

212. Br. Radziszewski und J. Schramm: Ueber die künstliche Bildung eines Terpene.

{(Eingegangen am 12. April.)}

Die künstliche Bildung der Terpene verspricht viel Interesse, sowohl wegen der starken Verbreitung derselben im Pflanzenreiche, als auch wegen ihrer nahen Beziehungen zu den Körpern der aromatischen Reihe. Die bis jetzt künstlich dargestellten Terpene wurden aber meistentheils aus verschiedenen Campherarten oder deren Abkömmlingen erhalten, also aus Körpern, die den Terpenen selbst nahe stehen, und deren Constitution ebenfalls wenig erforscht ist. Wir haben den Versuch gemacht, ein Terpen aus dem Oxyisoamylamin darzustellen, dem voraussichtlich durch Phosphorsäureanhydrid die Elemente von 1 Molekül Wasser und Ammoniak entzogen werden können.

Das zur Darstellung der genannten Base verwendete Fuselamylen wurde einer wiederholten sehr sorgfältigen fraktionirten Destillation unterworfen und der bei 35—37° C. siedende Antheil, der also grösstentheils aus Trimethyläthylen bestand, nach der Methode von Carius in das entsprechende Chlorhydrin verwandelt. Eine concentrirte Lösung der unterchlorigen Säure dazu anzuwenden erwies sich unzweckmässig, weil dabei das Amylen verbrannt wird; eine ziemlich gute Ausbeute erzielt man aber bei Anwendung einer verdünnten Lösung, wie dieselbe durch Einwirkung stark verdünnter Salpetersäure auf eine Chlorkalklösung und nachherige Destillation des Productes erhalten wird. Wurtz erhielt beim Erhitzen des Amylenchlorhydrins mit wässrigem Ammoniak im Wasserbade und beim Fällen der alkoholischen Lösung des Einwirkungsproductes mit Platinchlorid ausser dem Platinsalz des chlorwasserstoffsäuren Oxyisoamylamins auch das Platinsalz einer Valerylbase $C_5H_9NH_2$. Beim Behandeln des genannten Einwirkungsproductes mit Kalihydrat hatte er das Oxyisoamylamin isolirt, während der Rückstand, der nicht überdestillirte, zu einer krystallinischen Masse erstarrte¹⁾. Wir haben das Amylenchlorhydrin mit wässrigem Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren bei 110—120° C. erhitzt. Das Product wurde hernach mit Kalihydrat behandelt, die abgeschiedene ölarartige Flüssigkeit in Aether gelöst und mit kohlen-saurem Kali entwässert. Nach Abdestilliren des Aethers blieb ein dickflüssiger Rückstand von stark alkalischer Reaction, der bei 140—270° C. destillirte, ohne einen Rückstand zurückzulassen. Bei wiederholter Destillation des Productes wurden zwei Basen isolirt, nämlich das Oxyisoamylamin und das Dioxyisoamylamin $(C_5H_{11}O)_2NH$; die Valerylbase, C_5H_9N , konnte unter den von uns eingehaltenen Bedingungen

¹⁾ Compt. rend. 68, 1434 u. 1504; Ann. Suppl. 7, 89—92.

nicht erhalten werden. Wir lassen hier die Analysen und die Eigenschaften der beiden Basen folgen.

Das Oxyisoamylamin, $C_5H_{11}O \cdot NH_2$, ergab bei der Analyse:

| | Gefunden | Berechnet |
|---|----------|------------|
| C | 58.66 | 58.25 pCt. |
| H | 12.88 | 12.62 » |

Es ist eine ölartige Flüssigkeit von stark alkalischer Reaktion und einem Geruch, der an frisch geschnittenes Kraut erinnert; bei $14^{\circ}C$. besitzt sie ein spezifisches Gewicht von 0.9265 und siedet bei $157-159^{\circ}C$. Sie löst sich leicht in Wasser, sehr leicht in Alkohol und in Aether, mit Säuren verbindet sie sich unter Erwärmen. Das Platindoppelsalz, $(C_5H_{13}NO \cdot HCl)PtCl_4$, welches schon von Wurtz analysirt wurde, ergab 31.61 pCt. Platin anstatt 31.63 (Pt = 194.4). Dasselbe krystallisirt leicht aus Wasser, und bei langsamer Krystallisation kann man es in ziemlich grossen orangerothen Krystallen erhalten.

Das Dioxyisoamylamin, $(C_5H_{11}O)_2NH$, ergab bei der Analyse:

| | Gefunden | Berechnet |
|---|----------|------------|
| C | 64.03 | 63.49 pCt. |
| H | 12.35 | 12.17 » |

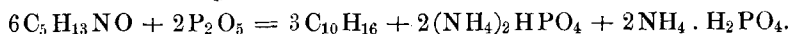
Die Base ist dickflüssig wie Glycerin, stark alkalisch und besitzt den Geruch des Oxyisoamylamins; bei $14^{\circ}C$. besitzt sie ein spec. Gewicht von 0.9500 und siedet bei $249-251^{\circ}C$. Sie erstarrt auch im Kältegemisch bei $-20^{\circ}C$. nicht. Wie das Oxyisoamylamin löst sie sich in Wasser, Alkohol und Aether und verbindet sich mit Salzsäure unter Erwärmen, aber weder das Platindoppelsalz noch die Verbindung der chlorwasserstoffsäuren Base mit Goldchlorid konnten krystallinisch erhalten werden; beim Eindampfen trocknen beide Doppelsalze amorph ein.

Phosphorsäureanhydrid wirkt auf das Oxyisoamylamin sehr energisch ein und die ganze Masse erwärmt sich so stark, dass dabei ein Theil des Einwirkungsproduktes überdestillirt. Man liess deshalb die Base nur in ganz kleinen Portionen und tropfenweise zu dem in einem Destillirkolben befindlichen Phosphorsäureanhydrid zufließen, indem gleichzeitig für gute Kühlung Sorge getragen wurde. Das nach beendigter Einwirkung abdestillirte Produkt war stickstofffrei und ging bei $40-280^{\circ}C$. über, die grösste Menge destillirte aber bei 150 bis $170^{\circ}C$. Weil der niedrigst siedende Antheil nur einen ganz kleinen Theil des Produktes ausmachte, so konnte aus ihm keine Flüssigkeit von ziemlich constantem Siedepunkt isolirt werden, dieselbe besass aber einen ätherischen und zugleich lauchartigen Geruch und ging mit Brom direkt eine ölige Verbindung ein, enthielt also wahrscheinlich ein Valerylen. Die Menge des über $200^{\circ}C$. übergelassenen Antheiles, welcher wahrscheinlich ein Sesquiterpen enthielt, war ebenfalls gering.

Die bei 155—165° C. übergehende Flüssigkeit ergab bei der Analyse Zahlen, die mit der Zusammensetzung eines Terpens ziemlich übereinstimmen:

| | Gefunden | Berechnet für C ₁₀ H ₁₆ |
|---|----------|---|
| C | 87.88 | 88.23 pCt. |
| H | 12.52 | 11.76 » |

Die Flüssigkeit riecht stark nach Terpentinöl, absorbiert lebhaft Sauerstoff aus der Luft und wird dabei immer dickflüssiger, endlich wird sie zu einer klebrigen Masse und verharzt. Offenbar verläuft die Einwirkung des Phosphorsäureanhydrids auf das Oxyisoamylamin nach der Gleichung:



Wir erinnern daran, dass Bouchardat beim Erhitzen des aus rohem Fuselamylen dargestellten Valerylens auf 250—260° C. ein Divalerylen vom Siedepunkt 180° C. und andere höher siedende flüssige und harzige Condensationsprodukte erhielt (Bl. 33, 24). Wegen der geringen Ausbeute an dem von uns dargestellten Terpen konnten andere Eigenschaften desselben nicht ermittelt werden, und grössere Mengen des zur Synthese angewendeten Materials sind nur ziemlich mühsam zu beschaffen.

Lemberg, im März 1884. Universitätslaboratorium.

213. F. Beilstein und E. Wiegand: Ueber eine neue Bildungsweise der Brenztraubensäure.

(Eingegangen am 15. April.)

Milchsäure und Brenztraubensäure verhalten sich zu einander wie ein secundärer Alkohol zum entsprechenden Keton,



Es war also voranzusehen, dass sich Milchsäure, vermöge ihrer Alkoholnatur, zu Brenztraubensäure werde oxydiren lassen. Die Reaktion schien um so leichter ausführbar zu sein, als bekanntlich bei der Einwirkung von Brom auf Milchsäure Tribrombrenztraubensäure gebildet wird.

Auf folgende Weise ist es uns in der That gelungen, Brenztraubensäure aus Milchsäure zu erhalten. Je 20 g krystallisirten milchsauren Kalkes wurden in 1 L Wasser gelöst und allmählich mit 200 ccm 4procentiger Kaliumpermanganatlösung versetzt. Die Oxydation wurde in