

berechnet auf die aus dem Glycerin theoretisch zu erwartende Menge Propylenglycol erhalten wurde.

Nach den Angaben von Letts soll der freiwerdende Wasserstoff bei der Einwirkung von Natrium auf Glycerin das letztere nicht besonders afficiren, und nach meiner, auf zahlreiche Versuche gestützten Ansicht konnte der nascirende Wasserstoff keineswegs als Veranlassung zur Glycolbildung angesehen werden. Aus diesen und manchen andern Umständen wurde dann weiter geschlossen, dass vielleicht das bei weitem wohlfeilere Natriumhydroxyd mit demselben Effect angewendet werden könnte, wie das metallische Natrium.

Es wurden zu diesem Zwecke einige Vorversuche angestellt, und nachdem dieselben einen ähnlichen, äusserlichen Verlauf der Reaction zeigten wie bei Anwendung von metallischem Natrium, so wurden hierauf grössere Mengen von Natriumhydroxyd und Glycerin zu gleichen Molekülen destillirt.

Das wenig fractionirte Produkt lieferte ungefähr 9 pCt. von dem aus dem Glycerin berechneten Glycol.

Wir können ein ungefähres Bild von dem muthmasslichen, chemischen Vorgang gewinnen; wenn wir die Thatsache beachten, dass bei Beginn der Arbeit Wasser übergeht.

Setzen wir dann nach der einfachen Wasserabspaltung das Erhitzen weiter fort, so wirkt das schmelzende Alkali in gleicher Weise wie Kekulé bezüglich des Kalihydrates richtig bemerkte, und wie es neuerdings der bekannte Tollens'sche Reductionsschmelzversuch des Allylkohols zu normalem Propylalkohol sattsam bestätigte, nicht allein oxydirend, sondern auch hydrogenisirend. Wir finden auch in der That dem oben Angeführten vollkommen entsprechend im Schmelzrückstande mehrere Säuren an Natron gebunden, während die Destillation des Glycols von Strömen von Kohlenwasserstoffen und mehreren unter und über 100° siedenden Produkten begleitet ist.

Wir sehen, dass die Reaction eine Desoxydation eines mehrwerthigen Alkohols bedeutet, und dass sie einen allgemeinen Werth besitzt, indem sie uns gestattet von höher- zu destillirbaren, minderwerthigen Alkoholen von gleichem Kohlenstoffgehalt zu gelangen.

477. B. Brauner: Einwirkung von Silbercyanat auf Isobutyljodid.

[Mittheilung aus dem Prager Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 18. September.)

In einer von Hrn. Prof. Linnemann und mir gemeinschaftlich ausgeführten Untersuchung¹⁾ wurde gezeigt, dass das Einwirkungsprodukt von Silbercyanat auf Isobutyljodid mit Aetzkali eine zu $\frac{2}{3}$ aus

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 162, 63. — Diese Berichte XI, 1243.

Trimethylcarbinolamin und zu $\frac{1}{3}$ aus Isobutylamin bestehende Aminbase lieferte.

Vorliegende Versuche wurden zum Zwecke eines eingehenderen Studiums dieser Reaction unternommen, und es wurde das Augenmerk besonders auf die Frage gerichtet, bei welchem Punkte der Reaction die Umlagerung stattfindet.

Lässt man das Jodür auf das Silbersalz am Rückflusskühler einwirken, so entsteht unter heftiger Reaction zunächst eine flüchtige Flüssigkeit, welche später verschwindet. Dabei entweicht ein brennbares Gas, welches etwas Cyansäuredampf enthält, und mit Ammoniak gewöhnlichen, bei 131° schmelzenden Harnstoff liefert. Ich hatte die seltene Gelegenheit, das brennbare Gas unter der Anleitung des Hrn. Prof. Bunsen im Heidelberger Laboratorium eudiometrisch zu analysiren und es stellte sich als reines Butylen heraus. Hr. Prof. Bunsen wird das Resultat an anderer Stelle mittheilen.

Das Einwirkungsprodukt giebt mit Aetznatron eine Aminbase, die zum grössten Theil aus tertiärem Butylamin besteht, aber nie frei von etwas Isobutylamin erhalten worden ist.

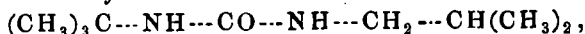
Um die zu Beginn der Reaction auftretende, flüchtige Flüssigkeit zu isoliren, wurde Isobutyljodid wiederholt über frisches Silbercyanat destillirt. Man erhält so eine farblose, zwischen $80-120^{\circ}$ siedende, stark nach Butylen und Cyansäure riechende Flüssigkeit. Dieselbe wurde zunächst fractionirt destillirt, um die über 90° siedenden Antheile, die aus Isobutyljodid mit etwas Isobutylcyanat bestanden, zu entfernen. Die letzte Spur von Jodbutyl wurde durch längeres Erwärmen beseitigt. Endlich erhält man eine farblose, angenehm aromatisch, hinterher stechend riechende Flüssigkeit von 0.8676 spec. Gew. (bei 0°), die bei 85.5° (corr.) siedet. Die Elementaranalyse und die Dampfdichtebestimmung bestätigten die Formel C_4H_9NCO .

	Gefunden			Berechnet
C	60.11	60.69	pCt.	60.61 pCt.
H	9.28	9.17	-	9.09 -
N	14.06	—	-	14.14 -

Dampfdichte: Gef. 3.48, ber. 3.42. Dieser Körper ist tertiäres Butylcyanat, $(CH_3)_3C---N\equiv C\equiv O$, wie folgende Reactionen zeigen. Mit Salzsäure giebt er das Chlorhydrat des tertiären Butylamins,

	Gefunden	Berechnet
Cl	32.47 pCt.	32.38 pCt.

welches ebenso wie das aus der Aminbase direct dargestellte um 273° (unc.) schmilzt. Mit Wasser bildet sich der bei 242° (unc.) schmelzende Diharnstoff, $[(CH_3)_3CNH]_2CO$, und derselbe Körper entsteht daraus durch Einwirkung von tertiärem Butylamin. Da das Cyanat mit Isobutylamin einen bei 163° schmelzenden Harnstoff,



bildet, welcher also nicht identisch ist mit dem durch Wasser entstehenden, so erscheint es klar, dass hier kein „Isobutylcyanat“ vorliegt. Mit Aetzkali bildet sich nicht die Aminbase, sondern ebenfalls der bei 242° schmelzende Harnstoff. Das Cyanat erstarrt nicht bei -25° und polymerisirt sich nicht bei Berührung mit Triäthylphosphin, selbst nicht beim Erwärmen. Wird es für sich längere Zeit auf 100° erhitzt, so tritt keine Veränderung ein. Beim längeren Erhitzen auf 180° spaltet es sich vollständig in Butylen und Cyansäure, welche letztere sich zu Cyanursäure polymerisirt. Die Wasserbestimmung der lufttrockenen Krystalle

Gefunden	Berechnet
21.45	20.59

und die Analyse des bei 100° getrockneten Körpers

	Gefunden	Berechnet
C	28.05	27.91
H	2.66	2.33

bestätigen die Formel der gewöhnlichen Cyanursäure. Beim Erhitzen treten Cyansäuredämpfe auf, und die Lösung der Krystalle giebt das charakteristische, in kochender Natronlauge unlösliche Natriumsalz¹⁾ so wie das violette Cuprammoniumsalz der Cyanursäure.

Der Rückstand, welcher bei der Destillation von Isobutyljodid über Silbercyanat zurückbleibt, wurde zunächst mit Aether ausgelaugt. Nach Verdampfen des Aethers hinterbleibt eine unangenehm riechende, bräunliche, krystallinische und zähe Masse, welche aber weder durch Umkrystallisiren, noch durch Destillation im Vacuum rein zu erhalten war. Die Elementaranalyse ergab Zahlen, die es wahrscheinlich erscheinen lassen, dass dieser Körper, wenigstens zum grössten Theile, aus einer mit Butylcyanat isomeren Verbindung besteht.

	Gefunden	Berechnet für C_4H_9NCO
C	57.71 pCt.	60.61 pCt.
H	9.44 -	9.09 -
N	14.44 -	14.14 -

Der mit Aether möglichst erschöpfte Rückstand wurde mit Wasser ausgekocht. Beim Erkalten scheiden sich aus der Lösung weisse Nadeln ab, welche zum grössten Theil aus Cyanursäure, zum Theil aber aus Krystallen von Silbercyanat bestehen. Nach Abspülen derselben mit Aether wurde die Cyanursäure durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser getrennt. Die zwischen Fliesspapier getrockneten, blendend weissen Nadeln verloren bei 100° 21.28 pCt. Wasser (ber. 20.59). Die getrocknete Substanz ergab bei der Analyse

	Gefunden	Berechnet
C	27.22	27.91
H	2.78	2.33.

¹⁾ Hofmann, diese Berichte III, 770.

Beim Erhitzen gab sie Cyansäuredampfe und zeigte alle sonstigen Reactionen der gewöhnlichen Cyanursäure.

Trägt man Silbercyanat unter Erwärmen in überschüssiges Isobutyljodid ein, indem man die etwa heftiger werdende Reaction durch Kühlen mässigt, so giebt das Produkt mit Aetznatron im Wesentlichen Isobutylamin.

Destillirt man Isobutyljodid über Silbercyanat, welches mit der mehrfachen Menge Sand vermischt ist, so verläuft die Reaction weniger stürmisch als ohne Sand und der um 110° siedende Antheil des Destillats besteht der Hauptsache nach aus Isobutylcyanat. Das letztere liess sich von dem Jodür noch nicht gänzlich befreien, aber durch Behandeln mit Salzsäure wurde daraus das salzsaure Salz eines Butylamins erhalten

	Gefunden	Berechnet
Cl	32.37 pCt.	32.38 pCt.,

welches alle Eigenschaften des Isobutylaminsalzes zeigte.

Ich werde die Details der angeführten Versuche an anderer Stelle mittheilen.

478. B. Brauner: Zur Kenntniss der Molekularumlagerung der Isobutylgruppe.

[Mittheilung aus dem Prager Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 18. September.)

Die Umlagerung der Isobutylgruppe in die tertiäre Butylgruppe könnte in einem der folgenden Punkte der eben beschriebenen Reaction vor sich geben 1) bei der Umwandlung des Jodürs in einen flüssigen Körper, 2) des flüssigen in einen festen Körper, oder 3) bei der Destillation des letzteren mit Kalihydrat.

Wie schon erwähnt, entstehen im ersten Punkte der Reaction zwischen Isobutyljodid und Silbercyanat, wenn man dieselbe möglichst heftig verlaufen lässt, tertiäres Butylcyanat, Cyansäure und Butylen. Das bei 85.5° siedende Cyanat ist, wie seine Reactionen zeigen, tertiäres Butylcyanat. Es ist nicht Isobutylcyanat, denn bei den Reactionen, durch welche seine Natur festgestellt wurde, findet keine Umlagerung statt. Ein vergleichender Versuch mit Isobutylcyanat zeigte nämlich, dass dieses mit Salzsäure wieder nur Isobutylamin liefert. Die Molekularumlagerung der Isobutylgruppe in die tertiäre Butylgruppe findet demnach gleich in dem ersten Punkte der Reaction statt.

Wird aber die Reaction der zwei genannten Körper durch Anwendung eines Verdünnungsmittels oder durch Kühlung gemässigt, so ist ihr Verlauf im Ganzen ein normaler, und es bildet sich zum grösseren Theile ein Körper, der die Isobutylgruppe enthält und Iso-