

№ 566  
Копия  
9

10 <sup>6</sup>/<sub>208</sub>

ДѢЙСТВІЕ  
ЦІАНИСТАГО АММОНІЯ

НА

КЕТОНЫ РЯДА  $C_nH_{2n-7}.CO. C_nH_{2n+1}$ .

ДИССЕРТАЦІЯ

НА СТЕПЕНЬ

МАГИСТРА ФАРМАЦІИ

Я. А. ЯВЕЛОВА.



МОСКВА.

Типо-Литографія «Росскаго Товарищества печатного и издательскаго дѣла».

Чистые пруды, Мясницкая пер., соб. д.

1904.

64076

4566

Копия

1-1008-1

10/6  
228

3-1008-3045

547.65  
9-18

# ДѢЙСТВІЕ ЦІАНИСТАГО АММОНІЯ

НА

НЕТОНЫ РЯДА  $C_nH_{2n-7}.CO.C_nH_{2n+1}$ .

N12512

1941

ДИССЕРТАЦІЯ  
НА СТЕПЕНЬ  
МАГИСТРА ФАРМАЦІЇ  
Я. А. ЯВЕЛОВА.

N12512.

НАУЧНА БІБЛІОТЕКА  
1-го Харк. Мед. Інститута

МОСКВА.  
Типо-Литографія «Русскаго Товарищества печатного и издательскаго дѣла».  
Частное пруды, Мызьининовъ пер., соб. X.  
1904.

1899 г.

## ВВЕДЕНИЕ.

Реакція, имѣющая мѣсто при дѣйствіи цианистаго аммонія на соединенія, содержащія карбонильную группу CO, была впервые изучена Н. Н. Любавинымъ въ 1881 г. на альдегидахъ <sup>1)</sup>. При дѣйствіи цианистаго аммонія на уксусный и валерьяновый альдегиды Н. Н. Любавинъ, послѣ кипяченія продуктовъ реакціи съ соляной кислотою, получилъ изъ уксуснаго альдегида—аланинъ, а изъ валерьяноваго — лейцинъ; глюксаль <sup>2)</sup> при той же реакціи далъ глуктоколь.

Эти опыты были имъ предприняты съ цѣлью объяснить образованіе амидонитриловъ, которые получаютъ, какъ промежуточные продукты, при известномъ синтезѣ глициновъ изъ альдегидовъ, открытомъ А. Strecker'омъ <sup>3)</sup>. Этотъ синтезъ состоитъ въ дѣйствіи синильной кислоты на альдегид - амміаки и омыливаніи полученнаго продукта крѣпкой минеральной кислотой. Е. Erlenmeyer и его ученики <sup>4)</sup> объяснили этотъ синтезъ такимъ образомъ, что здѣсь первоначально образуется нитрилъ амидокислоты, который, подобно всѣмъ нитриламъ, подвергается гидратации при кипяченіи съ соляной или сѣрной кислотами. Самое же образованіе нитрила изъ альдегид - амміака при дѣйствіи на него

<sup>1)</sup> Н. Н. Любавинъ. Журналъ русск. физ.-химич. общ. XIII. 504.

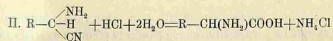
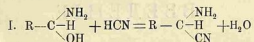
<sup>2)</sup> " " " Журналъ русск. физ.-химич. общ. XIV, 281.

<sup>3)</sup> Adolph Strecker. Annalen der Chemie LXXV, 27.

<sup>4)</sup> E. Erlenmeyer und O. Sigel. Annalen der Chemie CLXXVI, 341; CLXXVII, 111.

E. Erlenmeyer und S. Passavant. Annalen der Chemie CC, 120.

синильной кислотой E. Erlenmeyer рассматривает как этеризацию альдегид-аммиаков, которые представляют собой амидоспирты. Таким образом по Erlenmeyer'у синтез A. Strecker'a выражается слѣдующимъ общимъ уравненіемъ:

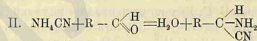
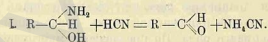


Дѣйствительно, E. Erlenmeyer и O. Sigel <sup>1)</sup> выдѣлили изъ продуктовъ реакціи синильной кислоты на энантол-аммиакъ нитрилъ амидо-каприловой кислоты  $C_7H_{11}(NH_2)(CN)$ , а S. Passavant <sup>2)</sup> въ лабораторіи E. Erlenmeyer'a выдѣлили очень нестойкій нитрилъ аланина  $C_2H_5(NH_2)(CN)$  изъ продуктовъ реакціи синильной кислоты на обыкновенный альдегид-аммиакъ.

Считая промежуточное образование амидонитриловъ въ реакціи A. Strecker'a вполне доказаннымъ, Н. Н. Любавинъ находитъ объясненіе, предложенное E. Erlenmeyer'омъ для образованія этихъ амидонитриловъ, недостаточно обоснованнымъ въ виду того, что, по описанію изучавшихъ эту реакцію, смѣшваніе синильной кислоты съ альдегид-аммиаками всегда сопровождается выдѣленіемъ тепла, и реакція быстро оканчивается. Такія явленія для этеризаціи такой слабой кислоты, какъ синильная, кажутся совершенно невѣроятными.

По мнѣнію же Н. Н. Любавина образованіе нитриловъ амидокислотъ, какъ промежуточныхъ продуктовъ, при синтезѣ A. Strecker'a происходитъ въ двухъ фазахъ. Первая фаза состоитъ въ освобожденіи альде-

гида изъ альдегид-аммиака и образованіи цианистаго аммонія изъ свободнаго аммиака и синильной кислоты, вторая фаза—въ дѣйствиіи цианистаго аммонія на освобожденный альдегидъ. Ходъ этой реакціи можно выразить слѣдующимъ общимъ уравненіемъ:



Свое предположеніе Н. Н. Любавинъ подтверждаетъ еще тѣмъ соображеніемъ, что, какъ это замѣтилъ еще A. Strecker <sup>1)</sup>, при дѣйствиіи синильной кислоты на альдегид-аммиаки выдѣляется нѣкоторое количество цианистаго аммонія. Тоже самое наблюдали E. Erlenmeyer и O. Sigel <sup>2)</sup> при дѣйствиіи синильной кислоты на энантол-аммиакъ  $C_7H_{11}(OH)(NH_2)$ . Кроме того, образованіе въ данномъ случаѣ цианистаго аммонія представляется еще совершенно естественнымъ, если принять во вниманіе, что связь альдегидовъ съ аммиакомъ въ альдегид-аммиакахъ очень слабая и можетъ быть нарушена при обыкновенной температурѣ даже дѣйствиемъ углекислоты.

Такимъ образомъ, возможно предположеніе, что амидонитрилы и, слѣдовательно, продукты ихъ гидратации—глицины можно получить дѣйствиемъ цианистаго аммонія на альдегиды. При этой реакціи происходитъ окисленіе двухъ атомовъ водорода въ цианистомъ аммоніи кислородомъ альдегида и соединеніе образовавшихся остатковъ альдегида и цианистаго аммонія.

Н. Н. Любавину только не удалось выдѣлить въ чистомъ видѣ нитрилы амидокислотъ, такъ какъ они по-

<sup>1)</sup> E. Erlenmeyer und O. Sigel. Annalen der Chemie CLXXVII, 124.

<sup>2)</sup> " " " S. Passavant. Annalen der Chemie CC, 124.

<sup>1)</sup> Adolph Strecker. Annalen der Chemie XCI, 351.

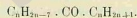
<sup>2)</sup> E. Erlenmeyer und O. Sigel. Annalen der Chemie CLXXVII, 122.

лучались в видѣ веществъ непостоянныхъ и неудобныхъ для изслѣдованія, и онѣ получали ихъ продукты гидратации при дѣйствіи кислотъ—глицины.

Какъ показали изслѣдованія В. С. Гулевича <sup>1)</sup> и Т. В. Васмуса <sup>2)</sup>, предложенная Н. Н. Любавинимъ реакція цианистаго аммонія съ альдегидами оказывается вполнѣ применимой и къ предѣльнымъ кетонамъ жирнаго ряда. По предложенію многоуважаемаго профессора В. С. Гулевича я предпринялъ рядъ наблюдений надъ дѣйствіемъ цианистаго аммонія на кетоны ряда  $C_nH_{2n-2} \cdot CO \cdot C_nH_{2n+1}$  съ цѣлью выяснитъ, применима ли реакція съ цианистымъ аммоніемъ для кетоновъ вышеупомянутаго ряда, и при какихъ условіяхъ возможны лучшіе выходы получаемыхъ продуктовъ.

## Экспериментальная часть.

### А. Синтезы нѣкоторыхъ кетоновъ ряда



Изъ семи кетоновъ, подвергавшихся дѣйствію цианистаго аммонія, только одинъ ацетофенонъ былъ взятъ продажный. Остальныхъ же въ продажѣ не оказалось, и всѣ они, за исключеніемъ безвиль-ацетона, были приготовлены по извѣстному способу Friedel-Crafts'a <sup>1)</sup>. Необходимый для этой реакціи хлористый алюминій приготовлялся слѣдующимъ образомъ <sup>2)</sup>.

Тугоплавкая трубка, длиной въ 80 см. и  $1\frac{1}{2}$  см. въ диаметрѣ, съ одного конца вытягивалась въ узкую трубку; другой конецъ входилъ въ одно изъ двухъ отверстій пробки, при помощи которой трубка соединялась съ банкой, служившей приемникомъ для хлористаго алюминія. Второе отверстие пробки снабжалось газоотводной трубкой, выведенной въ тигу, для удаленія избытка газообразнаго хлористаго водорода. Алюминій былъ взятъ въ стружкахъ и предварительно очищался отъ жира кипяченіемъ со спиртомъ. По наполненіи трубки алюминіемъ въ видѣ слоя, занимавшаго половину ея объема, она помещалась на печь для сжигенія, а вытянутый ея конецъ присоединялся къ аппарату Кирп'а, въ которомъ добывался газообразный

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

<sup>2)</sup> Т. В. Васмусъ. „Дѣйствіе цианистаго аммонія на предѣльные кетоны жирнаго ряда“. Диссертация. Москва 1903 г.

<sup>1)</sup> Annales de chimie et de physique, [6], 1. 507.

<sup>2)</sup> Примѣненіе продажнаго хлористаго алюминія, по наблюденіямъ многихъ авторовъ, сильно понижаетъ выходы кетоновъ.

хлористый водородъ дѣйствіемъ крѣпкой сѣрной кислоты на сплавленный хлористый аммоній. Сначала изъ прибора удалялся воздухъ пропусканіемъ газообразнаго хлористаго водорода при обыкновенной температурѣ въ течение 20 минутъ, и только тогда трубка подвергалась нагреванію на небольшомъ огнѣ. Хлористый алюминій при этомъ возгонялся въ видѣ бѣлыхъ паровъ, которые при охлажденіи осаждались на стѣнкахъ приемника. Изъ 30 г металлическаго алюминія было получено около 120 г хлористой соли его.

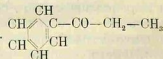
Неудобство вышеописаннаго способа получения хлористаго алюминія состоитъ въ томъ, что отверстие трубки, находящееся внутри приемника, не смотря на всѣ принятія мѣры предосторожности, часто закупоривается возгоняющимся хлористымъ алюминіемъ, такъ что нѣсколько разъ, во время его добыванія, приходится разнимать приборъ и очищать отверстие трубки; при этомъ каждый разъ необходимо снова вытѣснять изъ трубки попавшій въ нее воздухъ, во избѣжаніе опасности взрыва гремучаго газа. Удобнѣе готовить хлористый алюминій дѣйствіемъ газообразнаго хлора на алюминіевую жѣсть по способу Г. Густавсона <sup>1)</sup>. Для этого тугоплавкая трубка, длиной въ 50 см. и 1½ см. въ діаметръ, наполнялась алюминіевой жѣстью, изрѣзанной на мелкія полоски. Съ одного конца трубка присоединялась къ прибору, въ которомъ добывался газообразный хлоръ; другимъ концомъ эта трубка была вставлена (безъ пробки) въ болѣе широкую, закрытую съ другой стороны пробкой трубку, длиной въ 20 см., которая такимъ образомъ служила приемникомъ. Обѣ трубки помѣщались на печь для сожженія. Болѣе длинная трубка нагревалась на небольшомъ огнѣ, начиная съ той части ея, которая была обращена къ прибору для добыванія хлора, при чѣмъ соединеніе хлора съ

<sup>1)</sup> G. Gustavson, J. pr. chem. [2]. LXIII, 110—12.

алюминіемъ сопровождалось выдѣленіемъ свѣта; по мѣрѣ сгорания алюминія подвергали нагреванію и дальнѣйшія части трубки. Хлористый алюминій въ видѣ бѣлыхъ паровъ возгонялся въ широкую трубку-приемникъ. Когда въ послѣдней скопилось достаточное количество хлористаго алюминія, пробка изъ нея вынималась, и широкая трубка-приемникъ надвигалась на болѣе узкую; такимъ образомъ хлористый алюминій выталкивался въ подставленную банку. При такомъ способѣ получения хлористаго алюминія закупорка трубки наблюдалась значительно рѣже; выходы же его были такіе же, какъ при первомъ способѣ получения.

Примѣнить только что описанное видоизмѣненіе къ приготовленію хлористаго алюминія нагреваніемъ алюминія въ токѣ хлористаго водорода представлялось нѣсколько рискованнымъ, въ виду возможности образованія гремучаго газа, вслѣдствіе проникновенія воздуха внутрь трубки, содержавшей водородъ.

Синтезъ фениль-этиль-кетона.



Фениль-этиль-кетонъ приготовлялся по синтезу Friedel—Crafts'a, согласно указаніямъ O. Pampel'я и G. Schmidt'a <sup>1)</sup>.

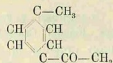
100 г хлористаго алюминія и 500 г сѣрнистаго углерода помѣщались въ хорошо высушенную литровую колбу, черезъ пробку которой проходила длинная трубка, свободнымъ концомъ выведенная въ тягу. Такимъ образомъ, трубка эта, замѣнявшая восходящій холодильникъ, одновременно служила также и газотводной для удаленія выдѣляющагося при реакціи хлористаго водорода. Черезъ открытый же конецъ трубки

<sup>1)</sup> O. Pampel und G. Schmidt, Berichte der deutschen chem. Gesellsch. XIX, 2896.

Подливалась при помощи маленькой воронки небольшими порциями и при обыкновенной температуре смесь из 100 г хлорангидрида пропионовой кислоты и 120 г бензола; смесь в колбѣ подвергалась частому взбалтыванию. Реакция протекала при саморазогревании смеси и значительном выделении газообразного хлористого водорода и была доведена до конца, т.-е. до полного прекращения выделения хлористого водорода. Смесь, почти бесцветная в начале реакции, при этом сильно потемнела. Продукт реакции выливался небольшими порциями и при постоянном помешивании в толстостенный стакан, содержащий смесь сѣмга с водой. Происходило бурное разложение продукта реакции, сопровождавшееся значительным выделением газообразного хлористого водорода, послѣ чего в цилиндрѣ по остыванию образовались два слоя: верхній болѣе свѣтлый, водянистый и нижній темнокелтый, состоящий из сѣрнистого углерода, полученнаго кетона и непрореагировавшаго бензола. Оба слоя отдѣлялись другъ от друга при помощи дѣлительной воронки, и темнокелтый слой промывался нѣсколько разъ водой, потомъ слабымъ растворомъ углекислаго натра (для удаления сѣдлого пропионовой кислоты) и опять водой, и затѣмъ перегонялся  $\frac{1}{2}$  часа съ водяными парами. При этомъ вмѣстѣ съ парами перешли сѣрнистый углеродъ, непрореагировавшій бензолъ и, вѣроятно, незначительныя количества кетона. По окончаніи перегонки кетонъ извлекался изъ воды эфиромъ, а эфирный растворъ его высушивался хлористымъ кальциемъ. Кетонъ, оставшійся послѣ удаления эфира въ видѣ желтой маслянистой жидкости, подвергался фракціонированной перегонкѣ, при чемъ между 217,0°—218,5° и при 760 мм. давления перешло 50 г кетона, что составляетъ 34% теоретическаго выхода по отношенію къ хлорангидриду пропионовой кислоты. Эта фракція подвергалась потомъ вторичной перегонкѣ.

*Фенил-этилъ-кетонъ* былъ полученъ въ видѣ маслянистой, почти бесцветной, сильно преломляющей свѣтъ жидкости, своеобразнаго ароматическаго запаха, съ температурой кипѣнія <sup>1)</sup> 218,3°—218,8° при 760 мм. давления <sup>2)</sup>. Легко растворяется въ алкогольѣ, эфирѣ, сѣрнистомъ углеродѣ и бензолѣ; въ водѣ же нерастворимъ.

**Синтезъ пара-толил-метиль-кетона.**



При полученіи пара-толил-метиль-кетона реакция протекала при условіяхъ, примѣненныхъ Ad. Claus'омъ и R. Wollner'омъ при приготовленіи ими метиль-пара-килиль-кетона <sup>3)</sup>.

Смесь, состоящая изъ 44 г толуола и 38 г хлорангидрида уксусной кислоты, подливалась небольшими порциями и при обыкновенной температурѣ къ 44 г хлористаго алюминія, смѣшаннаго въ хорошо высушенной колбѣ съ такимъ количествомъ сѣрнистаго углерода, чтобы весь хлористый алюминій былъ прикрытъ жидкостью. Реакція протекала при энергичномъ выделении газообразнаго хлористаго водорода и саморазогревании содержимаго колбы. Черезъ часъ отъ начала синтеза, какъ только было замѣчено, что смесь въ колбѣ темнѣетъ, содержимое колбы выливалось понемногу и при безпрерывномъ помешиваніи въ толстостенный стаканъ, содержащий смесь сѣмга съ водой

<sup>1)</sup> При всѣхъ опредѣленіяхъ <sup>10</sup> кипѣнія применялись проверенныя короткіе термометры Anschütz'a; весь столбикъ ртути находился въ паряхъ кипящей жидкости.

<sup>2)</sup> По O. Pampel'ю и G. Schmidt'ю (l. c.) <sup>10</sup> кипѣнія этого кетона—210°—211°. По H. Forster Morley и Arthur G. Green'ю (Ber. d. d. chem. G. XVII, 3018) <sup>10</sup> кипѣнія—218° (corr.).

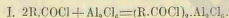
<sup>3)</sup> Ad. Claus und R. Wollner. Berichte der deutschen chem. Gesellschaft. XVIII, 1856.

Дальнейшая обработка полученного почти бесцветного сфруглеродного раствора кетона была совершенно такая же, как при синтезе фениль-этиль-кетона. При первой дробной перегонке, между 224,0° — 226,0° и при 735 мм. давления, собрано 29 г кетона, что составляет 44% теоретического выхода по отношению к хлорангидриду уксусной кислоты.

Сравнивая условия, при которых протекает синтез Friedel-Crafts'a у O. Pampel'a и G. Schmidt'a с одной стороны и у Ad. Claus'a и R. Wollner'a с другой —, видим, что условия реакции существенно отличаются друг от друга тем, что в то время, как у первых двух авторов реакция протекает до конца, при чем продукт ее темнеет и осмоляется, у Ad. Claus'a и R. Wollner'a реакция останавливается до начала осмоления продукта, что влияет и на выходы кетонов: в моих опытах было получено фениль-этиль-кетона 34%, а пара-толил-метиль-кетона — 44%.

*Пара-толил-метиль-кетон* представляет собой совершенно бесцветную, маслянистую, сильно преломляющую свет жидкость, ароматического запаха, с температурой кипения 225,5° — 226,0° при давлении 735 мм. <sup>1)</sup> К различным растворителям относится так же, как фениль-этиль-кетон.

Реакция Friedel-Crafts'a при получении ароматических кетонов была впервые объяснена G. Perrier <sup>2)</sup>. Он первый доказал, что реакция протекает в двух фазах:



<sup>1)</sup> По Heilstein'y (III, 146) <sup>10</sup> кипения этого кетона — 222°.

<sup>2)</sup> G. Perrier. Berichte der deutschen chem. Gesellsch. XXXIII, 815.

Perrier, действительно, удалось изолировать двойное соединение, состоящее из хлорангидрида кислоты и хлористого алюминия и соединение, представляющее собой комплекс из кетона и хлористого алюминия.

При получении другой порции пара-толил-метиль-кетона я применил способ Perrier. В хорошо высушенную колбу были помещены 65 г хлористого алюминия и 38 г хлорангидрида уксусной кислоты. Произошло сильное саморазогревание смеси, так что ее приходилось даже охлаждать, и через некоторое время выдвинулось кристаллическое двойное соединение. К последнему прибавлялась небольшими порциями и при обыкновенной температуре смесь, состоявшая из 44 г толуола и достаточного количества сфруглеродного углерода. Реакция сопровождалась выделением газообразного хлористого водорода и саморазогреванием смеси, при чем последняя приняла желтый цвет. При дальнейшей обычной обработке продукта реакции было получено 24 г пара-толил-метиль-кетона, что составляет 37% теоретического выхода по отношению к хлорангидриду уксусной кислоты. Таким образом, в этом случае не подтвердилось заявление Perrier, что при его методе получения кетонов выходы их лучше, чем при обычном синтезе кетонов по Friedel-Crafts'y.

При получении кетона из толуола теоретически возможны три изомера: *орто*-, *мета*- и *пара*-толил-метиль-кетон; но при синтезе этого кетона, как по способу Claus'a и Wollner'a, так и по способу Perrier, был получен только один изомер, а именно такой, где группы CH<sub>3</sub> и CO—CH<sub>3</sub> находятся между собой в положении *пара* (1:4), что было доказано окислением полученных кетонов раствором марганцевокальевой соли на холоду. В обоих случаях продуктом окисления оказалась терефталевая кислота.

Окисление производилось следующим образом. К 2,83 г кетона, смешанного с 50 г раствора фдга

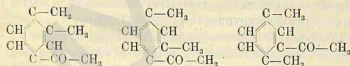
натра (3:250), прибавлялся при помешивании 5% раствор марганцевокалевой соли до появления в жидкости окраски, исчезавшей в течение 1/4 часа. Избыток марганцевокалевой соли был удален прибавлением нескольких капель метилового алкоголя; бесцветная жидкость отфильтрована от образовавшейся перекиси марганца и выпарена до небольшого объема, после чего была подкислена разведенной соляной кислотой. Выделившийся осадок терефталевой кислоты был промыт несколько раз водой и высушен при температурѣ 110°. Получилось 2,50 г кислоты, которая не растворялась ни в водѣ, ни в спиртѣ и возгонялась без разложения и не плавилась—свойства, характерныя для терефталевой кислоты. Для болѣе нагляднаго отличія полученной терефталевой кислоты от изофталевой, от которой ее по растворимости трудно отличить, была приготовлена изофталевая кислота окислениемъ мета-ксилола хромовой смѣсью<sup>1)</sup>. Характерной особенностью изофталевой кислоты считается ее способность кристаллизоваться изъ раствора в горячую водѣ в видѣ длинныхъ бесцветныхъ иголь, наполняющихъ все пространство сосуда<sup>2)</sup>. При разсматриваніи подъ микроскопомъ полученной изофталевой кислоты, выкристаллизованной изъ горячей воды, она, действительно, имѣла форму изогнутыхъ длинныхъ трихитъ въ то время, какъ терефталевая кислота, полученная окислениемъ кетона и выкристаллизованная при тѣхъ же условіяхъ, подъ микроскопомъ имѣла форму короткихъ призмъ.

<sup>1)</sup> Rudolph Fittig and Julius Weguth. Annalen der chemie CXLVIII, 12.

<sup>2)</sup> Annalen der chemie CXLVIII, 12.

### Синтезы

мета-пара —, орто-пара — и орто-мета—



### диметил-фенил-метил-кетонъ.

Всѣ эти три кетона приготовлялись одновременно и при совершенно одинаковыхъ условіяхъ, согласно указаніямъ, даннымъ Ad. Clausомъ и R. Wollnerомъ<sup>1)</sup>.

Мета-пара-диметил-фенил-метил-кетонъ былъ полученъ в количестве 50 г изъ 70 г орто-ксилола съ температурой кипѣнія 143,5° — 144,0° при давленіи 767 мм. рт. ст., 52 г хлорангидрида уксусной кислоты и 70 г хлористаго алюминія. Представляетъ собой бесцветную, маслянистую, сильно преломляющую свѣтъ жидкость, ароматическаго запаха, съ температурой кипѣнія 250,5° — 251,0° при давленіи 766 мм. рт. ст.). Легко растворяется въ алкоголь, эфирѣ, сернистомъ углеродѣ и безводъ, въ водѣ же нерастворимъ. При синтезѣ кетона изъ орто-ксилола теоретически возможно получение двухъ изомеровъ: смежнаго—съ группой CO—CH<sub>3</sub>,

<sup>1)</sup> См. синтезы пара-толил-метил-кетона стр. 13.

<sup>2)</sup> По Beilstein'y (II, 26) ° кипѣнія орто-ксилола — 141,0° при 766,2 мм. давленія.

<sup>3)</sup> По Ad. Claus'y (Ber. d. d. ch. G. XIX, 232) ° кипѣнія—243° (uncorr). По Beilstein'y (II, 151) ° кипѣнія этого кетона—240°—247° (l. D.); 212,5°—213,0° при 610 мм. давленія.

04076 N12512

на третьемъ мѣстѣ и несимметрическаго — съ той же группой на четвертомъ мѣстѣ. Въ данномъ случаѣ, какъ доказалъ Ad. Claus<sup>1)</sup>, получается всегда одинъ — несимметрическій; при окисленіи его растворомъ марганцевокаліевой соли на холоду получается диметильбензойная кислота съ температурой плавленія 163° и расположеніемъ группъ 1:3:4 (4—COOH).

*Орто-пара-диметиль-фениль-метиль-кетонъ* былъ полученъ въ количествѣ 48 г изъ 70 г. мета-кислота съ температурой кипѣнія 138,5° — 139,0° при давленіи 767 мм. <sup>2)</sup>, 52 г хлорангирида уксусной кислоты и 70 г хлористаго алюминія. Представляетъ собой безцвѣтную, маслянистую, сильно преломляющую свѣтъ жидкость, пріятнаго ароматическаго запаха, напоминающаго отчасти запахъ мятнаго масла, съ температурой кипѣнія 234,0°—234,8° при давленіи 766 мм. <sup>3)</sup>. Къ различнымъ растворителямъ относится такъ же, какъ и предыдущій его изомеръ. Изъ мета-кислота теоретически возможно получение трехъ изомерныхъ кетонъ: смежнаго — съ группой CO—CH<sub>3</sub> на второмъ мѣстѣ, симметрическаго—съ этой же группой на пятомъ мѣстѣ и несимметрическаго съ той же группой на четвертомъ мѣстѣ. По Ad. Claus'у <sup>4)</sup> и въ данномъ случаѣ образуется несимметрическій изомеръ. Продуктомъ окисленія его является диметиль-бензойная кислота съ температурой плавленія 126° и расположеніемъ группъ 1:3:4 (4—COOH).

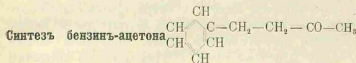
*Орто-мета-диметиль-фениль-метиль-кетонъ* былъ полученъ въ количествѣ 37 г изъ 70 г пара-кислота съ

<sup>1)</sup> Ad. Claus, Berichte der deutschen chem. Gesellsch. XIX, 232.  
<sup>2)</sup> По Beilstein'у (II, 27) <sup>19</sup> кипѣнія мета-кислота — 139,2° при 759,2 мм. давленія.  
<sup>3)</sup> По Ad. Claus'у (Ber. d. d. ch. G. XIX, 230) <sup>18</sup> кипѣнія—227°—228° (uncorr.).  
<sup>4)</sup> Ad. Claus, Berichte der deutschen chem. Gesellsch. XIX, 230.

температурой кипѣнія 137,6° — 138,0° при давленіи 767 мм. <sup>1)</sup>, 52 г хлорангирида уксусной кислоты и 70 г хлористаго алюминія. Представляетъ собой безцвѣтную, маслянистую, сильно преломляющую свѣтъ жидкость, пріятнаго ароматическаго запаха, съ температурой кипѣнія 230,4°—231,0° при давленіи 766 мм. <sup>2)</sup>. Растворяется въ тѣхъ же растворителяхъ, какъ и предыдущіе его изомеры. Изъ пара-кислота и теоретически возможно получение одного только кетона, несимметрическаго. При окисленіи его получается диметильбензойная кислота съ температурой плавленія 130° и расположеніемъ группъ 1:4:3 (3—COOH) <sup>3)</sup>.

Какъ видно изъ вышеизложеннаго, всѣ три кетона, полученные изъ орто—мета—и пара-кислотъ при условіяхъ, предложенныхъ Ad. Claus'омъ, оказались по его изслѣдованіямъ несимметрическими. Выходы этихъ кетонъ въ моихъ опытахъ были слѣдующіе:

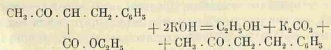
I) мета-пара-диметиль-фениль-метиль-кетонъ—51%	теоретическ. выход по отношенію къ хлорангириду уксусной кислоты.
II) орто-пара " " " " —49%	
III) орто-мета " " " " —38%	



Бензилъ-ацетонъ былъ полученъ по способу F. L. Ehrlich'a <sup>4)</sup> изъ бензилъ-ацетоуксуснаго эфира разложе-

<sup>1)</sup> По Beilstein'у (II, 27) <sup>18</sup> кипѣнія пара-кислота—138,0°.  
<sup>2)</sup> По Ad. Claus'у и R. Wollner'у (Ber. d. d. ch. G. XVIII, 1856) <sup>18</sup> кипѣнія—224°—225° (uncorr.).  
<sup>3)</sup> Ad. Claus und R. Wollner, Berichte der deutschen chem. Gesellsch. XVIII, 1856  
<sup>4)</sup> Franz Louis Ehrlich, Annalen der Chemie CLXXXVII, 14.

нѣмъ его крѣпкимъ алкогольнымъ растворомъ ѣдкаго кали по слѣдующему уравненію:



Въ хорошо высушенную колбу съ восходящимъ холодильникомъ были помѣщены 51 г ѣдкаго кали и столько же абсолютнаго спирта, въ которомъ ѣдкое кали было растворено при легкомъ нагреваніи. Туда же по раствореніи ѣдкаго кали были добавлены 100 г бензиль-ацетоуксуснаго эфира, полученнаго отъ Kahlbaum'a. При смѣшеніи смѣсь сильно разогрѣлась, и выдѣлилось значительное количество углекислаго кали. Смѣсь нагревалась на водяной банѣ въ теченіе нѣсколькихъ дней до полного разложенія всего эфира. По окончаніи нагреванія смѣсь насыщалась токомъ углекислаго газа для удаленія избытка ѣдкаго кали. Образовавшееся углекислое кали было отосано и нѣсколько разъ промыто сначала абсолютнымъ алко-големъ, потомъ безводнымъ эфиромъ. Эфирно-алко-гольная жидкость выпаривалась на водяной банѣ до полного удаленія спирта и эфира, послѣ чего полу-чилась маслообразная жидкость желтаго цвѣта, весьма пріятнаго ароматическаго запаха. Последняя затѣмъ довольно продолжительно взбалтывалась съ крѣпкимъ растворомъ кислаго сѣрнистокислаго натра, при чемъ получилось двойное кристаллическое соединеніе въ видѣ бѣлыхъ съ перламутровымъ блескомъ листо-образныхъ кристалловъ, трудно растворимыхъ въ водѣ и алкогольѣ и совсемъ нерастворимыхъ въ эфирѣ. По разложеніи двойнаго кристаллическаго соединенія рас-творомъ углекислаго натра при нагреваніи, выдѣлив-шіяся въ видѣ безцвѣтной маслянистой жидкости ке-тонъ извлекался эфиромъ и, по удаленіи послѣдняго, подвергался фракціонированной перегонкѣ, при чемъ

между 235°—237° при давленіи 746 мм. перешло 25 г кетона, что составляетъ 37% теоретическаго выхода по отношенію къ ацетоуксусному эфиру. Эта фракція бензиль-ацетона, послѣ вторичной перегонки, представляла собой совершенно безцвѣтную, маслянистую, сильно преломляющую свѣтъ жидкость, пріятнаго ароматическаго запаха, съ температурой кипѣнія 237,0°—237,5° при давленіи 746 мм<sup>1)</sup>. Бензиль-ацетонъ растворяется въ тѣхъ же растворителяхъ, какъ и выше-описанные кетоны.

### Б. Дѣйствіе цианистаго аммонія на ацетофенонъ.



Опыты надъ дѣйствіемъ цианистаго аммонія на ке-тоны ряда  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CO} \cdot \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$  были начаты съ пер-вымъ представителемъ этого ряда—ацетофенономъ. Про-дажный препаратъ очищался перегонкой, и для опы-товъ примѣнялась фракція, кипѣвшая при температурѣ 202,6°—203,4° при давленіи 765 мм<sup>2)</sup>.

Какъ въ этомъ опытѣ, такъ и во всѣхъ послѣ-дующихъ, реакція производилась между кетономъ и по возможности крѣпкимъ спиртовымъ растворомъ цианистаго аммонія. Последній приготавлился возгон-кой 4-хъ частей желтой кровяной соли съ 3-мя частями хлористаго аммонія по способу Вилеа<sup>3)</sup> слѣдующимъ образомъ.

Въ тугоплавкую реторту емкостью въ 150 куб. см., горло которой отрывалось довольно коротко, была помѣщена смѣсь, состоявшая изъ 80 г обезвоженной въ воздушной банѣ и растертой въ порошокъ желтой

1) По Beilstein'у (III, 148) <sup>10</sup> кипѣнія этого кетона—235°—236°.

2) По Beilstein'у (III, 119) <sup>10</sup> кипѣнія ацетофенона—202° (С. Д.).

3) Annales de chimie et de physique LXXII, 231.

кровяной соли и 60 г сухого растертого хлористого аммония. Горло реторты плотно вставлялось в заранее взвешенный тубулатный приемник, через тубулуз которого проходила трубка с газоотводной трубкой, выведенной в тягу. Приемник погружался в смесь льда и соли, а реторта нагревалась на голом огне через проволочную сетку до тех пор, пока все содержимое реторты не почернело. При началъ нагреванія возгонъ в приемникъ получался совершенно безцвѣтный, въ видѣ длинныхъ игольчатыхъ кристалловъ, но по мѣрѣ того, какъ нагреваніе продолжалось, и содержимое реторты темнѣло, возгонъ окрашивался въ желтоватый цвѣтъ и осаждался на стѣнкахъ приемника въ видѣ сплошной кристаллической корки. При этихъ условияхъ получалось отъ 25 г до 30 г цианистаго аммонія. Выходъ послѣднiго зависитъ отъ продолжительности и степени нагреванія содержимаго реторты: чѣмъ сильнѣе и дольше нагревать реторту, тѣмъ больше получается цианистаго аммонія, который при этихъ условияхъ является однако отчасти пожелтѣвшимъ. При желаніи же получить совершенно безцвѣтнiй препаратъ слѣдуетъ прекратить нагреваніе раньше полнаго потемнѣнія содержимаго реторты; выходъ препарата при этомъ, конечно, сильно понижается. Считаю наилучшимъ указать еще на нѣкоторыя подробности, которыми слѣдуетъ руководствоваться при приготовленіи цианистаго аммонія. Реторта должна быть наполнена смѣсью не больше, чѣмъ на половину, и шейка реторты должна быть по возможности дальше вставлена въ горло приемника; слѣдуетъ обратить особенное вниманіе, чтобы отверстіе шейки реторты было по возможности шире, во избѣжаніе закупорки возгоняющимся цианистымъ аммоніемъ. Готовить цианистiй аммоніи необходимо подъ хорошей тягой. По приготовленіи цианистаго аммонія, послѣднiй, въ виду его легкой разлагаемости, сейчасъ же растворялся въ

трехъ вѣсовыхъ частяхъ 95% спирта, и растворъ смѣшивался приблизительно съ молекулярнымъ количествомъ ацетофенона такъ, чтобы былъ небольшой (8%—10%) избытокъ цианистаго аммонія <sup>1)</sup>.

Условія, при которыхъ протекаетъ реакція цианистаго аммонія съ соединеніями, содержащими карбонильную группу CO, вліяютъ замѣтнымъ образомъ на выходы получаемыхъ продуктовъ. Такъ, при синтезѣ гликоля изъ глюкозаля и цианистаго аммонія Н. Н. Лобавинъ <sup>2)</sup> нашелъ, что выходы улучшаются, если смѣсь глюкозаля и цианистаго аммонія оставить въ ледяной водѣ на 1½—2 часа; охлажденіе смѣси было необходимо въ виду того, что происходило сильное саморазогреваніе ея. Наоборотъ, въ опытахъ съ ацетономъ В. С. Гулевичемъ <sup>3)</sup> было выяснено, что лучшіе выходы α-амидо-изобутириновой кислоты получаются послѣ многочасоваго настаиванія (16—20 ч.) смѣси ацетона и цианистаго аммонія при обыкновенной температурѣ. Для выясненія условій, при которыхъ слѣдуетъ вести синтезъ амидокислотъ изъ кетонновъ ряда C<sub>n</sub>H<sub>2n-2</sub>.CO, C<sub>n</sub>H<sub>2n-1</sub> и цианистаго аммонія, были предприняты одновременно 4 опыта съ ацетофенономъ.

60 г ацетофенона были смѣшаны съ 24 г цианистаго аммонія, раствореннаго въ трехъ вѣсовыхъ частяхъ 95% спирта. Смѣшиваніе жидкостей не сопровождалось замѣтнымъ измѣненіемъ температуры, только смѣсь приняла темнопелетный цвѣтъ. Она была раздѣлена на четыре равныхъ по вѣсу части, которая для большаго

<sup>1)</sup> Приблизительно такой же избытокъ былъ взятъ и при всѣхъ остальныхъ опытахъ съ цианистымъ аммоніемъ въ виду того, что, какъ показала вслѣдованія Н. Н. Лобавина (Журн. русск. физ.-хим. общ. XIV, 282), полученный по описанному способу цианистiй аммоніи со держитъ обыкновенно небольшую примѣсь хлористаго аммонія.

<sup>2)</sup> Н. Н. Лобавинъ. Журн. русск. физико-химич. общ. XIV, 283.

<sup>3)</sup> Wl. Gulevitch, Berichte der deutschen chem. Gesellsch. XXXIII, 1930.

удобства обозначимъ буквами *a*, *b*, *c* и *d*. Изъ нихъ порціи *a* и *b* были помѣщены въ двѣ толстостѣнныхъ стеклянки съ герметическими затворами (Druckflasche) и нагрѣвались въ водяной банѣ: *a*—въ теченіе двухъ часовъ при температурѣ въ 60°, *b*—въ теченіе четырехъ часовъ при температурѣ въ 80°. Другія двѣ порціи *c* и *d* были оставлены въ закупоренныхъ стеклянкахъ при обыкновенной температурѣ: *c*—на 24 часа, *d*—на 48 часовъ. Всѣ 4 порціи при настанаваніи приняли темнокрасный цвѣтъ. При вскрытіи стеклянокъ давленія внутри ихъ не было замѣтно, но былъ слышенъ запахъ синильной кислоты. Образовавшійся при этой реакціи нитрилъ  $\alpha$ -амидо-метиль-фениль-уксусной кислоты былъ выдѣленъ въ видѣ хлористой соли по способу А. Липп<sup>а</sup> 2).

Для этого къ каждой порціи прибавлялось по 100 сс. разведенной соляной кислоты уд. в. 1,025 (5%) — количество, необходимое для того, чтобы связать весь образовавшійся амидонитрилъ, въ томъ предположеніи, что все взятое количество цианатаго аммонія вступило въ реакцію. Происходило легкое саморазогрѣваніе смѣси, и на ея поверхность всплывалъ небольшой маслянистый слой непрореагировавшаго кетона. Кислая жидкость извлекалась небольшими порціями эфира до тѣхъ поръ, пока эфиръ больше не окрашивался; кетонъ при этомъ растворялся въ эфирѣ. Затѣмъ къ жидкости прибавлялся аммиакъ до ясно щелочной реакціи, при чемъ выдѣлялся бѣлый осадокъ, который исчезалъ при помѣшаваніи. Щелочная жидкость повторно и тщательно взбалтывалась съ небольшими порціями эфира до полного извлеченія всего амидонитрила. Эфирныя вытяжки изъ кислоты (А) и изъ щелочной (В) жидкости тщательно высушивались порознь хлористымъ кальціемъ и, при охлажденіи смѣсмью, на-

сыщались токомъ хлористаго водорода, который добывался въ аппаратѣ Кирра дѣйствіемъ крѣпкой сѣрной кислоты на сплавленный хлористый аммоній 1) Эфирная вытяжка (А), полученная изъ кислой жидкости, дала при указанной обработкѣ лишь небольшое количество хлористаго аммонія 2). Изъ эфирной же вытяжки (В), полученной изъ подщелоченной жидкости, выдѣлился во время пропусканія хлористаго водорода обильный мелко-кристаллическій желтый осадокъ, оказавшійся хлористой солью нитрила  $\alpha$ -амидо-метиль-фениль-уксусной кислоты. Отфильтрованный осадокъ тщательно промывался безводнымъ эфиромъ и оставался въ эксиккаторѣ надъ сѣрной кислотой и рядомъ съ кусточками ѣдкаго кали до полного исчезновенія запаха хлористаго водорода.

Эфирный фильтратъ отъ осадка хлористой соли амидонитрила выпаривался до-суха, остатокъ растворялся въ водѣ, и растворъ присоединялся къ водной жидкости (В), оставшейся послѣ извлеченія эфиромъ. Водная жидкость (В) была смѣшана съ равнымъ объемомъ соляной кислоты уд. в. 1,19, что сопровождалось выдѣленіемъ бѣлаго дыма и небольшимъ разогрѣваніемъ смѣси, кипятилась въ колбѣ съ восходящимъ холодильникомъ въ теченіе четырехъ часовъ и выпаривалась на водяной банѣ до-суха. Остатокъ извлекался

1) Извлеченіе водной жидкости (В), оставшей послѣ извлеченія эфиромъ, см. ниже.

2) Въ виду того, что въ эфирныхъ вытяжкахъ кислой жидкости въ опытахъ съ аммонофеномъ не найдено соединеній, которыя соответствовали бы амидонитриламъ и гидроксинитриламъ, выдѣленнымъ А. Липп<sup>омъ</sup> (Annalen der chemie CCV, 8) при дѣйствіи синильной кислоты на нобутиль-альдегидъ-аммиакъ, эти эфирныя вытяжки при сѣдующихъ синтезахъ вовсе не подвергались вслѣдованію. Т. Вадсесъ „Дѣйствіе цианатаго аммонія на предѣльные кетоны жирнаго ряда“. (Диссерт. Москва, 1903 г. стр. 52) также нашелъ, что при дѣйствіи цианатаго аммонія на кетоны жирнаго ряда, въ отличіе отъ альдегидовъ, и мидонитриловъ и гидроксинитриловъ не образуется.

2) А. Lipp. Annalen der Chemie CCV, 8.

смѣсью изъ 4-хъ частей 95% спирта и 1-ой части эфира для отдѣленія полученной хлористоводородной соли амидокислоты отъ образовавшагося при этомъ же хлористаго аммоніа. Эфирно-алкогольная жидкость выпаривалась до-суха, остатокъ вновь извлекали смѣсью эфира съ алкоголемъ, и описанная обработка повторялась еще 2—3 раза. Полученная въ заключеніе хлористоводородная соль амидокислоты кипятилась со свѣже-осажденнымъ гидратомъ окиси свинца до тѣхъ поръ, пока проба фильтрата, по подкисленіи ее азотной кислотой, не давала больше съ растворомъ азотно-кислаго серебра осадка хлористаго серебра, а лишь едва замѣтную опализацию. Жидкость была отфильтрована отъ образовавшагося объемистаго, желтоватаго осадка хлороксида свинца, осадокъ еще 3 раза извлекалъ кипящей водой, и мутные фильтраты, содержащія свинцовую соль  $\alpha$ -амидо-метиль-фениль-уксусной кислоты, разложены свѣроводородомъ. Фильтратъ отъ осадка свѣристаго свинца выпаренъ до небольшого объема, и сгущенная жидкость кипяченіемъ съ углекислой окисью мѣди переведена въ мѣдную соль. Изъ сильно сгущеннаго свѣтло-синяго фильтрата выдѣлились свѣтло-синіе игольчатые кристаллы, которые были потомъ получены въ болѣе чистомъ видѣ повторной кристаллизацией изъ горячей воды.

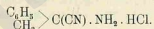
По опредѣленіи количества хлористаго амидонитрила и мѣдной соли амидокислоты, полученныхъ въ каждомъ опытѣ, оказались слѣдующіе результаты:

Опытъ.	Время настаиванія.	°	Хлористый амидонитрилъ.	Мѣдная соль.
a	2 часа.	60°	36% <sub>о</sub>	1% <sub>о</sub>
b	4 "	80°	47% <sub>о</sub>	2% <sub>о</sub>
c	24 "	обыкновенная	24% <sub>о</sub>	1% <sub>о</sub>
d	48 "	обыкновенная	30% <sub>о</sub>	2% <sub>о</sub>

теоретичес. вых. по отношенію въ се-  
туу.

Лучшіе выходы, какъ видно изъ таблицы, получились въ опытѣ b, гдѣ реакція протекала при нагреваніи смѣси въ теченіе 4 часовъ при 80°. Этими условіями я и придерживался при всѣхъ послѣдующихъ синтезахъ.

*Хлористый нитрилъ  $\alpha$ -амидо-метиль-фениль-уксусной кислоты.*



Хлористый нитрилъ  $\alpha$ -амидо-метиль-фениль-уксусной кислоты, полученный при осажденіи эфирнаго раствора амидонитрила хлористоводороднымъ газомъ, представляетъ собой мелкіе, слегка желтоватые игольчатые кристаллы, легко растворимые въ водѣ и абсолютномъ спиртѣ, нерастворимые въ эфирѣ, бензолѣ и свѣристомъ углеродѣ. Водные растворы его показываютъ рѣзко кислую реакцію на лакмусовую бумажку, но цвѣта конговой бумажки не измѣняютъ. Плавится при 96°—97°. Изъ рѣдкаго раствора въ абсолютномъ спиртѣ осаждаются безводнымъ эфиромъ въ видѣ болѣе свѣтлыхъ игольчатыхъ кристалловъ. Для опредѣленія элементарнаго состава этого соединенія было взято вещество, осажденное изъ раствора въ абсолютномъ спиртѣ безводнымъ эфиромъ и высушенное надъ свѣрной кислотой до постояннаго вѣса.

I. 0,2926 g вещества при сожженіи по способу Dumas (съ магнетитомъ) дали 38,8 см. N при 19° и 740mm. давленія.

II. 0,2605 g вещества дали 35,3 см. N при 19° и 726 mm. давленія.

III. При определении азота воздух вытеснялся при помощи углекислоты, добывавшейся в аппарат Кирр'a, соединенном с трубкой для сжигания.

0,2244 г вещества дали 29,9 см. N при 17° и 748 мм. давления.

IV. Вещество было засыпано в лодочки порошкообразной хромовокислой окисью свинца и сожжено в трубке, наполненной хромовокислой окисью свинца; в передней части трубки, кроме восстановленной мѣдной сѣтки, положена еще серебряная спираль.

0,1647 г вещества дали 0,3590 г CO<sub>2</sub> и 0,0878 г H<sub>2</sub>O

V. Определение содержания хлора обычным путем в данном случае не применимо, так как осадок хлористого серебра заключает в себя и органическое серебряное соединение. Поэтому определение хлора производилось по способу А. Липп'a<sup>1)</sup>: мелко раздробленное вещество было помещено в совершенно сухую колбочку, куда было влито небольшое количество безводного эфира. В жидкость пропускался сухой аммиачный газ до тех пор, пока все вещество не разложилось с образованием свободного амидонитрила, растворившагося в эфире и хлористого аммония, осѣвшего на дно колбочки. Через сѣтку эфир был слит через фильтр с осадка хлористого аммония, осадок промыт эфиром. Фильтр был затѣм тщательно промыт водой, и фильтрат собран в колбочку с осадком хлористого аммония. В полученном водном растворе хлористого аммония хлор был определен обычным путем при помощи азотнокислого серебра.

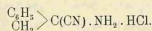
0,2998 г вещества дали 0,2336 г AgCl.

<sup>1)</sup> А. Липп. Annalen der Chemie CCV, 12.

Таким образом, элементарный анализ хлористого нитрила α-амидо-метиль-фениль-уксусной кислоты далъ следующие результаты:

	Найдено:					среднее	Вычислено: C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> Cl
	I	II	III	IV	V		
C	—	—	—	59,50%	—	59,50%	59,13%
H	—	—	—	5,95%	—	5,95%	6,02%
N	14,84%	14,86%	15,21% <sup>1)</sup>	—	—	14,97%	15,38%
Cl	—	—	—	—	19,22%	19,28%	19,41%
						99,70%	100,00%

Химическое строение анализированного вещества, состав которого соответствует эмпирической формуле C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>Cl, вытекает из синтеза вещества и должно быть выражено формулой



Приведенная структурная формула была доказана окислением вещества 2% раствором марганцевокалиевой соли в недолгой среде на холоду. Как продукт окисления, была получена кислота, которая по температурѣ плавления (121,5°—122°), по растворимости и по кристаллографическим свойствам оказалась бензойной кислотой<sup>2)</sup>.

При очищении хлористого нитрила α-амидо-метиль-фениль-уксусной кислоты была сдѣлана, между прочимъ, попытка перекристаллизовать вещество из абсолютного алкоголя; при этомъ однако получились неожиданные результаты. При кристаллизации при обыкновен-

<sup>1)</sup> Определение N в анализах I и II, произведенным с применением магнезита, дали цифры, значительно ниже вычисленных—без сомнения, вследствие того, что некоторая часть вещества, имѣвшего<sup>10</sup> плавления 96°, улетучивалась в токъ горячей углекислоты.

<sup>2)</sup> По Beilstein (II, 1137) температура плавления бензойной кислоты—121,4°.

новенной  $t^{\circ}$  выдѣлились совершенно безцвѣтные кристаллы, которые, какъ показали уже предварительныя реакціи, не имѣли ничего общаго съ первоначально взятымъ веществомъ. Выдѣлившіеся безцвѣтные кристаллы при изслѣдованіи подъ микроскопомъ оказались, въ отличіе отъ хлористой соли амидонитрила, принадлежащими къ правильной системѣ, не растворились въ абсолютномъ алкоголѣ и возгонялись, не плавясь и безъ разложенія. Опредѣленіе азота показало, что выдѣлившіеся кристаллы представляютъ собой хлористый аммоній.

VI. 0,2118 g вещества дали 47,5 см N при  $15^{\circ}$  и 758 мм. давленія.

Найдено:	Вычислено:
VI.	для $\text{NH}_4\text{Cl}$
N 26,19%.	26,23%.

При дальнѣйшей кристаллизаціи маточнаго раствора были получены новыя порціи хлористаго аммонія. Такое же разложеніе съ образованіемъ хлористаго аммонія испытывало вещество и при кристаллизаціи изъ воды.

Попытка получить свободный амидонитрилъ изъ хлористой соли его, къ сожалѣнію, не дала положительныхъ результатовъ. При добавленіи къ водному раствору хлористаго амидонитрила аммиака до щелочной реакціи выдѣлилась на днѣ сосуда темно-желтая маслянистая жидкость, которая была извлечена эфиромъ. По удаленіи послѣдняго оставшаяся маслянистая жидкость подвергалась фракціонированной перегонкѣ подъ уменьшеннымъ давленіемъ. При  $t^{\circ}$   $101^{\circ}$ — $104^{\circ}$  и давленіи 12,5 мм. ( $t^{\circ}$  бани— $130^{\circ}$ ) перешла небольшая часть жидкости въ видѣ безцвѣтныхъ капель; при  $t^{\circ}$   $110^{\circ}$ — $115^{\circ}$  и давленіи 12 мм. ( $t^{\circ}$  бани— $150^{\circ}$ ) перешли еще 5—6 такихъ же капель. При дальнѣйшемъ же нагреваніи ( $t^{\circ}$  бани— $225^{\circ}$ ) остальная часть

жидкости разложилась съ образованіемъ бурыхъ паровъ. По опредѣленіи азота по Kjeldahl'ю въ первой фракціи оказалось 12,80% N, во второй—13,43% N, тогда какъ чистый амидонитрилъ долженъ содержать 19,21% N  $^1$ ).

Для выясненія отношенія описываемаго амидонитрила къ восстанавливающему дѣйствию натрія былъ сдѣланъ слѣдующій опытъ.

Растворъ амидонитрила въ абсолютномъ алкоголѣ былъ помѣщенъ въ колбу, снабженную восходящимъ холодильникомъ. Колба нагревалась на водяной банѣ, и въ кипящій растворъ внесенъ по возможности быстро металлическій натрій въ видѣ мелкихъ кусочковъ въ такомъ количествѣ, чтобы на одну частицу амидонитрила приходилось приблизительно 16 атомовъ натрія. По раствореніи всего металлическаго натрія жидкость въ колбѣ была разведена водой и подвергнута перегонкѣ, пока еще переходила щелочная жидкость. Перегонъ подкисленъ соляной кислотой и выпаренъ на водяной банѣ до-суха. Сухой остатокъ извлекался 95% спиртомъ, отосессанная жидкость выпаривалась до-суха, остатокъ вновь извлекался спиртомъ, и эта операція повторялась нѣсколько разъ для возможно болѣе полнаго удаленія хлористаго аммонія. Полученный въ заключеніе густенный спиртовый растворъ смѣшанъ съ избыткомъ спиртоваго раствора хлорной платины. Выдѣлился незначительный желтый осадокъ, который оказался хлороплатиновомъ аммоніа. Отфильтрованная спиртовая жидкость выпарена до-суха, остатокъ растворенъ въ водѣ, и изъ воднаго раствора платина удалена сѣроводородомъ; фильтратъ отъ сѣрнистой платины сгущенъ выпариваніемъ и, по прибавленіи раствора

$^1$ ) F. Tiemann и K. Köhler (Ber. d. d. ch. G. XIV, 1981) получили нитрилъ *o*-амидо-метилъ-фенилъ-уксусной кислоты въ видѣ желтой маслянистой жидкости, анализа которой не было ими сдѣлано.

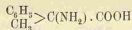


*Хлористый амидь α-амидо-метил-фенил-уксусной кислоты* легко растворяется в водѣ, образуя растворы кислой реакціи на лакмусовую бумажку, трудно растворяется в спиртѣ и совѣмъ нерастворимъ въ эфирѣ, бензолѣ и сѣрнистомъ углеродѣ. Плавится выше 250°.

IX. 0,3045 g вещества дали 38,1 см. N при 20,5° и 750 мм. давления.

Найдено:	Вычислено:
IX.	для C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> ClO
N 14,08%	13,99%

*α-Амидо-метил-фенил-уксусная кислота*



приготовлена омыливаніемъ хлористой соли нитрила этой же кислоты путемъ кипяченія съ соляной кислотой уд. в. 1,19. Изъ полученной при этомъ хлористой соли чистая амидокислота была выдѣлена кипяченіемъ со свѣже-осажденнымъ гидратомъ окиси свинца и разложениемъ фильтрата токомъ сѣвродорода. *α-Амидо-метил-фенил-уксусная кислота* кристаллизуется изъ воды въ видѣ бѣлыхъ, атласно-блестящихъ иголочекъ. Въ водѣ легко растворяется, образуя растворы средней реакціи, и нерастворима въ эфирѣ и абсолютномъ алкоголь. Возгоняется, не плавясь и безъ разложения. Мѣдная соль ея въ холодной водѣ почти нерастворима и трудно растворяется въ горячей; изъ раствора въ горячей водѣ кристаллизуется въ видѣ свѣтло-синихъ игольчатыхъ кристалловъ съ двумя частицами кристаллизационной воды.

X. 1,5762 g воздушно-сухой соли потеряли надъ сѣрной кислотой 0,1314 g и потомъ при 110° 0,0025 g — всего 0,1339 g.

Найдено:	Вычислено:
X.	для (C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cu + 2H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> O 8,49%	8,42%

XI. 0,4200 g мѣдной соли, высушенной при 110°, дали 27,3 см. N при 15° и 740 мм давления.

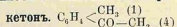
XII. 0,2612 g такого же вещества дали при прокалваніи 0,0523 g CuO.

Найдено:	Вычислено
XI. XII.	для (C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cu
N 7,41%	7,17%
Cu — 16,00%	16,19%

Вышеописанная амидокислота была раньше описана F. Tiemann'омъ и K. Köhler'омъ<sup>1)</sup> подъ именемъ *α-амидо-гидратроповой кислоты* и получена ими при дѣйствіи спиртового раствора амміака на нитрилъ соответствующей оксикислоты (атролактиновой), который, въ свою очередь, былъ приготовленъ продолжительнымъ нагреваніемъ ацетофенона съ водной синильной кислотой. Амидонитрилъ, получающійся при этой реакціи, какъ промежуточный продуктъ, они выдѣлили въ видѣ желтой маслянистой жидкости, которой они дальнѣйшему изслѣдованію не подвергали. Къ сожалѣнію, авторы не указываютъ выходовъ полученной ими амидокислоты, такъ что нельзя сравнить, какой методъ синтеза амидо-гидратроповой кислоты является болѣе выгоднымъ въ смыслѣ получения лучшихъ выходовъ: дѣйствіе цианистаго аммонія, или дѣйствіе амміака и синильной кислоты въ отдѣльности. Въ смыслѣ же удобства и скорости синтеза должно быть отдано преимущество дѣйствію цианистаго аммонія передъ послѣдовательнымъ дѣйствіемъ амміака и синильной кислоты.

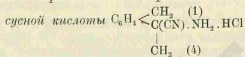
<sup>1)</sup> F. Tiemann und K. Köhler, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, XIV, 1981.

Дѣйствиє цианистаго аммонія на пара-толил-метиль-



15 г кетона нагрѣвались въ герметически закупоренной толдстѣнной сѣлянкѣ въ теченіе 4-хъ часовъ при 80° съ 5,5 г цианистаго аммонія, раствореннаго въ 3-хъ частяхъ 95% спирта. Смѣсь послѣ нагрѣванія приняла совершенно темный цвѣтъ. Изъ нея былъ выдѣленъ хлористый амидонитрилъ, а полученные при этомъ остатки жидкостей переведены въ амидокислоту тѣмъ же путемъ, какъ при синтезѣ съ ацетофенономъ. Было получено 42% (теоретическаго выхода) хлористаго амидонитрила. Количество амидокислоты, къ сожалѣнію, не могло быть опредѣлено въ виду ея случайной потери.

Хлористый нитрилъ *α*-амидо-пара-толил-метиль-ук-

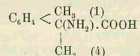


Представляетъ собой мелкіе, желтоватые игольчатые кристаллы, легко растворимые въ водѣ, при чемъ растворъ имѣеть рѣзко кислую реакцію на лакмусовую бумажку, но цвѣта конговой бумажки не измѣняетъ; растворяются также въ абсолютномъ алкоголѣ; въ эфирѣ же, бензолѣ и сѣрнистомъ углеродѣ кристаллы нерастворимы. Изъ крѣпкаго раствора въ абсолютномъ алкоголѣ вещество осаждается безводнымъ эфиромъ въ видѣ болѣе свѣтлыхъ игольчатыхъ кристалловъ. Плавится при 104°—105°. При кристаллизаціи при обыкновенной т° изъ воды и абсолютнаго алкогала разлагается съ образованіемъ хлористаго аммонія.

XIII. 0,2112 г вещества, осажденнаго изъ крѣпкаго раствора въ абсолютномъ алкоголѣ безводнымъ эфиромъ и высушеннаго надъ сѣрной кислотой до постояннаго вѣса, дали 26,2 ссм. N при 18° и 746 мм давленія.

	Найдено:	Вычислено:
	XIII.	для $C_{10}H_9N_2Cl$
N	14,05%	14,28%

*α*-Амидо-пара-толил-метиль-уксусная кислота

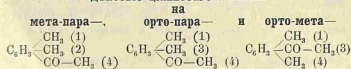


приготовлена омыливаніемъ хлористой соли нитрила этой же кислоты путемъ кипяченія съ соляной кислотой уд. в. 1,19. Очень трудно растворяется въ холодной, легче въ горячей водѣ, образуя растворы нейтральной реакціи. Въ спиртѣ и эфирѣ совсѣмъ нерастворима и возгоняется, не плавясь и безъ разложенія. Изъ раствора въ горячей водѣ кристаллизуется при выпариваніи въ видѣ длинныхъ, бѣлыхъ, шелковистыхъ иголь, собранныхъ пучками. Мѣдная соль ея въ водѣ почти нерастворима.

XIV. 0,1030 г вещества, дважды перекристаллизованнаго изъ горячей воды и высушеннаго до постояннаго вѣса при 110°, дали 7,4 ссм. N при 20,5° и 752 мм давленія.

	Найдено:	Вычислено:
	XIV.	для $C_{10}H_9NO_2$
N	8,11%	7,83%

Дѣйствіе ціанистаго аммонія



ДИМЕТИЛЬ-ФЕНИЛЬ МЕТИЛЬ-КЕТОНЫ.

Синтезы съ тремя этими кетонами происходили одновременно и при совершенно одинаковыхъ условияхъ для выясненія вліянія изомерій по ароматическому типу на количество получаемыхъ продуктовъ.

Изъ каждаго кетона было взято по 17 г, которые нагревались въ герметически закупоренныхъ толстостѣнныхъ стеклянкахъ въ теченіе 4-хъ часовъ при 80° съ 5,5 г ціанистаго аммонія, раствореннаго въ 3-хъ частяхъ 95% спирта. Въ смѣсь послѣ нагреванія сильно потемнѣли. Изъ нихъ были обычнымъ путемъ получены хлористыя соли амидонитриловъ и свободныя амидокислоты. Результаты получились слѣдующіе:

Кетоны.	Хлористыя соли амидонитр.	Амидокислоты.
$C_6H_5 \begin{cases} CH_3 & (1) \\ CH_3 & (2) \\ CO-CH_3 & (4) \end{cases}$	38%	11%
$C_6H_5 \begin{cases} CH_3 & (1) \\ CH_3 & (3) \\ CO-CH_3 & (4) \end{cases}$	13%	8%
$C_6H_5 \begin{cases} CH_3 & (1) \\ CO-CH_3 & (3) \\ CH_3 & (4) \end{cases}$	12%	8%

Теоретическ. вѣд. по отношенію въ процент.
Теоретическ. вѣд. по отношенію въ процент.

Какъ видно изъ этой таблицы, изомерія оказалась имѣющей большее вліяніе на выходы, а именно: значительно лучшей (почти въ 3 раза) выходъ дала кетонъ, въ которомъ метиловыя группы находятся между собой въ положеніи орто. Остальные два кетона дали почти одинаковые между собой выходы.

Всѣ три полученныхъ хлористыхъ амидонитрила представляютъ собой мелкіе игольчатые кристаллы, окрашенные болѣе или менѣе въ желтый цвѣтъ. Легко растворяются въ водѣ, при чемъ растворы показываютъ рѣзко кислую реакцію на лакмусовую бумажку, цвѣта конговой бумажки не имѣяють; растворяются также въ абсолютномъ спиртѣ, изъ котораго осаждаются безводнымъ эфиромъ. Въ послѣднемъ же, какъ и въ бензолѣ и въ сѣрнистомъ углеродѣ, нерастворимы. При кристаллизаци изъ воды и абсолютнаго алкоголя при обыкновенной температурѣ всѣ разлагаются съ образованіемъ хлористаго аммонія.

XV. 0,2340 г хлористой соли амидонитрила изъ орто-кислота дали 27,0 ссм. N при 18° и 744 мм давленія.

	Найдено:	Вычислено:
	XV.	для $C_{11}H_{13}N_2Cl$
N	13,04%	13,33%.

Вещество плавится при 103°—104°.

XVI. 0,1442 г хлористой соли амидонитрила изъ мета-кислота дали 16,7 ссм. N при 19° и 756 мм. давленія.

	Найдено:	Вычислено
	XVI.	для $C_{11}H_{13}N_2Cl$
N	13,24%	13,33%

Эта соль плавится при 97°—98°.

XVII. 0,1865 г хлористой соли амидонитрила из пара-ксилола дали 21,6 ссм. N при 20° и 756 мм. давления.

Найдено:	Вычислено
XVII.	для C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> Cl
N 13,18. %	13,33%

Эта соль плавится при 101°—102°.

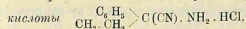
Всё три полученных при вышеуказанных синтезах амидокислоты очень трудно растворяются в холодной, легче в горячей водѣ. Въ спиртѣ и эфирѣ совершенно нерастворимы и возгоняются, не плавясь и безъ разложенія. При кипяченіи водныхъ растворовъ ихъ съ углекислой окисью мѣди образовались лишь слѣды почти нерастворимыхъ даже в горячей водѣ мѣдныхъ солей. Изъ раствора в горячей водѣ при выпариваніи амидокислота изъ орто-ксилола кристаллизуется въ видѣ длинныхъ, атласно-бѣлыхъ иголь; остальные двѣ амидокислоты кристаллизуются въ видѣ маленькихъ таблечекъ.

**Дѣйствіе цианистаго аммонія на фениль-этиль-кетонъ.**



23 г кетона нагрѣвались въ герметически закрытой толстостѣнной склянкѣ въ теченіе 4-хъ часовъ при 80° съ 8,3 г цианистаго аммонія, раствореннаго въ 3-хъ частяхъ 95% спирта. Изъ сильно потемнѣвшей послѣ нагрѣванія смѣси были выдѣлены хлористая соль амидонитрила и свободная амидокислота такимъ же путемъ, какъ при синтезѣ съ ацетофенономъ. Было получено 42% (теоретическаго выхода) хлористаго амидонитрила и 5% амидокислоты.

**Хлористый нитрилъ α-амидо-этиль-фениль-уксусной**



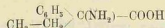
осажденный эфиромъ изъ спиртнаго раствора, представляетъ собой мелкіе, желтоватые игольчатые кристаллы, обладающіе такой же растворимостью, какъ вышеописанные хлористые амидонитрилы. Изъ раствора въ водѣ и спиртѣ кристаллизуется при обыкновенной температурѣ въ видѣ безцвѣтныхъ, красивыхъ призмъ безъ всякаго разложенія. Плавится при 118°—119° безъ разложенія.

XVIII. 0,3384 г вещества, перекристаллизованнаго изъ воды и высушеннаго надъ сѣрной кислотой до постояннаго вѣса, дали 41,0 ссм. N при 16,5° и 765 мм. давления.

XIX. 0,1614 г того же вещества, но вторично перекристаллизованнаго и высушеннаго надъ сѣрной кислотой до постояннаго вѣса, дали 20,7 ссм. N при 18° и 746 мм. давления.

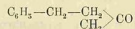
Найдено:	Вычислено
XVIII. XIX.	для C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> Cl
N 14,18% 14,53%	14,28%

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



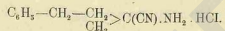
трудно растворяется въ холодной, легче в горячей водѣ, образуя растворы средней реакціи. Въ абсолютномъ спиртѣ и эфирѣ совершенно нерастворимы. Изъ раствора в горячей водѣ при выпариваніи кристаллизуется въ видѣ узкихъ и короткихъ призмъ бѣлаго цвѣта. Возгоняется, не плавясь и безъ разложенія. Мѣдная соль ея въ водѣ почти нерастворима.

**Дѣйствіе цианистаго аммонія на бензилъ - ацетонъ.**



13 г кетона нагрѣвались въ герметически закупоренной толстостѣнной склянкѣ въ теченіе 4-хъ часовъ при 80° съ 4,3 г цианистаго аммонія, раствореннаго въ 3-хъ частяхъ 95% спирта. Смѣсь, желтая до нагрѣванія, приняла послѣ 4-хъ-часоваго нагрѣванія только болѣе интенсивный желтый цвѣтъ, но не покрасѣла, какъ это наблюдалось во всѣхъ предыдущихъ синтезахъ. Изъ нея былъ выдѣленъ способомъ, описаннымъ при синтезѣ съ ацетофенономъ, хлористый амидонитрилъ, который, опять таки въ отличіе отъ хлористыхъ солей остальныхъ амидонитриловъ, и безъ дальнѣйшаго очищенія представлялъ совершенно безцвѣтные призматическіе кристаллы, нѣсколько жирные на оцупъ. Было получено 66% (теоретическаго выхода) хлористаго амидонитрила и 6% амидокислоты.

*Хлористый нитрилъ α-амидо-бензилъ-изобутириновой кислоты.*



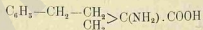
Къ различнымъ растворителямъ относится такъ же, какъ и всѣ вышеописанные хлористые амидонитрилы. Изъ раствора въ водѣ и абсолютномъ спиртѣ кристаллизуется въ видѣ безцвѣтныхъ таблечекъ безъ всякаго разложенія. Плавится при 122°—122,5° съ разложеніемъ.

XX. 0,1997 г вещества, осажденнаго изъ раствора въ абсолютномъ спиртѣ безводнымъ эфиромъ, дали 22,9 есм. N при 19° и 760 мм. давленія.

XXI. 0,1314 г того же вещества, перекристаллизованнаго затѣмъ изъ воды и высушеннаго до постояннаго вѣса надъ сѣрной кислотой, дали 15,8 есм. N при 21° и 750 мм. давленія.

	Найдено:	Вычислено:
	XX. XXI.	для C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> Cl
N	13,19% 13,50%	13,33%

*α-амидо-бензилъ-изобутириновая кислота.*



Кристаллизуется изъ раствора въ горячей водѣ въ видѣ короткихъ, бѣлыхъ игольчатыхъ кристалловъ и обладаетъ тѣми же свойствами, какъ и исъ вышеописанныя амидокислоты. Медная соль ея въ водѣ почти перасторима.

## Результаты исследований.

Из всего вышеописанного следует, что реакция между цианистым аммонием и кетонами ряда  $C_nH_{2n-1}.CO.C_nH_{2n+1}$  протекает хорошо и дает от 38% и до 66% теоретического выхода. Как показали опыты с ацетофеноном, при нагревании смеси кетона с цианистым аммонием в течение четырех часов при температурѣ 80° получаются выходы лучшие, чѣм при настаивании смеси при обыкновенной т°.

При опытах с семью вышеупомянутыми кетонами только бензиль-ацетонъ обнаруживаетъ рѣзкое отличие отъ всѣхъ остальныхъ кетоновъ въ количествѣ и видѣннѣмъ видѣ выдѣленной хлористой соли амидонитрила. Въ то время, какъ во всѣхъ опытахъ нагреваніе смеси кетона съ цианистымъ аммоніемъ сопровождалось сильнымъ покраснѣніемъ ея, и выдѣленныя хлористыя соли амидонитриловъ получались въ видѣ окрашенныхъ въ болѣе или менѣе желтый цвѣтъ игольчатыхъ кристалловъ, въ количествѣ 47%—38% теоретическихъ выходовъ, въ опытъ съ бензиль-ацетономъ желтое окрашиваніе смеси лишь нѣсколько усиливалось, и хлористая соль амидонитрида получалась въ видѣ совершенно безцвѣтныхъ призматическихъ кристалловъ въ количествѣ 66% теоретического выхода. Сравнивая структурныя формулы бензиль-ацетона и всѣхъ остальныхъ кетоновъ, видимъ, что только въ бензиль-ацетонѣ карбонильная группа CO отдѣлена отъ бензольнаго ядра двумя группами  $CH_2$ , въ остальныхъ же она непосред-

ственно связана съ бензольнымъ ядромъ. Приходится поэтому сдѣлать предположеніе, что непосредственная связь бензольнаго ядра съ карбонильной группой способствуетъ осмоленію получаемыхъ продуктовъ, что и сказывается на ихъ цвѣтѣ и выходѣ. Бензиль-ацетонъ— $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.CH_3$ —по своему отношенію къ цианистому аммонію приближается къ кетонамъ жирнаго ряда, которые, какъ показали исследования Т. В. Васмуса <sup>1)</sup>, при реакціи съ цианистымъ аммоніемъ даютъ совершенно безцвѣтныя хлористыя соли амидонитриловъ.

Какъ показали исследования Т. В. Васмуса <sup>2)</sup> и мои опыты, при полученіи амидонитриловъ типа  $\begin{matrix} R \\ | \\ C(NH_2) \end{matrix}$  дѣйствіемъ цианистаго аммонія на кетоны не обнаружено соединений, соответствующихъ имидонитриламъ и гидроксинитриламъ и являющихся продуктами разложения амидонитриловъ типа  $\begin{matrix} R \\ | \\ H-C(N) \end{matrix} (NH_2)$ .

Всѣ вышеописанныя хлористыя амидонитрилы очень легко растворяются въ водѣ и абсолютномъ спиртѣ; изъ кришкаго раствора въ послѣднемъ они осаждаются безводнымъ эфиромъ. Къ кристаллизаціи же изъ воды и спирта они относятся различно. Въ то время, какъ хлористыя амидонитрилы, полученные изъ фенилэтиль-кетона и бензиль-ацетона, при кристаллизаціи изъ воды и спирта не претерпѣваютъ никакого замѣтнаго измѣненія въ своемъ составѣ и получаются въ видѣ совершенно безцвѣтныхъ кристалловъ, всѣ остальные хлористыя амидонитрилы при кристаллизаціи изъ тѣхъ же растворителей и при такихъ же условіяхъ разлагаются съ образованіемъ хлористаго аммонія. Сравнивая строеніе кетоновъ, дающихъ хлористыя амидо-

<sup>1)</sup> Т. В. Васмусъ. „Дѣйствіе цианистаго аммонія на предѣльные кетоны жирнаго ряда“, Диссертация. Москва 1903.

<sup>2)</sup> Loc. cit., стр. 52.

нитрилы, разлагающиеся при кристаллизации из воды и спирта, видим, что у всех этих кетонов стоящий при карбонильной группѣ алкогольный радикал жирнаго ряда содержитъ только одинъ атомъ углерода въ то время, какъ въ кетонахъ, дающихъ неразлагающиеся при кристаллизации хлористые амидонитрилы, алкогольный радикалъ при карбонильной группѣ содержитъ 2 атома углерода (этилъ-фениль-кетонъ— $C_6H_5.CO.CH_2.CH_3$ ), или карбонильная группа связана съ двумя алкогольными радикалами жирнаго ряда (бензилъ-ацетонъ— $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.CH_3$ ). Такимъ образомъ въ данномъ случаѣ количество атомовъ углерода въ боковой цѣпи ясно сказалось на химическомъ характерѣ соответствующихъ соединений. Къ сожалѣнью, я не имѣлъ возможности взять для изслѣдованія другіе кетоны съ подобнымъ же строеніемъ боковыхъ цѣпей.

При восстановленіи металлическимъ натріемъ нитрила  $\alpha$ -амидо-метилъ-фениль-уксусной кислоты имѣетъ мѣсто отщепленіе нитрильной группѣ. Такое же явленіе наблюдалъ Т. Васмусъ <sup>1)</sup> и при восстановленіи нитрила  $\alpha$ -амидо-метилъ-изобутилъ-уксусной кислоты. Какъ известно, нитрилы даютъ при восстановленіи натріемъ амины, такъ что можно было бы ожидать, что при примѣненіи той же реакціи къ амидонитриламъ получатся соответствующіе діаминны, продукты замѣщенія двухъ атомовъ Н въ этилендіаминъ. Оказывается, что такого рода соединеній при восстановленіи амидонитриловъ не получается.

При опытахъ съ тремя изомерными мета-пара-, орто-пара—и орто-мета-диметилъ-фениль-метилъ-кетонами вліяніе изомеріи по ароматическому типу рѣзко выразилось въ количествѣ полученныхъ продуктовъ. Лучшій выходъ (почти въ 3 раза) далъ, какъ и слѣдовало

<sup>1)</sup> Loc. cit., стр. 41.

ожидать, тотъ кетонъ, въ которомъ метиловыя группы находятся между собой въ положеніи *орто*.

Мѣдная соль была приготовлена только изъ  $\alpha$ -амидо-метилъ-фениль-уксусной кислоты; эта соль почти неразстворима въ холодной водѣ и трудно растворима въ горячей. Мѣдныя же соли остальныхъ амидокислотъ, полученныхъ изъ соответствующихъ имъ кетоновъ, не были получены, такъ какъ оказались настолько трудно растворимыми даже въ горячей водѣ, что при кипяченіи растворовъ этихъ амидокислотъ съ углекислой окисью мѣди наблюдалось лишь незначительное окрашивание жидкости въ голубой цвѣтъ. Мѣдныя же соли амидокислотъ, полученныхъ Т. В. Васмусомъ (loc. cit.) изъ кетоновъ жирнаго ряда, очень легко растворяются даже въ холодной водѣ.

N12512.

Имя.	НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА
№	1-го Харьк. Мед. Института

## Положенія.

1) Синтезъ ароматическихъ кетоновъ по Friedel-Crafts'у даетъ лучшіе выходы при условіи прекращенія реакціи до начала осмоленія смѣси.

2) Предложенное Н. Н. Любавинымъ объясненіе хода синтеза амидокислотъ по А. Strecker'у вполне подтверждается и экспериментально.

3) Реакція съ цианистымъ аммоніемъ, предложенная Н. Н. Любавинымъ для альдегидовъ, применима также и для кетоновъ ряда  $C_nH_{2n-7}.CO.C_nH_{2n+1}$ .

4) Синтезъ амидонитриловъ и амидокислотъ изъ цианистаго аммонія и кетоновъ ряда  $C_nH_{2n-7}.CO.C_nH_{2n+1}$  даетъ лучшіе выходы при нагреваніи смѣси въ теченіе 4-хъ часовъ при  $80^\circ$ .

5) Полученіе амидонитриловъ и амидокислотъ изъ кетоновъ при помощи цианистаго аммонія должно быть признано болѣе удобнымъ, чѣмъ синтезъ путемъ послѣдовательнаго дѣйствія синильной кислоты и амміака.

6) Строеіе боковой цѣпи амидонитриловъ ряда  $C_nH_{2n-7}.[C(CN)(NH_2).C_nH_{2n+1}]$  отражается на свойствахъ ихъ хлористыхъ солей.

## ЗАМѢЧЕННЫЯ ОПЕЧАТКИ.

		Напечатано:	Должно быть:
18-я стран.	7-я строка	сверху	1 : 3 : 4
19-я "	9-я "	снизу	бензиль-ацетонъ
22-я "	4-я "	сверху	трубка
23-я "	9-я "	"	глицероля
23-я "	16-я "	снизу	аммонія
25-я "	1-я "	"	и мидонитриловъ
29-я "	6-я "	"	пропандеиныхъ
35-я "	19-я "	"	спиртового
39-я "	1-я "	сверху	таблицы
41-я "	5-я "	снизу	нерастворимы
43-я "	3-я "	"	пѣй
45-я "	12-я "	сверху	ислѣдованія
46-я "	15-я "	снизу	восстановленія
47-я "	4-я "	"	читательное
			таблицы
			спиртоваго
			таблицы
			нерастворима
			въ
			ислѣдованія
			восстановленія
			тельное