъ теплой воды, при чемъ оказалось, что при перекристаллизациі изъ воды часть хлористаго амида  $\alpha$ -амидо-изобутириновой кислоты переходитъ въ  $\alpha$ -амидо-изобутириновую кислоту.

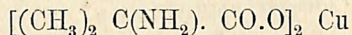
X. 0, 1476 g перекристаллизованной соли, высушенной надъ сѣрной кислотой, дали 18,7 cc. N при 18° и 756 mm. давленія.

XI. 0,1128 g того же вещества дали 14,8 cc. N при 22° и 748 mm. давленія.

Найдено:	Вычислено:
X	для $C_4H_9NO_2$
N 14,45%	13,61%
XI	
N 14,48%	



*Мѣдная соль α-амидо-изобутириновой кислоты.*



была раньше описана W. Heintz'омъ <sup>1)</sup>, F. Tiemann'омъ и L. Friedländer'омъ <sup>2)</sup> и В. С. Гулевичемъ <sup>3)</sup>. Она кристаллизуется въ формѣ мелкихъ синихъ листочковъ съ фіолетовымъ оттѣнкомъ, которые едва замѣтно окрашиваютъ 95° спиртъ, но въ водѣ легко растворяются съ темно-синимъ цвѣтомъ.

Анализъ высушенной при 120° мѣдной соли далъ слѣдующіе результаты:

XII	0,3539 g	вещества	дали	33,9 cc N	при 21°и 754 mm.	давления.
XIII	0,2804 g	"	"	27,0 cc. N	" 22°и 747 "	"
XIV	0,2865 g	"	"	0,0851 g		CuO
XV	0,2531 g	"	"	0,0756 g		CuO
XVI	0,2780 g	"	"	0,0825 g		CuO

	Найдено:					Вычислено:
	XII	XIII	XIV	XV	XVI	для C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> CuN <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
N	10,73%	10,61%	—	—	—	10,48%
Cu	—	—	23,73%	23,87%	23,71%	23,75%

**Дѣйствіе ціанистаго аммонія на метиль-этиль-кетонъ CH<sub>3</sub>—CO—C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.**

Полученные отъ Kahlbaum'a два препарата высушены хлористымъ кальціемъ и очищены дробной пергонкой.

Они кипѣли I. при 78,5°—81,6° <sup>4)</sup> и 751mm. давления.

II » 79,1°—80,3° и 763 mm. »

Дѣйствіе ціанистаго аммонія на этотъ кетонъ было изслѣдовано только въ 3 опытахъ съ воднымъ рас-

<sup>1)</sup> Annalen der Chemie CXСII, 344, CXСVIII, 42.

<sup>2)</sup> Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. XIV, 1971.

<sup>3)</sup> Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. XXXIII, 1900.

<sup>4)</sup> По Beilstein'у (I, 995) температура кипѣнія этого кетона — 80,6°.

творомъ ціанистаго аммонія, съ цѣлью изученія свойствъ образующейся при этомъ кислоты; соотвѣтствующаго ей амидонитрила не было приготовлено.

Первый опытъ: 14,5 g кетонъ и 266 cc. 3,32% воднаго раствора ціанистаго аммонія настаивались въ теченіе 19 часовъ при комнатной температурѣ.

Второй опытъ: смѣсь 14,5 g кетона и 271 cc. 3,27% воднаго раствора ціанистаго аммонія оставлена на 19 часовъ при обыкновенной температурѣ.

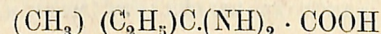
Третьй опытъ: взято 14,5 g кетона и 541 cc. 3,27% воднаго раствора ціанистаго аммонія, и эта смѣсь настаивалась въ теченіе 19 часовъ при комнатной температурѣ.

Въ первыхъ двухъ опытахъ ціанистый аммоній былъ взятъ въ такомъ количествѣ, что на одну часть кетона приходилась одна частица ціанистаго аммонія, а въ третьемъ—ціанистый аммоній былъ взятъ въ двойномъ количествѣ. Цвѣтъ первыхъ двухъ смѣсей послѣ настаиванія былъ желтый, между тѣмъ какъ послѣдній опытъ далъ красную жидкость.

Методъ для полученія ожидаемой α-амидо-метиль-этиль-уксусной кислоты былъ тотъ же, какъ и описанный у ацетона. Выходъ мѣдной соли въ 3 опытахъ:

I.	опытъ	далъ	57%	теоретическаго	выхода	мѣдной	соли
II.	»	»	53%	»	»	»	»
III.	»	»	51%	»	»	»	»

*α-Амидо-метиль-этиль-уксусная кислота.*



Представляетъ собою бѣлые кристаллы, которые подъ микроскопомъ оказываются косыми призмами съ косымъ затемнѣніемъ. Кислота имѣетъ нейтраль-

ную реакцію, сладкій вкус<sup>1)</sup> и легко возгоняется, не плавясь, весьма легко растворима въ водѣ, легко въ горячемъ спиртѣ, мало въ холодномъ, а въ эфирѣ не растворима.

XVII 0,1443 g вещества, высушеннаго при 105°, дали 15,8 cc. N при 21° и 742 mm. давления.

XVIII 0,2146 g того же вещества дали 22,8 cc. N при 17° и 746 mm. давления.

	Найдено:		Вычислено:
	XVII	XVIII	для C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>
N	12,06%	12,01%	11,99%

Эта кислота и ея мѣдная соль были, почти одновременно со мною, приготовлены М. Slimmer'омъ<sup>2)</sup>, который эти соединения получилъ изъ циангидрина метиль-этиль-кетона. Нагрѣвая метиль-этиль-кетонъ съ безводной синильной кислотой 24 часа при 80° въ закрытой трубѣ и дѣйствуя на образовавшійся циангидринъ амміакомъ въ абсолютно-алкогольномъ растворѣ, онъ затѣмъ приготовилъ обычнымъ путемъ амидокислоту въ количествѣ 60% теоретическаго выхода. По описанію М. Slimmer'а кислота имѣетъ слѣдующія свойства: она возгоняется въ запаянномъ капиллярѣ при 307,5° (corr) и растворима въ 15 частяхъ кипящаго абсолютнаго алкоголя и въ 170 частяхъ того-же растворителя при 15°; при 20° она растворяется въ 2,57 частяхъ воды и водный ея растворъ болѣе сладкій, чѣмъ растворъ гликоколя. Изъ крѣпкаго воднаго раствора α-амидо-метиль-этиль-уксусной кислоты горячій алкоголь выдѣляетъ мелкія призмы.

<sup>1)</sup> Растворимыя въ водѣ α-амидокислоты вообще обладаютъ болѣе или менѣе сладкимъ вкусомъ (Sternberg, Chem. Centralblatt 1899, II, 58.)

<sup>2)</sup> Berichte der deutschen chem. Gesellsch. XXXV, 406.

Мѣдная соль α-амидо-метиль-этиль-уксусной кислоты. [(CH<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)C(NH<sub>2</sub>).CO.O]<sub>2</sub> Cu + 2H<sub>2</sub>O.

Темно-синіе игольчатые кристаллы съ фіолетовымъ отбѣнкомъ подъ микроскопомъ являются звѣздчатыми сростками длинныхъ призмъ и 6-стороннихъ пластинокъ. Соль эта кристаллизуется съ 2 частицами воды:

XIX. 4,2393 g вещества, высушеннаго между фильтровальной бумагой, потеряли при 105°—0,4491 g.

XX. 2,3970 g вещества другого приготовления потеряли при такомъ же высушиваніи 0,2675 g.

	Найдено:		Вычислено:
	XIX	XX	для C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> CuN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> O	10,59%	11,16%	10,85%

По М. Slimmer'у мѣдная соль α-амидо-метиль-этиль — уксусной кислоты, которая не только въ водѣ, но и въ алкогольѣ легко растворима, при медленномъ испареніи воднаго раствора кристаллизуется съ 3 частицами кристаллизаціонной воды.

XXI. 0,2123 g вещества, высушеннаго при 105°—110°, дали 17,2 cc. N при 17° и 758 mm. давления.

XXII. 0,3182 g того же вещества дали 0,0842 g CuO.

	Найдено:		Вычислено:
	XXI	XXII	для C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> CuN <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
N	9,31%	—	9,49%
Cu	—	21,14%	21,49%

Опредѣлена растворимость этой соли въ водѣ:

XXIII. 19,020 g раствора, насыщеннаго при 18°, дали 3,5760 g остатка, высушеннаго при 105°:

слѣдовательно 100 частей воды растворятъ 23,15 частей соли, или одна часть соли растворяется въ 4,32 частяхъ воды; растворы имѣють темно-синій цвѣтъ. Въ спиртѣ вещество замѣтно растворимо, въ эфирѣ не растворимо.

*Никкелевая соль α-амидо-метилъ-этилъ-уксусной кислоты.*  $[(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{NH}_2)\cdot\text{CO}\cdot\text{O}]_2 \text{Ni}$

получена при кипяченіи воднаго раствора амидокислоты съ углекислымъ никкелемъ. Тотчасъ же при охлажденіи горячаго раствора выдѣлились игольчатые кристаллы нѣжно-голубого цвѣта.

Иголки имѣють затемнѣніе, параллельное ихъ длинному ребру; оптический характеръ положительный.

XXIV. 0,4118 g вещества, высушеннаго при  $105^\circ$ , дали 33,4 cc. N при  $16^\circ$  и 760 mm. давленія.

XXV. 0,3280 g того же вещества оставили при прокаливаніи и повторномъ смачиваніи съ азотной кислотой 0,0846 g NiO.

	Найдено:		Вычислено:
	XXIV	XXV	для $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{NiN}_2\text{O}_4$
N	9,39%	—	9,65%
Ni	—	20,25%	20,17%

Въ горячей водѣ вещество довольно растворимо, въ холодной водѣ трудно.

**Дѣйствіе ціанистаго аммонія на диэтилъ-кетонъ**  
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}$ .

Полученный въ 3 порціяхъ отъ Kahlbaum'a кетонъ высушенъ хлористымъ кальціемъ и очищенъ дробной перегонкой.

I.	Порція кигѣла при $100,5^\circ - 101,8^\circ$	<sup>1)</sup> и 749 mm. давленія.
II.	” ” ”	$101,1^\circ - 102,1^\circ$ и 760 ” ”
III.	” ” ”	$99,3^\circ - 100,5^\circ$ и 726 ” ”

Съ этимъ кетономъ было сдѣлано 5 опытовъ, изъ которыхъ 3 первые съ воднымъ растворомъ ціанистаго аммонія, а остальные два—съ сухимъ. При смѣшеніи диэтилъ-кетона съ воднымъ растворомъ ціанистаго аммонія, кетонъ оказался трудно растворимымъ въ водной жидкости; поэтому смѣсь настаивалась при взбалтываніи помощью машины. Къ смѣсямъ второго и третьяго опыта было прибавлено небольшое количество (60,0 g) спирта, для того, чтобы растворить кетонъ въ растворѣ ціанистаго аммонія. За исключеніемъ третьяго опыта, гдѣ было взято двойное по расчету количество ціанистаго аммонія, въ остальныхъ опытахъ кетонъ и ціанистый аммоній примѣнялись въ количествахъ, соотвѣтствовавшихъ ихъ молекулярнымъ вѣсамъ. Въ трехъ первыхъ опытахъ продуктъ реакціи былъ переведенъ въ амидокислоту, а въ четвертомъ и пятомъ опытахъ былъ приготовленъ амидонитрилъ, остатки же его переведены въ амидокислоту.

Первый опытъ: 11,6 g диэтилъ-кетона и 173 cc. 3,41% воднаго раствора ціанистаго аммонія настаивались 20 часовъ при обыкновенной температурѣ.

Второй опытъ: 19,0 g кетона и 274 cc. 3,55% воднаго раствора ціанистаго аммонія настаивались 19 часовъ при обыкновенной температурѣ.

Третій опытъ: 19,0 g кетона и 548 cc. 3,55%

<sup>1)</sup> По Beilstein'у (I:997) диэтилъ-кетонъ кипитъ при  $102,7^\circ$  и 760 mm. давленія.

воднаго раствора ціанистаго аммонія настаивались 19 часовъ при обыкновенной температурѣ.

Четвертый опытъ: 20,5 g кетона и 11,7 g сухого ціанистаго аммонія настаивались 2 часа при 60°—70° въ герметически закупоренной склянкѣ.

Пятый опытъ: 20,5 g кетона и 11,7 g сухого ціанистаго аммонія настаивались 20 час. при обыкновенной температурѣ.

#### В ы х о д ы.

Опытъ.	Хлористаго амидонитрила.	$\alpha$ -амидо-диэтилъ-укусной кислоты.
I	—	23%
II	—	17%
III	—	19%
IV	40%	6%
V	35%	5%

Амидо-диэтилъ-укусная кислота и соотвѣтствующій хлористый амидонитрилъ были получены, какъ выше описано при ацетонѣ, съ тѣмъ только различіемъ, что мѣдная соль кислоты, очень плохо кристаллизовавшаяся, была переведена въ свободную кислоту, которая и была взвѣшена.

*Хлористый нитрилъ  $\alpha$ -амидо-диэтилъ-укусной кислоты*  $(C_2H_5)_2C(CN) \cdot NH_2 \cdot HCl$ .

Сухой хлористый водородъ осаждаетъ амидонитрилъ изъ его эфирнаго раствора въ видѣ бѣлыхъ хлопьевъ, которые въ водѣ, абсолютномъ алкоголѣ, а при нагреваніи и въ глицеринѣ, легко растворимы, труднѣе растворяются въ ацетонѣ и хлороформѣ, и не растворимы въ сѣроуглеродѣ, бензолѣ, петролейномъ и без-

водномъ этиловомъ эфирѣ. Вещество плавится въ капиллярахъ при 110°—113° съ разложеніемъ. При нагреваніи въ сухой пробиркѣ хлористая соль этого амидонитрила, а также и слѣдующихъ двухъ амидонитриловъ (остальные не были изслѣдованы въ этомъ отношеніи), сначала выдѣляетъ пары хлористаго водорода, затѣмъ плавится, при болѣе сильномъ нагреваніи застываетъ и, наконецъ, возгоняется. Соединеніе это, промытое безводнымъ эфиромъ и высушенное при обыкновенной температурѣ надъ сѣрной кислотой и рядомъ съ кусочками фѣдкаго кали, было анализировано безъ всякаго дальнѣйшаго очищенія.

XXVI. 0,1540 g вещества дали 25,1 cc. N при 18° и 765 mm. давленія.

XXVII. 0,1883 g вещества дали 30,6 cc. N при 18° и 755 mm. давленія.

	Найдено:	Вычислено:
	XXVI	XXVII
		для $C_6H_{13}N_2Cl$ .
N	18,82%	18,51% <sup>1)</sup> 18,89%

*$\alpha$ -амидо-диэтилъ-укусная кислота*  
 $(C_2H_5)_2C(NH_2)COOH$ .

была раньше описана F. Tiemann'омъ и L. Friedländer'омъ<sup>2)</sup>. Эта кислота кристаллизуется въ видѣ иго-

1) Надо замѣтить, что опредѣленія азота во всѣхъ анализированныхъ мною амидокислотахъ и хлористыхъ соляхъ амидонитриловъ иногда даютъ слишкомъ низкія цифры, что зависитъ отъ того, что эти соединенія довольно легко возгоняются. Вслѣдствіе этого нѣсколько болѣе сильное нагреваніе мѣдной сѣтки во время вытѣсненія воздуха токомъ углекислоты влечетъ за собой потерю небольшого количества азота изъ вещества, какъ въ этомъ легко убѣдиться прямымъ опытомъ.

2) Berichte der deutschen chem. Gesellsch. XIV, 1971.

лочекъ и довольно крупныхъ табличекъ. Въ водѣ она легко растворима, въ холодномъ спиртѣ трудно, въ горячемъ легче, въ эфирѣ же нерастворима. Она, какъ и другія растворимыя въ водѣ  $\alpha$ -амидокислоты, имѣетъ сладкій вкусъ и нейтральную реакцію. Эта кислота была мной получена въ видѣ мѣдной соли также изъ хлористой соли ея нитрила.

*Мѣдная соль*  $[(C_2H_5)_2C(NH_2).COO]_2Cu$

была получена Tiemann'омъ и Friedländer'омъ (I. c.) Она въ моихъ опытахъ кристаллизовалась очень трудно, въ видѣ мелкихъ кристалловъ; въ водѣ она очень легко растворяется съ темно-синимъ цвѣтомъ, въ спиртѣ—очень мало.

XXVIII. 0,2450 g высушеннаго при  $110^{\circ}$ — $120^{\circ}$  вещества дали 0,0602 g CuO.

	Найдено:	Вычислено:
	XXVIII	для $C_{12}H_{24}CuN_2O_4$ .
Cu	19,63%	19,64%

**Дѣйствіе ціанистаго аммонія на метиль-изобутиль-кетонъ**  $(CH_3)_2.CN.CH_2.CO.CH_3$ .

Полученный отъ Kahlbaum'a метиль-изобутиль-кетонъ былъ высушенъ хлористымъ кальціемъ и очищенъ дробной перегонкой. Взята для опытовъ фракція, переходившая при  $113,7^{\circ}$ — $114,9^{\circ}$  <sup>1)</sup> и 746 mm. давления.

Было сдѣлано 2 опыта при разныхъ условіяхъ:

Первый опытъ: смѣсь ціанистаго аммонія и кетона

<sup>1)</sup> По Beilstein'y (I, 999) температура кипѣнія= $115,5^{\circ}$  при 745 mm. давления.

нагрѣвалась 2 часа при  $60^{\circ}$ — $70^{\circ}$  въ герметически закупоренной склянкѣ.

Второй опытъ: смѣсь ціанистаго аммонія и кетона оставлена 20 часовъ при обыкновенной температурѣ. Количество взятаго кетона и ціанистаго аммонія въ обоихъ случаяхъ было одинаковое: 16,3 g кетона и 8,3 g ціанистаго аммонія въ спиртовомъ растворѣ.

В ы х о д ы .

Опытъ.	Хлористаго амидонитрила.	Мѣдной соли.
I.	53%	10%
II.	43%	17%

*Хлористый нитрилъ  $\alpha$ -амидо-метиль-изобутиль-уксусной кислоты*  $(CH_3)_2.CN.CH_2.C(=O).NH_2.HCl$ .

Бѣлый кристаллическій порошокъ, полученный по способу Lipp'a, растворяется въ тѣхъ же растворителяхъ, какъ хлористый нитрилъ  $\alpha$ -амидо-диэтиль-уксусной кислоты.

Изъ абсолютно-алкогольнаго раствора это вещество эфиромъ не осаждается, въ отличие отъ хлористаго  $\alpha$ -амидо-изобутиринонитрила.

Вещество было высушено надъ сѣрной кислотой и рядомъ съ кусочками ѣдкаго кали, а затѣмъ часть его перекристаллизована изъ теплой воды, при чемъ, какъ показало опредѣленіе азота, вещество не изменилось.

XXIX. 0,2569 g неперекристаллизованной соли дали 40,5 cc. N при  $21,5^{\circ}$  и 740 mm. давления.

XXX. 0,1682 g перекристаллизованной изъ воды соли дали 25,6 cc. N при  $20^{\circ}$  и 756 mm. давления.

	Найдено:		Вычислено:
	XXIX	XXX	для $C_7H_{15}N_2Cl$ .
N	17,23%	17,17%	17,26%

*Нитрилъ α - амидо - метилъ - изобутилъ - уксусной кислоты*  
 $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 > C(CN)NH_2$ .

Для получения свободного амидонитрила я растворил хлористую соль нитрила α - амидо - метилъ - изобутилъ - уксусной кислоты въ водѣ, нейтрализовалъ кислый растворъ амміакомъ и извлекалъ амидонитрилъ эфиромъ. Эфирный растворъ былъ высушенъ хлористымъ кальціемъ и эфиръ выпаренъ подъ уменьшеннымъ давленіемъ; оставшаяся жидкость кипѣла при 77°—79° подъ давленіемъ 11,5 mm. (температура водяной бани = 89°).

Свободный амидонитрилъ представляетъ собою безцвѣтную жидкость. Запахъ его своеобразный, нѣсколько напоминаетъ запахъ пиперидина, но съ отѣвкомъ кетоннаго запаха. Съ соляной кислотой амидонитрилъ слабо дымитъ. Реакція воднаго раствора сильно щелочная. Въ эфирѣ легко растворимъ; съ водою трудно смѣшивается и легче ея; въ абсолютномъ алкогольѣ легко растворяется и удѣльно тяжелѣе послѣдняго.

XXXI. Изъ 0,1713 g перегнанной при 11,5 mm. давленія жидкости получено при опредѣленіи азота по Kjeldahl'ю  $NH_3$  въ количествѣ, соотвѣтствующемъ 0,03775 g N.

XXXII. 0,2047 g того же вещества дали  $NH_3$  въ количествѣ, соотвѣтствующемъ 0,04497 g N.

	Найдено:		Вычислено:
	XXXI	XXXII	для $C_7H_{14}N_2$ .
N	22,04%	21,97%	22,25%

*Возстановленіе нитрила α-амидо-метилъ-изобутилъ-уксусной кислоты.*

Въ кипящій растворъ амидонитрила въ абсолютномъ алкогольѣ внесенъ по возможности быстро металлическій натрій въ видѣ мелкихъ кусочковъ въ такомъ количествѣ, чтобы на одну частицу амидонитрила приходилось приблизительно 16 атомовъ натрія. Смѣсь нагрѣвалась съ восходящимъ холодильникомъ на водяной банѣ, пока весь металлическій натрій не растворился, затѣмъ жидкость была разведена водой и подвергнута перегонкѣ съ холодильникомъ, пока еще переходила щелочная жидкость. Перегонъ подкисленъ соляной кислотой и выпаренъ на водяной банѣ досуха. Сухой остатокъ извлекался холоднымъ спиртомъ, отсосанная жидкость выпаривалась досуха, остатокъ вновь извлекался спиртомъ, и эта операція повторялась нѣсколько разъ до полного удаленія хлористаго аммонія. Полученный въ заключеніе сгущенный спиртовый растворъ смѣшанъ съ избыткомъ спиртоваго раствора хлорной платины. Осадокъ образовался не тотчасъ, а черезъ нѣкоторое время. Черезъ сутки оранжевый осадокъ былъ отсосанъ, промытъ спиртомъ и высушенъ надъ сѣрной кислотой. Полученный хлороплатинатъ былъ перекристаллизованъ изъ теплой воды, въ которой онъ легко растворился; по охлажденіи изъ раствора выдѣлились кристаллы въ видѣ оранжево-желтыхъ, чрезвычайно тонкихъ листочковъ, собранныхъ метелками.

Подъ микроскопомъ кристаллы оказались ромбическими и 6-гранными табличками; затемнѣніе діагональное, виденъ выходъ центрально лежащей острой бисектриссы. Цвѣтныя кольца выражены неясно;

плоскость оптических осей параллельна короткой диагонали;  $\rho > \rho'$ ; оптический характер отрицательный; система, повидимому, ромбическая.

XXXIII. 0,2798 g вещества, высушенного при  $105^{\circ}$ — $110^{\circ}$ , дали при прокаливании 0,0894 g Pt.

XXXIV. 0,3821 g того же вещества дали при прокаливании 0,1247 g Pt.

XXXV. Изъ 0,3728 g того же вещества получилось 15,0 cc. N при  $21^{\circ}$  и 758 mm. давления.

	Найдено:		
XXXIII	XXXIV	XXXV	
Pt 31,95%	32,63%	—	
N —	—	4,53%	
	Вычислено для:		
$C_{12}H_{32}PtN_2Cl_6$	$C_7H_{20}PtN_2Cl_6$	$C_{14}H_{36}PtN_2Cl_6$	
Pt 31,84%	36,09%	30,44%	
N 4,59%	5,20%	4,39%	

Формула  $C_{12}H_{32}PtN_2Cl_6$  соответствует хлороплатинату амина  $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 > CH(NH_2)$ , формула  $C_7H_{20}PtN_2Cl_6$  — хлороплатинату диамина  $CH_3 > C(NH_2) - CH_2(NH_2)$ , а формула  $C_{14}H_{36}PtN_2Cl_6$  хлороплатинату амина  $CH_3 > C(NH_2) - CH_3$ .

На основании полученных при анализах результатов приходится таким образом предположить, что при восстановлении амидонитрила произошло отщепление нитрильной группы.

Медная соль  $\alpha$ -амидо-метилъ-изобутилъ-уксусной кислоты,  $[(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 > C(NH_2) \cdot CO \cdot O]_2Cu$ , кристаллизуется въ видѣ свѣтло-синихъ листочковъ,

весьма мало растворимыхъ въ спиртѣ, трудно растворимыхъ въ холодной водѣ.

XXXVI. 0,1657 g высушенного между фильтровальной бумагой вещества дали при прокаливании 0,0372 g CuO.

	Найдено:	Вычислено:
	XXXVI	для $C_{14}H_{28}CuN_2O_4$
Cu	17,94%	18,07%

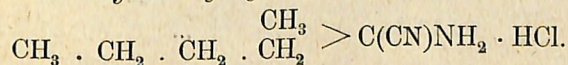
Дѣйствіе ціанистаго аммонія на нормальный метилъ-бутилъ-кетонъ.  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 > CO$ .

Kahlbaum'овскій препаратъ былъ высушенъ хлористымъ кальціемъ и очищенъ дробной перегонкой; температура кипѣнія при 770 mm. давления была отъ  $126,5^{\circ}$ — $128,0^{\circ}$  1).

16,0 g этого кетона нагрѣты въ герметически закупоренной склянкѣ въ теченіе 2 часовъ при  $60^{\circ}$ — $70^{\circ}$  съ 9,6 g ціанистаго аммонія въ спиртовомъ растворѣ. По окончаніи настаиванія были приготовлены по вышеописаннымъ методамъ хлористый амидонитрилъ и медная соль нормальной  $\alpha$ -амидо-метилъ-бутилъ-уксусной кислоты.

Выходы были очень хорошіе, а именно было получено: 51% (теоретическаго выхода) хлористаго амидонитрила и 37% медной соли кислоты.

Хлористый нитрилъ нормальной  $\alpha$ -амидо-метилъ-бутилъ-уксусной кислоты



Это соединеніе представляетъ собой бѣлый кристаллическій порошокъ, который легко растворяется въ

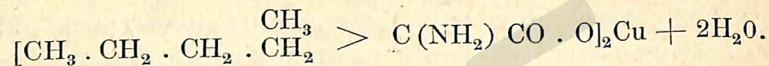
1) По Beilstein'у, (I, 998,) температура кипѣнія этого кетона— $127^{\circ}$ .

водѣ, абсолютномъ алкогольѣ, хлороформѣ и при нагрѣваніи въ глицеринѣ, труднѣ растворимъ въ ацетонѣ и весьма мало въ бензолѣ. Въ безводномъ этиловомъ и петролейномъ эфирѣ и въ сѣроуглеродѣ не растворимъ. Изъ растворовъ въ абсолютномъ алкогольѣ не осаждается этиловымъ эфиромъ. Плавится при 90° съ небольшимъ разложеніемъ. Вещество было высушено надъ сѣрной кислотой и рядомъ съ кусочками ѣдкаго кали.

XXXVII. 0,2565 g вещества дали 39,5 cc. N при 19° и 750 mm. давленія.

	Найдено:	Вычислено:
	XXXVII	для C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> Cl
N	17,34%	17,26%.

*Мѣдная соль нормальной α-амидо-метиль-бутилъ-уксусной кислоты.*



При медленной кристаллизаціи получились красивыя синія иголки съ фіолетовымъ оттѣнкомъ, которыя и въ водѣ и въ спиртѣ сравнительно легко растворяются. Кристаллы содержатъ 2 частицы кристаллизаціонной воды.

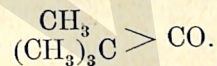
XXXVIII. 1,8774 g вещества, высушеннаго надъ сѣрной кислотой, потеряли при 110°—0,1693 g.

	Найдено:	Вычислено:
	XXXVIII	для C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> CuN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> O	9,01%	9,29%.

XXXIX. 0,3659 g вещества, высушеннаго при 110°, дали 0,0815 g CuO.

	Найдено:	Вычислено:
	XXXIX	для C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> CuN <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Cu	17,80%	18,07%.

**Дѣйствіе ціанистаго аммонія на пинаколинь или третичный метиль-бутилъ-кетонъ**



Полученный отъ Kahlbaum'a кетонъ высушенъ хлористымъ кальціемъ и подвергнутъ дробной перегонкѣ. Температура кипѣнія 104,5°—106,0°<sup>1)</sup> при 770 mm. давленія. 17,0 g этого кетона настаивались 2 часа при 60°—70° съ спиртовымъ растворомъ ціанистаго аммонія въ герметически закупоренной склянкѣ. Послѣ обработки по вышеописанному методу получились 34% (теоретическаго выхода) хлористаго амидонитрила и 8% соотвѣтствующей амидокислоты, которая вслѣдствіе малаго количества (2,0 g) не была подробнѣ изслѣдована. При кипяченіи съ углекислой окисью мѣди мѣдной соли не образовалось.

Сравнительно малый выходъ продуктовъ этого опыта далъ мнѣ мысль изслѣдовать осадокъ хлорокиси свинца на присутствіе въ немъ органическихъ веществъ, свинцовыя соединенія которыхъ могли быть мало растворимы въ водѣ; однако при выпариваніи фильтрата отъ осадка сѣрнистаго свинца, полученнаго при разложеніи хлорокиси свинца сѣроводородомъ, органическихъ веществъ въ жидкости не оказалось.

<sup>1)</sup> По Beilstein'у (I, 999) температура кипѣнія третичнаго метиль-бутилъ-кетона—106° (i. D).



Хлористый нитрилъ  $\alpha$ -амидо-метиль-псевдо-бутилъ-уксусной кислоты.  $\text{C}(\text{CN}) \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ .

Полученная по вышеупомянутому способу хлористая соль амидонитрила представляет собою бѣлый кристаллическій порошокъ. Растворимость ея въ разныхъ жидкостяхъ такая же, какъ у ея изомеровъ. Изъ раствора въ абсолютномъ алкогольѣ этиловымъ эфиромъ осаждается въ видѣ очень длинныхъ и тонкихъ иголокъ, собранныхъ звѣздчатыми сростками.

Плавится эта соль съ разложениемъ при  $155^\circ - 156^\circ$ .

Промытое безводнымъ эфиромъ и высушенное при обыкновенной температурѣ надъ сѣрной кислотой и рядомъ съ кусочками ѣдкаго кали, вещество дало при анализѣ слѣдующій результатъ:

L.	0,2315 g	вещ.	дали	35,25	сс. N	при	21 <sup>0</sup>	и	743	mm.	давл.
XLI.	0,1699 g	"	"	25,4	сс. N	"	18 <sup>0</sup>	"	750	"	"
XLII.	0,3247 g	"	"	48,6	сс. N	"	19 <sup>0</sup>	"	749	"	"

Въ первыхъ двухъ анализахъ былъ взятъ промытый, но не перекристаллизованный хлористый амидонитрилъ, а для третьяго анализа вещество было осаждено этиловымъ эфиромъ изъ раствора въ абсолютномъ алкогольѣ.

		Найдено		Вычислено
	XL	XLI	XLII	для $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Cl}$
N	16,80%	16,91%	16,83% <sup>1)</sup>	17,26%.

**Дѣйствіе ціанистаго аммонія на метиль-гексилъ-кетонъ**  $\text{C}_6\text{H}_{16} > \text{CO}$ .

Метиль-гексилъ-кетонъ былъ мною приготовленъ изъ рициноловокислаго барита, который въ свою оче-

<sup>1)</sup> См. примѣчаніе на страницѣ 37.

редь, былъ полученъ изъ кастороваго масла, омыленнаго ѣдкимъ натромъ. Масло кипятилось въ теченіе нѣсколькихъ часовъ съ растворомъ ѣдкаго натра, и щелочная жидкость, по охлажденіи ея, подвергнута дробному осажденію хлористымъ баріемъ, съ такимъ расчетомъ, что сначала была прибавлена только  $\frac{1}{3}$  того количества хлористаго барія, которое приблизительно нужно было бы для осажденія всѣхъ содержащихся въ растворѣ кислотъ.

Полученный при осажденіи бѣлый осадокъ (главнымъ образомъ стеариновокислаго барита) былъ промытъ водой. Фильтратъ и промывныя воды вновь осаждены растворомъ хлористаго барія, который на этотъ разъ прибавлялся, пока еще получался осадокъ. Осадокъ этотъ, имѣвшій желтоватый цвѣтъ и состоявшій изъ рициноловокислаго барита, былъ отсосанъ и многократно промытъ большимъ количествомъ воды до полного удаленія хлоридовъ; затѣмъ осадокъ былъ отжатъ и высушенъ между пропускной бумагой. Сухіе комки баритовой соли были растерты въ ступкѣ и порошокъ перекристаллизованъ изъ горячаго спирта, при чемъ полученный растворъ профильтрованъ черезъ нагрѣвательную воронку. Изъ темно-желтаго фильтрата выдѣлились мелкіе кристаллы, которые были отсосаны, промыты спиртомъ и высушены между пропускной бумагой.

Такимъ путемъ изъ  $1\text{K}^0$  кастороваго масла мною было получено 600 g рициноловокислаго барита. Эта соль была подвергнута сухой перегонкѣ и при томъ при 12,5 mm. давленія, согласно указаніямъ Kraft'a <sup>1)</sup>, который нашелъ, что сухая перегонка со-

<sup>1)</sup> Berichte der deutschen chem. Gesellsch. XIX, 1717.

лей, именно баритовыхъ, при такихъ условіяхъ да-  
еть лучшій выходъ альдегидовъ и кетоновъ. Для  
этой цѣли сухой порошокъ рициоловокислаго барита  
вносился отдѣльными порціями по 50 г въ стеклян-  
ную реторту емкостью въ 250 сс., помѣщенную въ  
воздушную баню и соединенную съ приемникомъ,  
который, въ свою очередь находился въ сообщеніи  
съ водянымъ насосомъ. Когда давленіе понижалось  
до 12,5 мм., воздушная баня постепенно нагрѣва-  
лась. Вещество плавилось, когда температура бани  
было 110°, а при 170° начиналось разложеніе. При  
180°—210° переходила главная часть образующагося  
при этой перегонкѣ метилъ-гексилъ-кетона; перегонъ  
былъ желтаго цвѣта и обладалъ сильнымъ своеобраз-  
нымъ запахомъ, напоминавшимъ запахъ *Oi segae*.

Изъ 450 г баритовой соли рициоловой кислоты  
получено 44,0 г неочищенного кетона, который послѣ  
высушиванія хлористымъ кальціемъ подвергнутъ дроб-  
ной перегонкѣ. Послѣ двукратной перегонки этотъ  
кетонъ имѣлъ температуру кипѣнія: 174,0°—176,0°<sup>1)</sup>  
при давленіи 770 мм., главная часть перешла при  
174,0°—175,0°. Въ очищенномъ видѣ кетонъ былъ  
безцвѣтнымъ, но своеобразный запахъ остался.

18,5 г метилъ-гексилъ-кетона были смѣшаны съ  
8,8 г ціанистаго аммонія въ спиртовомъ растворѣ;  
смѣсь нагрѣвалась 2 часа при 70° въ герметически  
закупоренной склянкѣ, причемъ она приняла темно-  
бурую цвѣтъ. Обычнымъ путемъ были получены—

1) По Veilstein'у—(I, 1002) температура кипѣнія метилъ-гексилъ-  
кетона = 171° — 171,5°  
172,6° — 173,1° при 752,7 мм. давленія  
172,3° — 172,6° „ 754,8 „ „

7,3 г хлористаго нитрила  $\alpha$ -амидо-метилъ-гексилъ-  
уксусной кислоты, что=26% теоретическаго выхода,  
и, кромѣ того 7,4 г или 29% теоретическаго выхода  
амидокислоты.

*Хлористый нитрилъ  $\alpha$ -амидо-метилъ-гексилъ-  
уксусной кислоты.*

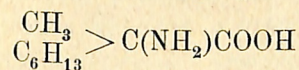


Это соединеніе, какъ и другіе хлористые амидо-  
нитрилы, представляетъ собою бѣлый кристаллическій  
порошокъ, который изъ раствора въ абсолютномъ ал-  
коголѣ не осаждается эфиромъ и обладаетъ раство-  
римостью одинаковою съ тремя предыдущими хлори-  
стыми амидонитрилами.

XLIII. 0,2614 г вещества, высушеннаго надъ сѣр-  
ной кислотой и рядомъ съ кусочками ѣдкаго кали,  
дали 33,5 сс. N при 16° и 749 мм давленія.

	Найдено:	Вычислено:
	XLIII.	для $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}_2\text{Cl}$
N	14,62%	14,72%.

*$\alpha$ -амидо-метилъ-гексилъ-уксусная кислота.*



Эта амидокислота по своимъ физическимъ свой-  
ствамъ напоминаетъ высшія жирныя кислоты: она  
жирная на ощупь, плаваѣтъ на поверхности маточ-  
наго раствора и кристаллизуется мелкими листочка-  
ми, собранными въ розетки, иногда очень крупныя.  
Она возгоняется не плаваясь; замѣтнаго вкуса вслѣд-  
ствіе малой растворимости не имѣетъ; въ горячей

водѣ легко растворима, въ холодномъ спиртѣ трудно растворима.

XLIV. 0,3975 g вещества, высушеннаго надъ сѣрной кислотой, дали 28,5 cc. N при 19° и 748 mm. давления.

	Найдено:	Вычислено:
	XLIV.	для $C_9H_{19}NO_2$
N	8,05%	8,11%.

При кипячені воднаго раствора этой кислоты съ углекислой окисью мѣди образовались слѣды почти нерастворимой даже въ горячей водѣ мѣдной соли.

### Результаты изслѣдованій.

Изъ моей работы слѣдуетъ такимъ образомъ, что реакція между ціанистымъ аммоніемъ и вышеуказанными кетонами жирнаго ряда протекаетъ хорошо и даетъ отъ 40—88% выхода, если изъ продукта реакціи (послѣ настаиванія въ теченіе около 20 часовъ или послѣ 2-хчасового нагрѣванія при 50°—70°) сначала извлекается амидонитрилъ, а остатокъ переводится въ амидокислоту. Въ тѣхъ опытахъ, гдѣ продуктъ реакціи прямо переводился въ амидокислоту, выходы были для ацетона 73—77%, для метиль-этиль-кетона 51—57% и для диэтиль-кетона 17—23%; диэтиль-кетонъ, какъ кетонъ, не содержащій группы  $CH_3$ , и съ кислымъ сѣрнистокислымъ натріемъ реагируетъ трудно <sup>1)</sup>.

Вышеописанную реакцію кетоновъ съ ціанистымъ аммоніемъ можно назвать общимъ способомъ для получения амидокислотъ и амидонитриловъ изъ кетоновъ, особенно въ виду того, что возможность примѣненія спиртовыхъ растворовъ ціанистаго аммонія дѣлаетъ эту реакцію пригодной и для кетоновъ, не растворимыхъ въ водѣ.

Реакція съ ціанистымъ аммоніемъ примѣнима не

<sup>1)</sup> Annalen der Chemie CLXXIX, 322.

только къ кетонамъ, но и къ нѣкоторымъ альдегидамъ, какъ это показали работа Н. Н. Любавина <sup>1)</sup> о дѣйстви ціанистаго аммонія на уксусный и валерьяновый альдегиды и изслѣдованія Curtius'a и Jay'a <sup>2)</sup>, получившіе метилень-амидо-ацетонитрилъ, дѣйствуя ціанистымъ калиемъ и хлористымъ аммоніемъ на формальдегидъ.

Такъ какъ реакція между ціанистымъ аммоніемъ и кетонами совмѣщаетъ въ себѣ обѣ отдѣльных фазы примѣнявшейся раньше реакціи амміака съ ціангидринами, то она представляетъ собой значительное упрощеніе въ technikѣ. Къ сожалѣнію, только одинъ изъ авторовъ, дѣйствовавшихъ амміакомъ на ціангидрины, даетъ точныя указанія относительно выходовъ, и такимъ образомъ нельзя сказать, какой методъ даетъ лучшіе выходы.

Въ примѣненіи къ кетонамъ реакція съ ціанистымъ аммоніемъ протекаетъ менѣе бурно, чѣмъ въ примѣненіи къ альдегидамъ. Нагрѣваніе смѣси кетона съ ціанистымъ аммоніемъ, повидимому, даже нѣсколько повышаетъ выходы, тогда какъ при реакціи съ альдегидами смѣсь приходится охлаждать. Имидонитриловъ и гидросинитриловъ, являющихся какъ продуктъ разложенія имидонитриловъ типа  $R-CN(CN)NH_2$ , кетоны не даютъ.

При опытахъ съ 3 изомерными метиль-бутиль-кетонами ясно сказалось вліяніе строенія: нормальный кетонъ далъ 88% теоретическаго выхода, съ изосоединеніемъ получилось 62%, а съ третичнымъ всего 42%. Пониженіе выхода для третичнаго изо-

1) Журналъ русск. физ.-химическ. общ. 1881. XIII, 505.

2) Berichte der deutschen chem. Gesellsch. XXVII, 59.

мера, представляющаго накопленіе метильныхъ группъ при одномъ атомѣ углерода, можно отнести къ случаямъ такъ называемаго «sterische Behinderung».

Хлористыя соли имидонитриловъ получаютъ изъ продуктовъ реакціи ціанистаго аммонія съ кетонами непосредственно въ чистомъ видѣ. Они представляютъ собой хорошо кристаллизующіяся стойкія вещества, способныя давать соединенія съ хлорной платиной. При омыленіи они переходятъ въ амиды соответствующихъ амидокислотъ и въ амидокислоты. Свободные имидонитрилы—по крайней мѣрѣ, нитрилъ  $\alpha$ -амидо-метиль-изобутиль-уксусной кислоты—болѣе стойки, чѣмъ имидонитрилы изъ альдегидовъ: только что упомянутый имидонитрилъ, напр., перегоняется подъ уменьшеннымъ давленіемъ безъ всякаго разложенія и при храненіи въ теченіе 7 мѣсяцевъ также не показываетъ ни малѣйшихъ признаковъ разложенія.

Сравненіе растворимости мѣдныхъ солей амидокислотъ, получающихся изъ альдегидовъ и изъ кетоновъ, показываетъ, что значительно легче растворяются мѣдныя соли амидокислотъ изъ кетоновъ, т.-е. амидокислотъ, не содержащихъ незамѣщеннаго атома водорода при  $\alpha$ -углеродномъ атомѣ. Такъ, напр., мѣдныя соли  $\alpha$ -амидо-масляной <sup>1)</sup>,  $\alpha$ -амидо-валерьяновой <sup>2)</sup> кислотъ и лейцина очень трудно растворимы даже въ горячей водѣ, тогда какъ мѣдныя соли соответствующихъ амидокислотъ, полученныхъ мною изъ кетоновъ, оказались легко растворимыми даже въ холодной водѣ.

1) Beilstein, (I, 1197).

2) Beilstein, (I, 1199).

## Положенія.

---

1. Способъ полученія амидонитриловъ и амидокислотъ дѣйствиємъ цианистаго аммонія на кетоны примѣнимъ въ жирномъ ряду, по крайней мѣрѣ до девятаго члена этого ряда.

2. Дѣйствіе цианистаго аммонія на альдегиды и кетоны представляетъ собою, сравнительно съ послѣдовательнымъ дѣйствиємъ на эти соединенія синильной кислоты и амміака, значительное упрощеніе въ технику.

3. Образующіеся амидонитрилы выдѣляются въ видѣ совершенно чистыхъ хлористыхъ солей.

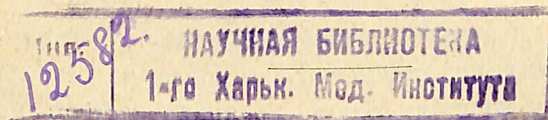
4. Выходъ амидонитриловъ и амидокислотъ не уменьшается образованіемъ имидосоединеній.

5. Примѣненіе сухого цианистаго аммонія или спиртового его раствора представляетъ нѣкоторыя преимущества передъ примѣненіемъ водныхъ растворовъ его.

6. Мѣдныя соли низшихъ амидокислотъ легче рас-

творимы, чѣмъ тѣ же соли высшихъ амидокислотъ. Въ соединенiяхъ изомерныхъ мѣдныхъ соли нормальныхъ амидокислотъ легче растворимы, чѣмъ соли другихъ изомеровъ.

7. Желательно болѣе подробное изученiе свойствъ различныхъ амидокислотъ, въ виду важности этого вопроса для выясненiя строенiя различныхъ бѣлковъ.



ЗАМѢЧЕННЫЯ ОПЕЧАТКИ.

		<i>Напечатано:</i>		<i>Должно быть:</i>	
9-я страница	1-я строка	снизу	nasandi		nascendi
31-я	"	4-я	"	сверху	кетонъ
32-я	"	7-я	"	снизу	капиллярѣ
34-я	"	13-я	"	"	съ азотной
39-я	"	10-я	"	"	плавится около 84°
46-я	"	15-я	"	"	XL
46-я	"	3-я	"	"	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_{13} \end{matrix} > \text{CO}$
49-я	"	16-я	"	"	плавится при 104°—105° съ разложенiемъ.