

295. Wl. Gulewitsch: Ueber die Einwirkung von Ammoniumcyanid auf Aceton.

[Aus dem med.-chem. Laborat. der Universität Charkow.]

(Eingeg. am 16. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Emmerling.)

Wie Lubawin¹⁾ zuerst gezeigt hat, eignet sich die Reaction von Aldehyden mit Ammoniumcyanid ebenso gut für die Darstellung von Aminosäuren, wie die successive Einwirkung von Ammoniak und Blausäure auf die Aldehyde. Die Lubawin'sche Reaction, welche gewisse praktische Vorzüge gegen die ältere Methode der Darstellung von Aminosäuren aus Aldehyden hat, wurde meines Wissens bis jetzt nur auf Acetaldehyd¹⁾, Valeraldehyd¹⁾ und Glyoxal²⁾ angewandt. Die im Nachfolgenden beschriebenen Versuche zeigen, dass mit Hülfe dieser Reaction auch aus dem Aceton eine gute Ausbeute an der entsprechenden Aminosäure, d. h. an der α -Aminoisobuttersäure, erzielt werden kann.

Für die Versuche wurde käufliches Aceton (Sdp. 56–58°) verwendet. Die Ammoniumcyanidlösung wurde durch die Destillation einer Mischung von 2 Theilen gelbem Blutlaugensalz, 3 Theilen Salmiak und 10 Theilen Wasser³⁾ jedesmal frisch bereitet; der Gehalt der alkalisch reagirenden Destillate an Ammoniumcyanid betrug 2.2–3.1 pCt. Die äquimolekulare Mischung von Aceton und Ammoniumcyanidlösung wurde einige Zeit stehen gelassen, dann mit dem gleichen Volumen Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) versetzt und 4 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Die Flüssigkeit wurde dann auf ein kleines Volumen eingedampft, die abgeschiedenen Krystalle des Ammoniumchlorids abgesaugt und mit Alkohol-Aether (4:1) ausgewaschen; aus dem Filtrate wurde auf dieselbe Weise noch etwas Salmiak entfernt. Das neue Filtrat wurde durch Eindampfen und Trocknen auf dem Wasserbade von Salzsäure möglichst befreit und aus dem Rückstand, nach dem Kochen desselben mit Bleioxydhydrat, die Kupferverbindung in bekannter Weise dargestellt; der grösste Theil derselben wurde umkrystallisirt, der Rest durch Zusatz von Alkohol und Aether abgeschieden und die gesammte Menge gewogen. Die Kupferverbindung bildete dunkle, veilchenblaue, blätterförmige Krystalle, die in kaltem Wasser schwer löslich waren und kein Krystallwasser enthielten. Für die Analyse wurde die Substanz bei 120° getrocknet.

0.4656 g Subst.: 0.1366 g CuO (bis zur Gewichtsconstanz geglüht).

(C₄H₈NO₂)₂Cu. Ber. Cu 23.75. Gef. Cu 23.43.

¹⁾ N. Lubawin, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 13, 504.

²⁾ N. Lubawin, Ibid. 14, 281.

³⁾ Ittner, Gmelin's Handbuch 4, 328.

Die aus dem Kupfersalze dargestellte Säure krystallisirte aus heissem Wasser in grossen, farblosen, anscheinend monoklinen Tafeln, die beim Erhitzen ohne zu schmelzen sublimirten. Die Reaction der reinen α -Aminoisobuttersäure ist neutral auf Lakmuspapier.

Die nachfolgende Tabelle zeigt den Einfluss von Versuchsbedingungen auf die Ausbeute an der Aminosäure. Für jede Versuchsreihe wurde eine frische Ammoniumcyanidlösung dargestellt und mit der berechneten Menge Aceton gemischt; in den Versuchsreihen I—III wurde die Mischung in 2, resp. in 3 Portionen getheilt, welche bei verschiedenen Bedingungen digerirt wurden.

Versuchsreihe	Versuchsnummer	Dauer des Digerirens	Temperatur des Digerirens	Ausbeute	Bemerkungen
I	1	$\frac{1}{2}$ Std.	gewöhnliche	28 pCt.	Die mit Salzsäure versetzte Flüssigkeit wurde 20 Stdn. lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen, dann mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und 4 Stdn. lang am Rückflusskühler gekocht.
	2	$\frac{1}{2}$ Std.	gewöhnliche	25 pCt.	
II	3	$\frac{1}{4}$ Std.	kochend heiss	19 pCt.	Die Mischung von Aceton und Ammoniumcyanid wurde beim Kochen dunkelroth.
	4	20 Stdn.	gewöhnliche	55 pCt.	
III	5	$\frac{1}{2}$ Std.	gewöhnliche	33 pCt.	
	6	19 Stdn.	gewöhnliche	74 pCt.	
	7	42 Stdn.	gewöhnliche	58 pCt.	
IV	8	$\frac{1}{2}$ Std.	gewöhnliche	25 pCt.	
V	16	16 Stdn.	gewöhnliche	62 pCt.	

Aus diesen Versuchen folgt somit, dass die beste Ausbeute an α -Aminoisobuttersäure durch mehrstündiges (16–20 Stdn.) Digeriren bei gewöhnlicher Temperatur der Mischungen von Aceton und Ammoniumcyanid erzielt wird. Die Synthese von Aminosäuren aus den Aldehyden mit Hilfe von Ammoniumcyanid geht nach Lubawin (a. a. O.) besser, wenn die Mischungen von Aldehyden und Ammoniumcyanid nach $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen weiter verarbeitet werden.

Charkow, den 25. Mai 1900.