

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.

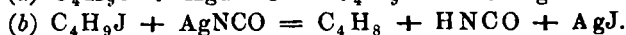
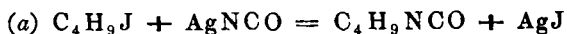
Wird aber die Reaction der zwei genannten Körper durch Anwendung eines Verdünnungsmittels oder durch Kühlung gemässigt, so ist ihr Verlauf im Ganzen ein normaler, und es bildet sich zum grösseren Theile ein Körper, der die Isobutylgruppe enthält und Iso-

butylamin liefert. Dieser Umstand dürfte auch erklären, warum ich bei Wiederholung der Versuche von Prof. Linnemann¹⁾ neben tertiärer Aminbase auch Isobutylamin erhielt, denn die heftige Reaction wurde damals durch Kühlen unterbrochen und nachher erst zu Ende geführt.

Tertiäres Butylcyanat spaltet sich bei höherer Temperatur vollständig zu Butylen und Cyansäure. Man könnte den Körper dieses Verhaltens wegen auch als „cyansaures Butylen“ bezeichnen. Diese Spaltung ist eine eigenthümliche Dissociation, da sich die Cyansäure zu Cyanursäure polymerisirt, und es demnach unentschieden bleibt, ob sich die beiden Dissociationsprodukte beim Erkalten zu der ursprünglichen Verbindung wieder vereinigen können. Dieser Fall ist jedoch unwahrscheinlich, da, wie ich gefunden habe, Butylen und Cyansäure bei 100° so wie bei gewöhnlicher Temperatur nebeneinander bestehen können, ohne sich zu vereinigen.

Was den Vorgang bei der angeführten Molekularumlagerung selbst betrifft, so könnte man sich denselben in zweierlei Weise vorstellen. Entweder nimmt man an, dass dabei nach Linnemann²⁾ eine Verschiebung des Wasserstoffatoms am Kohlenstoffskelett von dem tertiären Kohlenstoffatom zu dem primären stattfindet, oder man hält sich für den vorliegenden Fall an die Ansicht von Heintz³⁾, Tscherniak⁴⁾, Meyer und Forster⁵⁾, derselben und Barbieri⁶⁾ u. A., wonach zuerst vorübergehend Butylen und Cyansäure entstehen würde und erst durch Vereinigung der beiden Körper das tertiäre Butylcyanat.

Sollte es erlaubt sein, sich für eine der angeführten Ansichten zu entscheiden, so würde ich bemerken, dass einige Gründe zu Gunsten der ersteren sprechen. Ich habe, wie erwähnt, gefunden, dass bei der Einwirkung des Butyljodürs auf Silbercyanat neben der Bildung von tertiärem Butylcyanat (a) auch eine zweite Reaction (b) verläuft, welche darin besteht, dass die Hälfte des angewandten Isobutyljodids sich in Butylen verwandelt und das letztere neben Cyansäure entweicht.



Ähnliches Verhalten beobachtete Wurtz⁷⁾ bei tertiärem Isomanyljodid. A. W. Hofmann⁸⁾ fand, dass bei der Einwirkung von tertiärem Butyljodid auf Silbercyanat selbst bei 0° die Reaction aus-

¹⁾ l. s. cit.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 159, 247; 162, 19 u. s. w.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 180, 155.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 180, 155.

⁵⁾ Diese Berichte IX, 544.

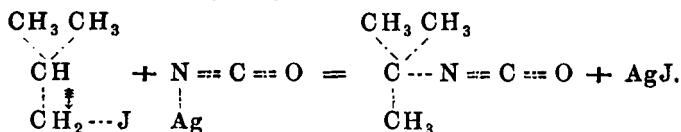
⁶⁾ Diese Berichte X, 157.

⁷⁾ Ann. chim. phys. (4) III, 23.

⁸⁾ Diese Berichte VII, 512.

schliesslich nach dem Schema (b) verläuft. Die angeführten Beobachtungen lassen es unwahrscheinlich erscheinen, dass sich Cyansäure und Butylen bei ihrer Entstehung untereinander verbinden, obwohl dazu alle Bedingungen gegeben sind, und dass demnach das tertiäre Butylcyanat dieser Vereinigung seine Entstehung verdankt. Gegen eine solche Vereinigung spricht auch die Neigung des Cyanats, in Butylen und Cyansäure zu zerfallen.

Nach dem Angeführten kann man sich von der Reaction zwischen Isobutyljodid und Silbercyanat ungefähr folgende Vorstellung machen. Zunächst tritt eine Umlagerung ein nach dem Schema:



Ein anderer Theil der Körper setzt sich nach dem Schema (b) zu Butylen und Cyansäure um. Die Cyansäure und das Cyanat polymerisiren sich zuletzt zu festen Körpern. Ueber die Polymerisation des Cyanats sollen spätere Untersuchungen Aufschluss geben.

Es sei mir endlich erlaubt, meinem hochverehrten Lehrer Hrn. Professor Linnemann, auf dessen Anregung diese Untersuchungen unternommen wurden, für seine freundliche Theilnahme und seine werthen Rathschläge meinen Dank zu sagen.

479. Erwin Eichler: Beiträge zur Kenntniss der Octylderivate.

[Mittheilung aus d. Laborat. d. pharmaceutischen Instituts d. Univers. Breslau.]

(Eingegangen am 19. September.)

Obleich es seit der Entdeckung Zinckes,¹⁾ dass das ätherische Oel von *Heracleum Sphondylium* seiner Hauptmasse nach aus Essigsäureoctylester bestehe, verhältnismässig leicht ist, sich Material zum weiteren Ausbau der Octylderivate zu beschaffen, so sind dieselben dennoch bis jetzt noch nicht in grosser Anzahl dargestellt und studirt worden. Was wir durch die Untersuchungen von Zincke und v. Renesse über Octylverbindungen wissen, ist wenig genug und auch Möslinger hat sich auf die Beschreibung einer nicht allzu grossen Anzahl von Octylderivaten beschränken müssen. Ich habe demnach unter Anknüpfung an die Arbeit von Möslinger²⁾ in meiner Inauguraldissertation versucht, unsre Kenntniss der Octylverbindungen zu erweitern. Ich bemerke von vornherein, dass ich die Beobachtung von Möslinger bestätigen muss, dass im Allgemeinen die Reactions-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 152, 1 ff.

²⁾ Diese Berichte IX, 999.