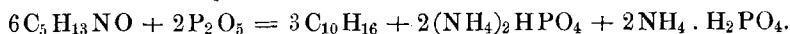


Die bei 155—165° C. übergehende Flüssigkeit ergab bei der Analyse Zahlen, die mit der Zusammensetzung eines Terpens ziemlich übereinstimmen:

	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

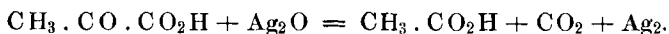
der Kälte vorgenommen und verlief langsam. Wir filtrirten vom Braunstein ab, übersättigten die Lösung mit Schwefelsäure und schüttelten mit Aether aus. Der Aether hinterliess eine syrupförmige Säure, welche wir destillirten. Der bei 160—170⁰ übergehende Antheil gab die bekannten Reaktionen der Brenztraubensäure mit Eisenvitriol und mit Barytwasser.

Bei einem anderen Versuche destillirten wir die gebildete Säure ab und sättigten das Destillat mit Baryumcarbonat. Die Lösung des Barytsalzes bräunte sich beim Eindampfen. Auf Zusatz von Alkohol fiel aus der Lösung ein hellgelber, flockiger Niederschlag aus. Das an der Luft getrocknete Salz entsprach der Formel des brenztraubensauren Baryums, $\text{Ba}(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

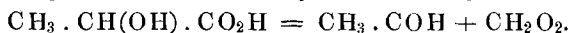
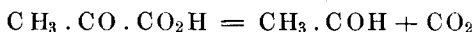
	Berechnet	Gefunden
Ba	44.0	43.3 pCt.
2H ₂ O	10.4	10.8 »

Verhalten der Brenztraubensäure. Gelegentlich unserer Beschäftigungen mit dieser Säure ist uns eine charakteristische Reaction derselben aufgestossen, die merkwürdiger Weise bis jetzt ganz unbekannt geblieben ist. Brenztraubensäure reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung. Die Reaction verläuft absolut wie beim Acetaldehyd. Berzelius hat amorphes und krystallisirtes brenztraubensaures Silber dargestellt und analysirt. Er giebt zwar an, dass die wässrige Lösung des Silbersalzes beim Sieden Kohlensäure und Kohlenstoffsilber abscheide, aber das krystallisirte Salz reinigte er durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser!

Erwärmt man Brenztraubensäure mit Wasser und überschüssigem Silberoxyd auf dem Wasserbade, so erfolgt sofort Reduktion von Silber mit Spiegelbildung. Gleichzeitig schäumt die Flüssigkeit stark, augenscheinlich in Folge von Kohlensäureentwicklung. Aus der heissfiltrirten Lösung krystallisirt essigsäures Silber. (Gefunden in diesem Salze $\text{Ag} = 65.1$ pCt., berechnet für $\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2 = 64.7$ pCt.). Die Ausbeute an Silberacetat ist so gross, dass die Reaction offenbar fast glatt in folgender Weise verläuft:



Dieses Verhalten brachte uns auf die Vermuthung, die Brenztraubensäure möchte sich durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure ebenso zerlegen lassen, wie es von Erlenmeyer an der Milchsäure nachgewiesen ist:



Dies ist nun in der That der Fall. Wir erhitzen 1 Theil Brenztraubensäure mit 6 Theilen 10 procentiger Schwefelsäure im Rohr

5 Stunden lang auf 150°. Der Röhreninhalt hatte sich etwas dunkel gefärbt und enthielt kleine Mengen Harz. Beim Oeffnen des Rohres entwich mit Heftigkeit Kohlensäure. Wir übersättigten die Lösung schwach mit Soda und destillirten. Das Destillat gab eine sehr starke Reaktion auf Aldehyd.

Brenztraubensäure giebt bekanntlich einen Niederschlag mit überschüssigem Barytwasser. Die Niederschlag wurde abfiltrirt, mit Wasser angerührt und mit Kohlensäure gesättigt und dann mit Wasser destillirt. Das Destillat reducirte schwach ammoniakalische Silberlösung, aber ohne Spiegelbildung. Die rückständige barythaltige Lösung gab aber einen starken Silberspiegel. Das vom Barytniederschlage erhaltene Filtrat wurde mit Kohlensäure gesättigt und ebenfalls destillirt. Auch hier reducirte das Destillat schwach Silberlösung und ohne Spiegelbildung. Die rückständige Lösung gab aber wieder einen starken Silberspiegel.

Durch einen Gegenversuch überzeugten wir uns, dass eine mit Soda schwach übersättigte Brenztraubensäurelösung beim Destilliren kein Destillat liefert, das Silberlösung reducirt.

Das leichte Zerfallen der Brenztraubensäure in Kohlensäure und Aldehyd, beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure, scheint uns den Schlüssel zu geben zu vielen Reaktionen der Brenztraubensäure. Die auffallende Leichtigkeit, womit dieser Körper Condensationen eingeht — wir erinnern nur an sein Verhalten gegen Baryt — dürfte wahrscheinlich auf eine solche Abspaltung von Aldehyd zurückzuführen sein.

St. Petersburg. Technologisches Institut.

214. K. E. Schulze: Ueber α - und β -Methylnaphtalin.

[Erste Abhandlung.]

(Eingegangen am 15. April.)

Im Jahre 1870 stellte Fittig¹⁾ durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von α -Bromnaphtalin und Jodmethyl das α -Methylnaphtalin dar, im Jahre 1880 gewann Reingruber²⁾ ein Methylnaphtalin aus Steinkohlentheeröl, das er wegen seines höheren Siedepunkts und des bei —18° liegenden Schmelzpunktes für verschieden von dem von Fittig dargestellten hielt und β -Methylnaphtalin nannte. Ich habe vor einiger Zeit die Untersuchung der hochsiedenden An-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 155, 112.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 206, 375.