ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CLIX. Bandes zweites Heft.

Untersuchungen über die Constitution des
Piperins und seiner Spaltungsproducte Pipe-
rinsäure und Piperidin;

von *Rud. Fittig* und *Ira Remsen*.

Zweite Abhandlung.

In der ersten Abhandlung über diese Untersuchungen *) hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit W. H. Mielck **) aufser anderen Verbindungen zwei Oxydationsproducte der Piperinsäure, das *Piperonal* und die *Piperonylsäure* beschrieben. Diese beiden Verbindungen, welche zu einander in dem einfachen Verhältnifs von Aldehyd zu Säure stehen, sind augenscheinlich noch der Piperinsäure sehr ähnlich constituirt; denn sie enthalten, eben so wie diese, aufserhalb der Gruppen CHO und CO.OH noch zwei nicht mit Wasserstoff verbundene Sauerstoffatome. Bei der Fortsetzung unserer Untersuchung kam es uns zunächst darauf an, Aufschluß über die Art der Bindung dieser beiden Sauerstoffatome zu er-

*) Diese Annalen CLII, 25.

**) Nicht Mielch, wie in Folge eines Druckfehlers in jener Abhandlung steht.

halten, und wir glaubten dieses Ziel durch ein genaues Studium der einfacheren Verbindungen, des Piperonals und der Piperonylsäure, leichter als durch die Untersuchung der weniger beständigen Piperinsäure zu erreichen. Ist aber die Constitution des Piperonals aufgeklärt, so wird sich mit grofser Wahrscheinlichkeit ein Schluss auf die Constitution der Piperinsäure selbst machen lassen. Von diesem Gesichtspunkte aus sind die folgenden Versuche ausgeführt. Sie haben uns eine Anzahl merkwürdiger und interessanter Reactionen kennen gelehrt und uns dadurch dem eigentlichen Ziele unserer Arbeit wesentlich näher gebracht.

1) *Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand auf das Piperonal.* — Eine alkoholische Lösung von Piperonal, die mit so viel Wasser vermischt war, dafs sie gerade noch klar blieb, wurde mit Natriumamalgam versetzt und damit etwa eine Woche bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung gelassen, bis keine Zunahme des schon nach kurzer Zeit entstandenen Niederschlags mehr bemerkbar war. Darauf wurde abfiltrirt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. Aus dem Filtrat davon wurde durch Wasserzusatz ein zweiter, in Alkohol viel leichter löslicher Körper abgeschieden, während eine dritte Verbindung gelöst blieb und nach dem Abdestilliren des meisten Alkohols der Lösung durch Schütteln mit Aether entzogen werden konnte. Die ersten beiden Verbindungen waren, wie die weitere Untersuchung zeigte, zwei isomerische, dem Hydrobenzoïn analoge Verbindungen, von denen wir die schwerer lösliche *Hydropiperoïn*, die leichter lösliche *Isohydropiperoïn* nennen wollen. Die dritte Verbindung erwies sich als der zu dieser Gruppe gehörende Alkohol.

Leichter als auf die beschriebene Weise erhält man diese drei Körper, wenn man Piperonal in einer geräumigen Kochflasche mit ziemlich viel Wasser übergießt, überschüssiges

festes Natriumamalgam hinzusetzt und das Ganze einige Stunden am aufwärts gerichteten Kühler zum Sieden erhitzt. Das Piperonal, welches Anfangs in geschmolzenem Zustande auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmt, verschwindet sehr bald und es scheidet sich Hydropiperoïn als ein gelb gefärbtes Pulver ab. Sobald man keine geschmolzenen Partikelchen von Piperonal mehr wahrnimmt und die Lösung nicht mehr danach riecht, ist die Reaction als beendet anzusehen. Beim Erkalten erfüllt sich die ganze Flüssigkeit mit nadelförmigen Krystallen, die im Wesentlichen aus Isohydropiperoïn bestehen. Man filtrirt, preßt zwischen Papier ab und behandelt mit wenig Alkohol bei gelinder Wärme. Dadurch wird nur das Isohydropiperoïn gelöst, das Hydropiperoïn bleibt vollständig zurück und kann durch zweier- oder dreimaliges Umkrystallisiren aus einer großen Menge siedenden Alkohols leicht in völlig reinem Zustande erhalten werden. Das Isohydropiperoïn scheidet sich aus der alkoholischen Lösung nach dem Verdunsten in den meisten Fällen sofort rein aus. Wenn es noch etwas gefärbt ist, braucht es nur noch einmal aus Alkohol oder siedendem Wasser umkrystallisirt zu werden. — Der Piperonylalkohol bleibt auch in diesem Falle in der alkalischen Flüssigkeit gelöst und wird derselben durch Schütteln mit Aether entzogen.

Hydropiperoïn, $C^{16}H^{14}O^6$.

Die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Verbindung bildet kleine farblose oder sehr schwach gelblich gefärbte glänzende harte Prismen, die meistens concentrisch gruppirt sind. Es ist in Wasser und kaltem Alkohol fast völlig unlöslich, in siedendem Alkohol ziemlich schwer löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 202° . Bei höherer Temperatur findet Zersetzung statt. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigt

es sich nicht. Concentrirte wässrige Kalilauge wirkt selbst bei Siedehitze nicht darauf ein.

0,2519 Grm. gaben 0,5854 $\text{CO}^2 = 0,15965 \text{ C}$, und 0,107 $\text{H}^2\text{O} = 0,01177 \text{ H}$.

	Berechnet		Gefunden
C^{16}	192	63,57	63,38
H^{14}	14	4,63	4,68
O^8	96	31,80	—
	302	100,00.	

Einwirkung von Chloracetyl auf Hydropiperoïn. — Uebergießt man gepulvertes Hydropiperoïn mit Chloracetyl, so findet anfänglich gar keine Einwirkung statt. Selbst wenn ein großer Ueberschuß von Chloracetyl angewandt und damit auf den Siedepunkt des letzteren erwärmt wird, bleibt das Hydropiperoïn ungelöst und dem Anschein nach ganz unverändert. Bei längerem Stehen aber verändert es sein Aussehen und nach 24 Stunden ist es in eine zusammenhängende, undeutlich krystallinische Masse verwandelt, die selbst in siedendem Alkohol ganz unlöslich ist und durch Behandlung damit von einer etwa beigemengten Spur von unverändertem Hydropiperoïn leicht befreit werden kann. Das von der neuen Verbindung abgegossene überschüssige Chloracetyl gab bei der Zersetzung mit Wasser keinen Niederschlag. Die Analyse ergab die Formel $\text{C}^{16}\text{H}^{12}\text{O}^4\text{Cl}^2$.

I. 0,2825 Grm. gaben 0,5915 $\text{CO}^2 = 0,16132 \text{ C}$, und 0,0912 $\text{H}^2\text{O} = 0,01013 \text{ H}$.

II. 0,2707 Grm. gaben bei der Chlorbestimmung mit Kalk 0,2328 $\text{AgCl} = 0,05759 \text{ Cl}$.

	Berechnet		Gefunden
C^{16}	192	56,64	57,10
H^{12}	12	3,54	3,59
Cl^2	71	20,94	21,27
O^4	64	18,88	—
	339	100,00.	

Die neue Verbindung ist demnach nicht, wie zu erwarten war, der Essigäther, sondern das Chlorid des Hydropiperoins. Die Einwirkung des Chloracetyls hat zu einer Reaction Veranlassung gegeben, die bis jetzt eigentlich nur bei der Einwirkung der Chloride des Phosphors beobachtet ist. Wenn man von der Constitution der im Piperonal enthaltenen sauerstoffhaltigen Gruppe vorläufig abstrahirt und diesem die Formel $C^7H^5O^2 \cdot CHO$ giebt, so kommt dem Hydropiperoïn

sehr wahrscheinlich die Formel
$$\begin{array}{c} C^7H^5O^2 \cdot CH \cdot OH \\ | \\ C^7H^5O^2 \cdot CH \cdot OH \end{array}$$
 zu und die

Einwirkung des Chloracetyls läßt sich dann durch die Gleichung :

ausdrücken, d. h. bei der Einwirkung des Chloracetyls tauschen sich die beiden Hydroxylatome gegen zwei Atome Chlor aus.

Das Hydropiperoïnchlorid ist in Wasser und Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur wie auch bei Siedehitze so gut wie unlöslich. Durch längeres Kochen mit Wasser wird es unter Bildung von Salzsäure zersetzt. Es färbt sich beim Erwärmen auf 150^0 schwach gelb, schmilzt bei 198^0 und fast bei derselben Temperatur tritt in der geschmolzenen Masse eine deutliche Gasentwicklung ein, nach deren Beendigung die Probe in eine dickflüssige, bräunliche, beim Erkalten nicht wieder erstarrende Masse verwandelt ist.

Einwirkung von Salpetersäure auf das Hydropiperoïn. — Uebergießt man Hydropiperoïn mit concentrirter Salpetersäure, so findet schon in der Kälte Einwirkung statt. Es entwickeln sich rothe Dämpfe und es bildet sich ein roth gefärbtes Oel, welches sich bei gelindem Erwärmen löst. Aus der klaren Flüssigkeit schieden sich beim Stehen lange

gelbe Krystalle, beim Vermischen mit Wasser ein gelber Krystallbrei ab. Als dieser nach dem Auspressen zwischen Papier mit Wasser destillirt wurde, ging anfänglich eine ziemliche Menge einer krystallinischen Verbindung mit den Wasserdämpfen über, aber nach einiger Zeit destillirte nur noch reines Wasser, und als jetzt die Destillation unterbrochen wurde, setzten sich aus der rückständigen Lösung beim Erkalten lange Nadeln ab, die mit den Wasserdämpfen nicht flüchtig waren und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser sehr leicht gereinigt werden konnten. Sie hatten die Zusammensetzung des *Mononitropiperonals*, $C^8H^5(NO^2)O^3$.

0,2112 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben
 0,3802 CO^2 = 0,10369 C, und 0,0496 H^2O = 0,00551 H.

	Berechnet		Gefunden
C ⁸	96	49,23	49,10
H ⁵	5	2,57	2,61
N	14	7,18	—
O ³	80	41,02	—
	195	100,00.	

Um die Natur dieser Verbindung mit gröfserer Sicherheit festzustellen, haben wir sie direct aus dem Piperonal bereitet. Concentrirte Salpetersäure (1,4 spec. Gewicht) wirkt auf das Piperonal in der Kälte nur langsam ein, aber bei gelindem Erwärmen damit schmilzt es zunächst, verwandelt sich in ein schweres rothes Oel und löst sich dann klar auf. Die Lösung scheidet beim Eingiefsen in Wasser eine gelbe Krystallmasse ab, die sich in jeder Hinsicht der aus Hydropiperoin erhaltenen gleich verhält.

Das auf die eine oder andere Weise bereitete Mononitropiperonal bildet lange farblose Nadeln, die am Lichte sich gelb färben. Es ist leicht löslich in siedendem Wasser und in Alkohol, fast unlöslich in kaltem Wasser. Es schmilzt bei 95,5° und läfst sich ohne Zersetzung sublimiren, ist aber in reinem Zustande nicht mit den Wasserdämpfen flüchtig.

Wir haben eben erwähnt, daß bei der Destillation des rohen Mononitropiperonals aus Hydropiperoïn mit Wasser sich anfänglich ein Theil verflüchtigte. Die Kühlröhre erfüllte sich mit einer hellgelben krystallinischen Masse. Dasselbe beobachteten wir, als wir die aus Piperonal bereitete Verbindung in derselben Weise behandelten. Die mit den Wasserdämpfen flüchtige Substanz schmolz nahezu constant bei 138 bis 139°, also beträchtlich höher als das reine Mononitropiperonal. Wir haben dieselbe schon früher unter den Producten der Einwirkung von Salpetersäure auf die Piperinsäure beobachtet (vgl. diese Annalen CLII, 47). Ueber ihre Natur haben wir auch jetzt keinen genügenden Aufschluß erhalten; denn als wir sie einige Male aus heißem Wasser umkrystallisirt hatten, besaß sie den Schmelzpunkt und alle anderen Eigenschaften des Mononitropiperonals und hatte ihre Flüchtigkeit mit den Wasserdämpfen verloren. Danach scheint sie entweder eine lose Verbindung von Piperonal mit Mononitropiperonal, die sich beim Behandeln mit Wasser spaltet, oder ein isomerisches Nitropiperonal zu sein, welches beim Umkrystallisiren aus Wasser in die beständigere Modification übergeht.

Isohydropiperoïn, C¹⁶H¹⁴O⁶.

Diese Verbindung entsteht bei der Einwirkung von Wasserstoff auf das Piperonal ungefähr in derselben Menge wie das Hydropiperoïn. Es unterscheidet sich von diesem besonders dadurch, daß es in Alkohol und Wasser viel leichter löslich ist. In heißem Alkohol löst es sich fast in jedem Verhältniß, aber auch in kaltem ist es ziemlich leicht löslich. Es krystallisirt daraus in völlig farblosen, seidenglänzenden, zu Büscheln vereinigten weichen Nadeln. Die heiß gesättigte wässerige Lösung gesteht beim Erkalten zu einer sehr voluminösen, aus langen, aber überaus feinen

Nadeln bestehenden Krystallmasse. Es schmilzt genau bei 135° , aber wenn man die geschmolzene und wieder erstarrte Masse von Neuem erhitzt, findet man den Schmelzpunkt regelmässig um 3° niedriger, bei 132° . Es lässt sich nicht sublimiren und ist nicht flüchtig mit den Wasserdämpfen.

I. 0,230 Grm. gaben $0,5386 \text{ CO}^2 = 0,14689 \text{ C}$, und $0,0944 \text{ H}^2\text{O} = 0,01048 \text{ H}$.

II. 0,2205 Grm. gaben $0,5158 \text{ CO}^2 = 0,14067 \text{ C}$, und $0,093 \text{ H}^2\text{O} = 0,01033 \text{ H}$.

III. 0,2112 Grm. gaben $0,0883 \text{ H}^2\text{O} = 0,00981 \text{ H}$. Die Kohlenstoffbestimmung ging verloren.

Berechnet			Gefunden		
	I.	II.	I.	II.	III.
C ¹⁶	192	63,57	63,87	63,79	—
H ¹⁴	14	4,63	4,56	4,68	4,64
O ⁸	96	31,80	—	—	—
	302	100,00.			

Gegen Chloracetyl verhält sich das Isohydropiperoïn ganz anders als die isomerische Verbindung. Es löst sich, wenn ein grofser Ueberschufs von Chloracetyl angewandt wird, schon in der Kälte, sonst bei gelindem Erwärmen, ohne Entwicklung von Salzsäure klar darin auf. Nach einiger Zeit scheiden sich aus dieser Lösung grofse, sehr gut ausgebildete, farblose und durchsichtige Prismen aus, und nach etwa 24 stündigem Stehen ist in dem Chloracetyl keine feste Verbindung mehr gelöst. Trotzdem dafs die Erscheinungen bei der Bildung dieser Verbindung sehr von den beim Hydropiperoïn beobachteten abwichen, und dafs in Folge der langsamen Abscheidung auch das Aussehen des neuen Körpers etwas verschieden von dem des Hydropiperoïnchlorids war, konnten wir doch keine wesentlichen Unterschiede davon beobachten. Er war, wie dieses, in siedendem Alkohol und Wasser unlöslich, wurde durch längeres Kochen mit Wasser unter Bildung von Salzsäure zersetzt, färbte sich bei 150° , schmolz bei 198°

unter denselben Erscheinungen wie das Hydropiperoinchlorid und besaß dieselbe Zusammensetzung.

I. 0,2478 Grm. gaben 0,5156 CO^2 = 0,14062 C, und 0,0815 H^2O = 0,00905 H.

II. 0,1454 Grm. gaben 0,125 AgCl = 0,0309 Cl.

	Berechnet		Gefunden
C^{16}	192	56,64	56,75
H^{12}	12	3,54	3,65
Cl^2	71	20,94	21,25
O^4	64	18,88	—
	399	100,00.	

Wir halten es hiernach für unzweifelhaft, daß die beiden isomerischen Verbindungen bei der Einwirkung von Chloracetyl in dasselbe Chlorid übergehen.

Beim Behandeln des Isohydropiperoins mit concentrirter Salpetersäure verhält es sich genau so, wie das Hydropiperoïn und liefert dasselbe Product. Wir haben letzteres in der oben beschriebenen Weise behandelt und mit Leichtigkeit reines Mononitropiperonal daraus erhalten.

Es ist schwer einzusehen, worin die Ursache der Verschiedenheit des Hydropiperoins von dem Isohydropiperoïn liegt; aber es scheint eine charakteristische Eigenschaft der aromatischen Aldehyde zu sein, beim Behandeln mit Wasserstoff neben dem Alkohol immer zwei gleich zusammengesetzte wasserstoffärmere, in gewisser Hinsicht dem Pinakon entsprechende Verbindungen zu liefern. Dasselbe haben Samosadsky *) und später Rosset **) beim Anisaldehyd beobachtet, und in neuester Zeit hat Ammann ***) gefunden, daß auch das Bittermandelöl neben dem Hydrobenzoin von Zinin gleichzeitig eine damit isomerische Verbindung liefert.

*) Zeitschrift für Chemie N. F. III, 678 und IV, 643.

**) Diese Annalen CLI, 25.

***) Zeitschrift für Chemie N. F. VII, 83.

Piperonylalkohol, C⁸H⁸O³.

Es ist schon oben erwähnt, daß dieser Körper in der alkalischen Flüssigkeit gelöst bleibt und dieser durch Schütteln mit Aether entzogen werden kann. Beim Abdestilliren des Aethers bleibt er als ein dickflüssiges Oel zurück, welches über Schwefelsäure allmählig erstarrt. Er ist nicht flüchtig mit den Wasserdämpfen und kann deshalb durch Uebergießen mit Wasser und Destillation leicht von einer ihm möglicherweise noch beigemengten kleinen Quantität unangegriffenen Piperonals befreit werden. In ganz reinem und wasserfreiem Zustande bildet der Alkohol eine aus langen farblosen Krystallen bestehende Masse, deren constanter Schmelzpunkt bei 51° liegt. Er ist in Aether und Alkohol in jedem Verhältniß, in heißem Wasser ziemlich leicht, in kaltem schwerer löslich. Aus Wasser konnten wir ihn nie krystallisirt erhalten. Immer schied er sich ölförmig ab und erstarrte erst nach längerem Verweilen über Schwefelsäure. Bei der Destillation zersetzt er sich unter Abscheidung von Kohle und Bildung von Piperonal und anderen Producten.

0,2731 Grm. gaben 0,6295 CO² = 0,17168 C, und 0,136 H²O
= 0,01511 H.

	Berechnet		Gefunden
C ⁸	96	63,16	62,82
H ⁸	8	5,26	5,53
O ³	48	31,58	—
	152	100,00.	

Mit Chloracetyl und Chlorbenzoyl giebt der Piperonylalkohol dickflüssige Aether, welche wir aus Mangel an Material nicht genauer untersuchen konnten.

Die beiden isomeren Hydropiperoïne und der Piperonylalkohol sind nahezu die einzigen Producte, welche durch Einwirkung von Wasserstoff auf das Piperonal entstehen. Freilich erhielten wir, als wir die alkalische Flüssigkeit nach der

Entfernung des Alkohols ansäuerten und wieder mit Aether ausschüttelten, noch etwas eines braunen, theerartigen, in Alkalien löslichen Productes; aber die Quantität desselben war so außerordentlich gering, daß es nicht als ein wesentliches Zersetzungsproduct angesehen werden kann.

Wasserstoff im Entstehungszustand wirkt demnach auf das Piperonal genau so ein, wie auf das Bittermandelöl und andere aromatische Aldehyde. Die beiden Sauerstoffatome, welche das Piperonal außerhalb der Gruppe CHO enthält, werden davon in keiner Weise afficirt.

2) *Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand auf die Piperonylsäure.* — Reine Piperonylsäure wurde in Wasser vertheilt, Natriumamalgam hinzugesetzt und das Ganze am aufwärts gerichteten Kühler erhitzt. Da herausgenommene Proben nach mehrtägiger Einwirkung auf Zusatz von Salzsäure einen reichlichen Niederschlag gaben, der sich als unveränderte Piperonylsäure erwies, wurde die Operation zwei Wochen lang fortgesetzt, und immer wenn die Wasserstoffentwicklung schwächer wurde, eine neue Menge von Amalgam hinzugesetzt. Trotzdem war fast die ganze angewandte Säuremenge unverändert geblieben. Salzsäure bewirkte in der Lösung einen sehr starken, rein weißen Niederschlag, der sich durch seinen Schmelzpunkt und durch die Eigenschaften des daraus bereiteten Calciumsalzes als völlig reine Piperonylsäure zu erkennen gab. Die von diesem Niederschlage abfiltrirte Lösung gab beim Schütteln mit Aether an diesen eine sehr kleine Menge einer anderen Säure ab, die in Wasser, besonders in siedendem, viel leichter löslich war, aus der concentrirten Lösung in kleinen farblosen und durchsichtigen Tafeln krystallisirte und schon bei 186° schmolz. Die Quantität, in welcher wir diese Säure erhielten, war so außerordentlich gering, daß wir nur diese Eigenschaften bestimmen und dadurch ihre Verschiedenheit von der Pipe-

ronylsäure nachweisen konnten. Zu einer Analyse reichte sie nicht aus. Da möglicherweise die Menge von Natronhydrat, welche sich bei der obigen Operation allmählig gebildet hatte, störend gewirkt und die weitere Einwirkung des Wasserstoffs verhindert haben konnte, behandelten wir die bei dem ersten Versuche wiedergewonnene Piperonylsäure nochmals zwei Wochen mit Natriumamalgam, jedoch mit dem Unterschiede, daß wir von Zeit zu Zeit die Lösung mit Salzsäure neutralisirten. Dieser Versuch ergab aber ein noch ungünstigeres Resultat, denn jetzt ließen sich kaum Spuren der neuen Säure nachweisen. Wir werden dadurch fast zu der Vermuthung geführt, daß die sehr kleine Menge, welche wir bei dem ersten Versuche erhielten, gar nicht aus der Piperonylsäure entstanden, sondern dieser von Anfang an beigemengt gewesen sei. Auf jeden Fall aber folgt aus dieser Untersuchung, eben so wie aus der des Piperonals, daß Wasserstoff im Entstehungszustand auf die beiden, den Körpern dieser Gruppe gemeinsamen Sauerstoffatome nicht einwirkt. Damit scheinbar im Widerspruch stehen die Versuche von Foster *), dem es leicht gelang, an die Piperinsäure zwei Wasserstoffatome anzulagern. Es schien uns von Wichtigkeit zu sein, durch directe Versuche festzustellen, ob die Hydropiperinsäure wirklich eine Hydroxysäure sei, oder ob der hinzugetretene Wasserstoff nur zur Aufhebung der doppelten Bindung zweier Kohlenstoffatome gedient habe und die Hydropiperinsäure demnach zu der Piperinsäure in derselben Beziehung, wie die Hydrozimmtsäure zur Zimmtsäure stehe. Wir haben zu dem Zweck den Hydropiperinsäureäther auf die von Foster angegebene Weise dargestellt, und diesen mit Chloracetyl erst in der Kälte und darauf längere Zeit in zugeschmolzenen Röhren bei 100° behandelt. Es fand

*) Diese Annalen CXXIV, 115.

keine Einwirkung statt, der Aether blieb ganz unverändert. Daraus darf man wohl den Schluss ziehen, daß auch bei der Bildung der Hydropiperinsäure die beiden in Frage stehenden Sauerstoffatome ganz unverändert bleiben. In Uebereinstimmung damit steht auch das in der ersten Abhandlung erwähnte Verhalten dieser Säure bei der Oxydation.

3) *Einwirkung von Barythydrat, verdünnter Salzsäure und Wasser auf die Piperonylsäure.* — Den Untersuchungen von Wichelhaus, Geuther, Frankland und Duppa und Anderen verdanken wir die Kenntnifs einer Classe von Säuren, in welchen, ähnlich wie bei den Acetonen, die Affinitäten eines mittleren Kohlenstoffatoms durch Sauerstoff gesättigt sind. Die gemeinsame Eigenschaft dieser sogenannten Acetonsäuren ist, beim Behandeln mit starken Basen leicht und zwar in der Regel unter Bildung von Acetonen zersetzt zu werden.

Da möglicherweise in den Körpern dieser Gruppe die Sauerstoffatome ebenfalls mit Kohlenstoff in ähnlicher Weise verbunden sein konnten, haben wir versucht, die Piperonylsäure durch Kochen mit überschüssigem Barythydrat und Wasser zu spalten; allein auch dieser Versuch ergab nur ein negatives Resultat. Nachdem das Kochen zwei Wochen lang fortgesetzt war, schied sich auf Zusatz von Salzsäure die ganze Menge der Piperonylsäure unverändert wieder ab.

Leichter wird die Säure durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren zersetzt. Bei 100° findet noch keine Einwirkung statt, aber bei 170° bildet sich in der klar und fast farblos bleibenden Flüssigkeit eine schwarze, an den Röhrenwänden zum Theil fest anhängende Masse. Nach zweistündigem Erhitzen wurde die Röhre geöffnet. Es war kein Druck bemerkbar. Die filtrirte wässrige Lösung enthielt, als einziges darin nachweisbares Product, *Protocatechusäure*, welche wir durch Eindampfen,

Schütteln mit Aether, Fällen mit essigsaurem Blei u. s. w. leicht in reinem Zustande erhalten und an ihren charakteristischen Eigenschaften erkennen konnten. Der schwarze Rückstand, von dem diese Lösung abfiltrirt war, gab beim Erwärmen mit Ammoniak an dieses eine gewisse Menge von nicht angegriffener Piperonylsäure ab, unter Zurücklassung einer festen schwarzen, in allen Lösungsmitteln völlig unlöslichen pulverigen Masse, die sich in jeder Hinsicht wie reine, fein zertheilte Kohle verhielt.

Diese Zersetzung der Piperonylsäure ist in hohem Grade auffällig, wenn man ihre Zusammensetzung mit der der Protocatechusäure vergleicht. Die beiden Säuren unterscheiden sich in ihren empirischen Formeln nur dadurch, daß in der Piperonylsäure ein Kohlenstoffatom mehr enthalten ist. Bei der Reaction findet eine Umlagerung der Atome statt und merkwürdigerweise wird dabei Kohlenstoff in nicht oxydirtem Zustande, als freie Kohle, ausgeschieden, so daß man den Endverlauf der Zersetzung durch die Gleichung

ausdrücken kann.

Wir wollen nicht behaupten, daß die Reaction *glatt* nach dieser Gleichung verläuft, wiewohl es uns nicht möglich war, andere Zersetzungsproducte aufzufinden. Jedenfalls zeigt aber die Thatsache, daß beim Oeffnen der Röhre nicht der geringste Druck bemerkbar und demnach keine Kohlensäure und kein Kohlenoxyd entstanden war, mit welcher ungewöhnlichen Festigkeit die beiden Sauerstoffatome gebunden sind.

Ganz ähnlich verhält sich die Piperonylsäure beim Erhitzen mit reinem Wasser, nur findet die Zersetzung erst bei höherer Temperatur statt. Bei 170° war noch keine Veränderung bemerkbar. Erst als wir die Temperatur langsam

auf 210° steigen ließen, begann die Zersetzung und war bei dieser Temperatur dem Anschein nach in kurzer Zeit beendet. Der Röhreninhalt hatte nach dem Erkalten genau dasselbe Aussehen, wie bei dem Versuche mit verdünnter Salzsäure, aber beim Oeffnen entwich stürmisch Kohlensäure. Es lag die Vermuthung nahe, daß diese durch eine Spaltung der Protocatechusäure entstanden war. In diesem Falle mußte die wässerige Lösung Brenzcatechin enthalten, und in der That gab sie mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Färbung, die durch Zusatz eines Tropfens Sodalösung in Violett überging. Essigsäures Blei gab einen starken Niederschlag. Dieser wurde abfiltrirt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat verdunstet. Es schieden sich beim Erkalten Krystalle ab, die noch gefärbt waren. Da wir die Schwierigkeiten kannten, kleinere Mengen von Brenzcatechin in völlig reinem und farblosem Zustande zu erhalten, haben wir zunächst einige Versuche mit Brenzcatechin von einem anderen Ursprunge, sehr wahrscheinlich aus Catechu bereitet, angestellt, und dabei in dem Toluol ein ausgezeichnetes Lösungs- und Reinigungsmittel aufgefunden. Darin ist es in der Wärme ziemlich leicht löslich und beim Erkalten krystallisirt es daraus in großen, farblosen Blättern. Die färbenden Substanzen, welche sich beim Abdampfen einer wässerigen Lösung von Brenzcatechin an der Luft bilden, sind dagegen in Toluol fast ganz unlöslich, und es wird deshalb selbst stark gefärbtes und sehr unreines Brenzcatechin in der Regel durch einmaliges Umkrystallisiren aus Toluol ganz farblos und in schönen Krystallen erhalten.

Als wir darauf unsere Verbindung in derselben Weise behandelten, erhielten wir Krystalle, welche dem reinen Brenzcatechin in jeder Hinsicht glichen. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 102°, also etwas niedriger als der des Brenzcatechins nach den älteren Angaben (111 bis 112°);

allein unser reines Brenzcatechin von anderem Ursprung schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Toluol genau bei derselben Temperatur. An einer Identität unserer Verbindung mit dem Brenzcatechin war nach diesen vergleichenden Untersuchungen durchaus nicht mehr zu zweifeln und wir hielten deshalb eine Analyse für überflüssig. — Der Rückstand, von dem die wässrige Lösung von Brenzcatechin abfiltrirt war, zeigte durchaus dasselbe Verhalten wie der beim Versuch mit Salzsäure erhaltene. Ammoniak zog daraus etwas unzersetzte Piperonylsäure aus und hinterließ einen aus Kohle bestehenden Rückstand. — Das Ergebniss dieses Versuches ist also im Wesentlichen dasselbe, wie das des vorigen. Der einzige Unterschied besteht darin, daß bei der hier erforderlichen höheren Temperatur die Protocatechusäure nicht mehr beständig war, und aus diesem Grunde, anstatt derselben, ihre bekannten Spaltungsproducte Brenzcatechin und Kohlensäure gebildet wurden.

4) *Einwirkung von Phosphorchlorid auf das Piperonal.*
— Bringt man Piperonal und Phosphorchlorid im Verhältniss ihrer Moleculargewichte in einer Retorte zusammen, so findet die Einwirkung freiwillig statt, das Gemisch erwärmt sich, wird flüssig und bei nachheriger Destillation geht zuerst viel Phosphoroxychlorid über, dann steigt das Thermometer rasch auf über 200° , es destillirt zwischen 230 bis 240° eine ölige, in der Kälte nicht erstarrende Flüssigkeit über und nach kurzer Zeit zersetzt sich der Rückstand in der Retorte unter Abscheidung von Kohle. Die ölige Flüssigkeit ist unzweifelhaft Piperonalchlorid $C^8H^6O^2Cl^2$. Wir haben sie nicht in reinem Zustande erhalten können, weil sie nicht ohne Zersetzung destillirbar war. Als wir sie mit Wasser zusammenbrachten, um eine etwa noch vorhandene kleine Menge von Phosphoroxychlorid zu zerstören, fand nach kurzer Zeit Zersetzung statt; es bildete sich Salzsäure und das Oel erstarrte wieder

zu Piperonal. Ein ähnliches Verhalten zeigt bekanntlich auch das Benzolchlorid $C^6H^5 \cdot CHCl^2$, nur dafs bei diesem die Zersetzung mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam erfolgt. Dagegen hat Henry *) vor Kurzem beim Anisalchlorid genau dasselbe Verhalten beobachtet.

In der Hoffnung, durch einen Ueberschufs von Phosphorchlorid auch die beiden aufserhalb der Gruppe CHO im Piperonal enthaltenen Sauerstoffatome zu eliminiren, brachten wir in derselben Weise, wie bei dem ersten Versuche, 1 Mol. Piperonal mit 3 Mol. Phosphorchlorid zusammen. Auch hier fand schon in der Kälte Reaction statt, aber sie erstreckte sich augenscheinlich nicht weiter als bei der Anwendung von 1 Mol. Phosphorchlorid; denn nach Beendigung der Einwirkung war die grösste Menge des letzteren noch unverändert vorhanden. Als wir jetzt aber gelinde erwärmten, begann die Reaction von Neuem, es entwickelten sich Ströme von Salzsäure, die Masse wurde rasch ganz flüssig und bei fortgesetztem Erwärmen destillirte zuerst eine ansehnliche Menge von Phosphorchlorür über, welches wir sowohl durch seinen Siedepunkt, als auch durch die Zersetzung mit Wasser, bei welcher phosphorige Säure entstand, als solches mit Sicherheit erkannten. Dann stieg das Thermometer über 100° ; es destillirte Phosphoroxychlorid über und schliesslich blieb in der Retorte eine ölige Flüssigkeit, welche auch nach längerem Stehen nicht erstarrte, bei ungefähr 280° siedete, sich dabei aber grossentheils zersetzte. Als wir dieses von Phosphorchloriden so viel wie möglich befreite Oel an feuchter Luft stehen liessen, stiefs es nach einiger Zeit schwache Nebel von Salzsäure aus und an den Gefäfswänden setzten sich farblose Krystalle ab. In kaltes Wasser geschüttet sinkt es anfänglich unter und bleibt eine kurze Zeit unverändert;

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft II, 666.

aber bald tritt eine ähnliche, nur weniger lebhaftere Erscheinung ein, wie man sie bei der Zersetzung des Chloracetyls mit Wasser beobachtet. Auf der Oberfläche des Oeles bilden sich Gasblasen, welche einen Theil desselben mit in die Höhe reissen, aber rasch von dem Wasser absorbiert werden und dann ein Sinken der Oeltropfen veranlassen. Diese Erscheinung dauert aber nur kurze Zeit, dann verwandelt sich das Oel plötzlich in eine vollständig feste weisse krystallinische Masse, die man mit kaltem Wasser ohne erheblichen Verlust auswaschen kann. In dem abfiltrirten Wasser ist dann eine große Menge von Salzsäure enthalten.

Das krystallinische Product kann weder aus Wasser noch aus Alkohol umkrystallisirt werden, weil es sich beim Erwärmen damit rasch unter Entwicklung von Kohlensäure und Bildung von Salzsäure zersetzt. In schönen Krystallen erhält man es, wenn man es in wenig Alkohol in der Kälte auflöst und die Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt. Nach wenigen Augenblicken erfüllt sich dann die Flüssigkeit mit langen glänzenden, völlig farblosen Nadeln. Auch aus Toluol läßt es sich in Nadeln krystallisirt erhalten. Der Schmelzpunkt der direct erhaltenen Krystallmasse, wie auch der aus Alkohol und Toluol abgeschiedenen Nadeln lag bei 90° .

Zur Analyse wurden die aus Alkohol mit Wasser abgeschiedenen und durch mehrtägiges Verweilen im Vacuum neben Schwefelsäure getrockneten Krystalle benutzt.

I. 0,2832 Grm. gaben $0,4236 \text{ CO}^2 = 0,11553 \text{ C}$, und $0,0525 \text{ H}^2\text{O} = 0,00583 \text{ H}$.

II. 0,2043 Grm. gaben $0,3086 \text{ CO}^2 = 0,08416 \text{ C}$, und $0,0360 \text{ H}^2\text{O} = 0,004 \text{ H}$.

III. 0,2048 Grm. gaben $0,3166 \text{ CO}^2 = 0,08635 \text{ C}$, und $0,035 \text{ H}^2\text{O} = 0,00389 \text{ H}$.

IV. 0,2342 Grm. gaben $0,2927 \text{ AgCl} = 0,07241 \text{ Cl}$.

Wir haben viele Zeit darauf verwandt, das directe Product der Reaction in einem zur Analyse geeigneten Zustande zu erhalten; die Eigenschaft desselben, sich beim Erhitzen für sich und schon in Berührung mit der Luft unter Bildung von Salzsäure zu zersetzen, machten jedoch alle unsere Bemühungen vergeblich.

Beim Zusammentreffen des Dichlorpiperonalchlorids mit kaltem Wasser zersetzt es sich in derselben Weise, wie das Piperonalchlorid, unter Bildung von Salzsäure und Dichlorpiperonal

$$\text{C}^7\text{H}^3\text{Cl}^2\text{O}^2 \cdot \text{CHCl}^2 + \text{H}^2\text{O} = \text{C}^7\text{H}^3\text{Cl}^2\text{O}^2 \cdot \text{CHO} + 2\text{HCl},$$

welches seinerseits sich mit einem zweiten Molecul Wasser zu dem obigen Hydrat vereinigt.

Das Phosphorchlorid wirkt demnach ebenfalls nicht auf die beiden Sauerstoffatome auferhalb der Aldehydgruppe CHO ein.

5) *Einwirkung von heißem Wasser auf das Dichlorpiperonal.* — Beim Erwärmen mit Wasser löst sich das Dichlorpiperonal ziemlich rasch auf. Dabei entwickelt sich ein Gas, welches durch Einleiten in Barytwasser leicht als Kohlensäure erkannt wurde, und die Lösung enthält nachher, neben einer großen Menge von freier Salzsäure, einen in Wasser leicht löslichen Körper, der sich erst, wenn die Flüssigkeit auf ein sehr kleines Volumen verdampft ist, in gelb oder braun gefärbten Krystallen abscheidet. Bei der Zersetzung einer größeren Quantität von Dichlorpiperonal schien es uns vortheilhaft, die Luft abzuhalten. Deshalb schlossen wir dasselbe mit Wasser in Röhren ein und erhitzen diese im Wasserbade, bis vollständige Lösung stattgefunden hatte, was regelmäfsig nach ganz kurzer Zeit der Fall war. Beim Oeffnen der Röhren war starker Druck bemerkbar und die farblose Lösung, welche beim Ausgiefsen wie Champagner schäumte, lieferte beim Verdunsten den neuen Körper in sehr schönen, aber noch schwach gefärbten Kry-

stallen, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich waren und durch Umkrystallisiren daraus nur schwierig farblos erhalten werden konnten. Auch hier erwies sich das Toluol als ein vorzügliches Reinigungsmittel; nach einmaligem Umkrystallisiren daraus war die neue Verbindung ganz farblos. Sie enthielt kein Chlor. Die Analyse ergab die Formel $C^7H^6O^3$.

I. 0,175 Grm. gaben $0,3939 CO^2 = 0,10743 C$, und $0,0692 H^2O = 0,00769 H$.

II. 0,226 Grm. gaben $0,5088 CO^2 = 0,13876 C$, und $0,091 H^2O = 0,01011 H$.

	Berechnet		Gefunden	
	I.	II.	I.	II.
C^7	84	60,87	61,38	61,39
H^6	6	4,35	4,39	4,47
O^3	48	34,78	—	—
	138	100,00.		

Die Bildung eines Körpers von dieser Zusammensetzung aus dem Dichlorpiperonal ist leicht verständlich. Sie erfolgt nach der Gleichung

und der Proceß verläuft ganz glatt, ohne jegliche Bildung von Nebenproducten.

Die neue Verbindung krystallisirt aus Wasser in sehr schönen, meist concentrisch vereinigten glänzenden flachen Krystallen, die genau bei 150° schmelzen. Schon bei dieser Temperatur tritt Bräunung ein und bei stärkerem Erhitzen findet Zersetzung unter Abscheidung von Kohle statt. In Wasser, Alkohol und Aether ist sie sehr leicht, in siedendem Toluol ziemlich schwer, in kaltem fast gar nicht löslich. Ihre wässerige Lösung färbt sich auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid intensiv und sehr rein grün. Diese Farbe geht auf Zusatz von sehr wenig Sodalösung in Violett, auf Zusatz von mehr Sodalösung in ein prachtvolles Roth über. Mittelst dieser außerordentlich scharfen Reaction lassen sich noch kaum sichtbare Spuren der neuen Verbindung erkennen.

Was die Constitution dieses Körpers anbetrifft, so ist derselbe isomerisch mit der Salicylsäure, der Oxy- und der Paraoxybenzoësäure; aber er muß ganz anders constituirt sein, als diese, denn er ist keine Säure. Freilich reagirt die wässerige Lösung schwach sauer; aber wenn man sie mit überschüssigem kohlensaurem Natrium versetzt und dann mit Aether ausschüttelt, nimmt dieser die Verbindung auf und hinterläßt sie beim Verdunsten in freiem unverändertem Zustande. Die Bildung des neuen Körpers aus einem Aldehyd macht es sehr wahrscheinlich, daß er selbst noch die Aldehydgruppe CHO enthält, und wenn man außerdem die nahe Beziehung berücksichtigt, in welcher er zu der Protocatechusäure stehen muß, da er dieselben Reactionen wie diese giebt, so kann es kaum zweifelhaft erscheinen, daß die neue Verbindung das *Aldehyd der Protocatechusäure* und nach der

Formel $C^6H^3 \begin{cases} OH \\ OH \\ CHO \end{cases}$ constituirt ist. In der That besitzt sie viele

der charakteristischen Eigenschaften der Aldehyde. Aus einer ammoniakalischen Silberlösung reducirt sie das Silber als glänzenden Metallspiegel. Mit sauren schwefligsauren Alkalien konnten wir eine krystallisirende Verbindung nicht erhalten; aber eine Verbindung scheint sich zu bilden, denn der Lösung in saurem schwefligsaurem Natrium wird durch Schütteln mit Aether der Körper nicht wieder entzogen. Wahrscheinlich ist die Verbindung nur leicht löslich. Zur Bestätigung der obigen Annahme schien es uns vor Allem wichtig zu sein, den neuen Körper durch Oxydation glatt in Protocatechusäure überzuführen. Dazu konnten wir uns in-
 defs der gewöhnlichen Oxydationsmittel, wie Salpetersäure, chromsaures Kalium und Schwefelsäure u. s. w., nicht bedienen, weil alle diese Körper die Protocatechusäure selbst außerordentlich leicht zerstören. Wir versuchten überman-

gansaures Kalium, erhielten damit indefs nur ein zweifelhaftes Resultat. Es schien Protocatechusäure entstanden zu sein, aber wir konnten dieselbe aus dem Producte nicht in reinem Zustande isoliren. Ganz glatt und ohne Bildung von secundären Producten verläuft die Oxydation aber bei Anwendung von schmelzendem Kalihydrat. Trägt man in dieses bei möglichst niedriger Temperatur die neue Verbindung ein, so findet anfänglich Färbung statt, aber bald entwickelt sich Wasserstoff und die Masse wird wieder ganz farblos. Nach dem Erkalten wurde sie in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit Aether ausgeschüttelt und der Aether abdestillirt. Es blieb eine schwach gelb gefärbte Krystallmasse zurück, welche aus Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt wurde. Beim Erkalten der wässerigen Lösung schieden sich schöne farblose Nadeln ab, die bei 199° schmolzen und die Zusammensetzung der Protocatechusäure $C^7H^6O^4 + H^2O$ hatten.

0,356 Grm. verloren bei 100° 0,037 Wasser und gaben dann 0,6364 $CO^2 = 0,17356$ C, und 0,111 $H^2O = 0,01233$ H.

	Berechnet		Gefunden
C^7	84	48,83	48,75
H^6	6	3,49	3,46
O^4	64	37,21	—
H^2O	18	10,47	10,39
	172	100,00.	

Auch in anderer Hinsicht erwies sich diese Säure als identisch mit der Protocatechusäure. Sie gab mit Eisenchlorid die intensiv grüne Reaction, und die Lösung ihres Baryumsalzes färbte sich, wie Barth es beim protocatechusauren Baryum gefunden hat, auf Zusatz eines Tropfens einer Eisenoxydullösung schön violett.

6) *Einwirkung von Phosphorchlorid auf die Piperonylsäure.* — Wenngleich das Verhalten der Verbindung $C^7H^6O^3$ gegen schmelzendes Kalihydrat es ziemlich unzweifelhaft macht, dafs sie das Aldehyd der Protocatechusäure ist, so schien es uns doch von Wichtigkeit zu sein, durch eine

Untersuchung der Piperonylsäure in derselben Weise nach einer Bestätigung dafür zu suchen. Wenn, was im Voraus als sehr wahrscheinlich erschien, die Piperonylsäure sich gegen Phosphorchlorid in analoger Weise verhält, so muß durch Einwirkung von 1 Mol. Phosphorchlorid *Piperonylchlorid* $C^8H^5O^3Cl$

entstehen und dieses mit noch zwei Mol. Phosphorchlorid *Dichlorpiperonylchlorid* $C^8H^3Cl^2O^3Cl$

geben. Aus dieser Verbindung muß durch Zersetzung mit kaltem Wasser *Dichlorpiperonylsäure*

und endlich durch Kochen mit Wasser Salzsäure, Kohlensäure und *Protocatechusäure*

entstehen. Das Verhältniß von Aldehyd und Säure, in welchem die beiden ursprünglichen Verbindungen zu einander stehen, muß sich auch bei den Endproducten der successiven Zersetzungen wieder finden.

Der Versuch hat diese Voraussetzung vollkommen bestätigt. Als wir 1 Mol. Piperonylsäure mit 3 Mol. Phosphorchlorid gelinde erwärmten, traten im Wesentlichen dieselben Erscheinungen wie beim Piperonal auf. Es entwickelte sich Salzsäure, Phosphorchlorür und Phosphoroxychlorid destillirten ab und in der Retorte blieb eine fast farblose, beim Erkalten nicht erstarrende Flüssigkeit, die an feuchter Luft Salzsäurenebel abgab und sich mit kaltem Wasser sehr rasch in Salzsäure und eine weiße, in kaltem Wasser wenig lösliche chlorhaltige Säure (Dichlorpiperonylsäure?) zersetzt. Diese Säure wird schon durch längere Berührung mit kaltem Wasser weiter zersetzt, beim Erwärmen mit Wasser läßt sie sich sehr rasch unter stürmischer Entwicklung von Kohlen-

säure, und man erhält eine ganz farblose Lösung, welche nur Salzsäure und Protocatechusäure und selbst nicht einmal Spuren von Nebenproducten enthält. Die Reactionen verlaufen demnach wie beim Piperonal ganz glatt. Man braucht die wässerige Lösung nur auf ein geringes Volumen zu verdunsten, beim Erkalten scheidet sich dann chemisch reine farblose Protocatechusäure ab. Die so erhaltene Säure schmolz bei 199° und gab alle Reactionen der Protocatechusäure. Wir haben sie, um jeden Zweifel zu beseitigen, auch noch analysirt.

0,4809 Grm. verloren bei 100° 0,0505 Wasser und gaben dann
 0,8653 $\text{CO}^2 = 0,23599 \text{ C}$, und $0,1515 \text{ H}^2\text{O} = 0,01683 \text{ H}$.

	Berechnet		Gefunden
C^7	84	48,83	49,07
H^6	6	3,49	3,49
O^4	64	37,21	—
H^2O	18	10,47	10,50
	172	100,00.	

Nach diesen Versuchen darf es, wie wir glauben, als bewiesen angesehen werden, dafs die aus dem Piperonal erhaltene Verbindung das Aldehyd der Protocatechusäure ist. Sie repräsentirt eine neue Klasse von Aldehyden, von der bis jetzt kein Glied mit Sicherheit bekannt war; denn die Existenz des Glycerinsäurealdehyds, den Socoloff*) erhalten zu haben glaubt, ist durch die schönen Untersuchungen von Heintz**) sehr zweifelhaft geworden. Das neue Aldehyd steht in naher Beziehung zum Bittermandelöl und zur salicyligen Säure:

*) Diese Annalen CL, 167.

**) Daselbst CLVII, 295.

Wir haben auch versucht, die bei successiver Einwirkung von Phosphorchlorid und Wasser auf die Piperonylsäure entstehenden intermediären Producte in reinem, zur Analyse geeignetem Zustande darzustellen; aber wir begegneten hier noch größeren Schwierigkeiten, wie bei den analogen Derivaten des Piperonals, weil die Neigung, sich mit Wasser zu zersetzen und schliesslich in Protocatechusäure überzugehen, bei ihnen noch größer war, und die vollständige Trennung von den Chloriden des Phosphors nicht wohl anders, als mit Wasser ausgeführt werden konnte. Aus diesem Grunde führten die Versuche zur Reindarstellung des directen Productes der Einwirkung zu gar keinem Resultat. Wir versuchten die Chloride des Phosphors durch vorsichtiges Erwärmen des Productes in einem Strom von trockener Kohlensäure zu verjagen, aber dabei fand schliesslich Schwärzung statt. Leichter schien es zu sein, die durch Zersetzung mit kaltem Wasser gebildete chlorhaltige Säure rein zu erhalten. Wir haben dieselbe unmittelbar nach der Bildung abfiltrirt, mit kaltem Wasser kurze Zeit gewaschen, dann im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und analysirt. Ein genaues Resultat war indeß auch hier nicht zu erwarten, da schon beim Waschen mit kaltem Wasser augenscheinlich weitere Zersetzung stattfand; denn das ablaufende Wasser reagierte mit Eisenchlorid beständig auf Protocatechusäure.

I. 0,2021 Grm. gaben $0,3589 \text{ CO}^2 = 0,09788 \text{ C}$, und $0,0365 \text{ H}^2\text{O} = 0,00406 \text{ H}$.

II. 0,2212 Grm. gaben $0,1503 \text{ AgCl} = 0,03718 \text{ Cl}$.

Berechnet			Gefunden	Berechnet		
C ^s	96	44,34		C ^s	96	40,85
H ^s	5	2,31	2,01	H ⁴	4	1,70
Cl	35,5	16,40	16,81	Cl ²	71	30,21
O ^s	80	36,95	—	O ⁴	64	27,24
		216,5	100,00.			235 100,00.

Diese Analyse zeigt, daß die analysirte Substanz jedenfalls keine Dichlorpiperonylsäure mehr war; besser passen

die Zahlen, und der gefundene Chlorgehalt sogar mit hinreichender Genauigkeit, für eine Verbindung $C^8H^5ClO^5$, welche aus der Dichlorpiperonylsäure durch den Austausch eines Chloratoms gegen ein Atom Hydroxyl entstanden ist. Wir legen indeß auf diese Analysen wenig Werth, da die Substanz nothwendig unrein sein mußte; denn die Zersetzung, welche beim Auswaschen mit Wasser nachweisbar stattfand, mußte beim nachherigen Trocknen sich fortsetzen und in Folge davon die trockene Substanz Protocatechusäure beigemengt enthalten.

7) *Schlusfolgerungen.* — In der ersten Abhandlung über diese Untersuchungen hat der Eine von uns die Vermuthung ausgesprochen, daß das Piperonal nach einer der beiden Formeln

constituirt sei, und daß die beiden, dieser ganzen Gruppe von Körpern gemeinsamen Sauerstoffatome in ähnlicher Weise wie im Chinon gebunden seien. Die Resultate der in dieser Abhandlung beschriebenen Versuche widerlegen diese Ansicht vollständig.

Von den vielen anderen Constitutionsformeln, welche man für das Piperonal und die Piperonylsäure aufstellen kann, entspricht, wie wir glauben, nur eine Art den sämtlichen, zum Theil sehr merkwürdigen Reactionen, welche diese Körper zeigen. Es sind dieses die Formeln

nach welchen das Piperonal als der Methylenäther des Protocatechualdehyds und die Piperonylsäure als Methylenprotocatechusäure aufzufassen ist. Diese Formeln erklären zunächst das Verhalten gegen Wasserstoff im Entstehungszu-

stand; denn ein Aldehyd von dieser Constitution kann nicht mehr Wasserstoff als jedes andere Aldehyd aufnehmen und auf eine so constituirte Säure kann Wasserstoff überhaupt nicht einwirken.

Die Beständigkeit der Piperonylsäure beim Kochen mit Barythdrat steht gleichfalls mit dieser Formel im Einklang, denn derartige Phenoläther werden dadurch nicht zersetzt.

Das sehr auffällige Verhalten der Piperonylsäure beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure oder Wasser läßt sich allerdings nicht aus der obigen Formel als nothwendig voraussagen, aber mittelst derselben doch leicht erklären. Unter den Bedingungen des Versuchs, hoher Temperatur und starkem Druck, wird die Neigung der beiden fest in den Benzolkern eingetretenen Sauerstoffatome, sich mit den beiden in der Nähe befindlichen Wasserstoffatomen des Methylens zu Hydroxyl zu verbinden, so grofs, dafs das Kohlenstoffatom eliminirt wird.

Vor Allem aber sprechen das Verhalten gegen Phosphorchlorid und die Zersetzung der dabei entstehenden Producte durch Wasser für diese Formeln. Die ersten Producte der Einwirkung sind

Auf Körper von dieser Constitution kann überschüssiges Phosphorchlorid nicht mehr Sauerstoff eliminirend einwirken. Die schönen Untersuchungen von Henry *) haben bewiesen, dafs der zwei Kohlenstoffgruppen verbindende Sauerstoff (der Aethersauerstoff) nicht von Phosphorchlorid angegriffen wird, dafs vielmehr das Phosphorchlorid auf Aether, wenn über-

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft II, 710; III, 704 und diese Annalen CLVI, 174.

haupt, nur substituierend einwirkt. Das ist auch hier der Fall. Bei der Einwirkung von noch zwei Moleculen Phosphorchlorid auf die beiden obigen Verbindungen werden die beiden Wasserstoffatome der Methylengruppe durch Chlor ersetzt. Man erhält

und durch Zersetzung dieser Verbindungen mit kaltem Wasser

Ein Blick auf die Formeln zeigt, daß Körper von dieser Constitution gegen Wasser außerordentlich unbeständig sein müssen, denn sie enthalten Chlor an oxydirtem Kohlenstoff, ähnlich wie im Chlorkohlenoxyd, gebunden. Sie müssen sich beim Behandeln mit Wasser ähnlich wie dieses zersetzen, und das ist in der That der Fall. Durch Austausch der beiden Chloratome gegen Sauerstoff könnten vorübergehend complicirte Kohlensäureäther

entstehen; aber diese müssen, aller Analogie nach, bei Gegenwart von Wasser sehr wenig beständig sein und sich in Kohlensäure und Protocatechualdehyd resp. Protocatechusäure zersetzen. Die aus der Piperonylsäure mit kaltem Wasser erhaltene und analysirte chlorhaltige Säure ist vielleicht ein nach der Formel

zusammengesetztes intermediäres Zersetzungsproduct.

Man sieht, daß alle Reactionen mit der von uns angenommenen Constitution der Verbindungen im Einklang stehen

und sich grösstentheils als eine nothwendige Folge derselben ergeben. Wir glauben, dass diese Auffassung die einzige ist, welche das Verhalten der Körper in ungezwungener und genügender Weise erklärt; aber wir verhehlen uns durchaus nicht, dass unsere Versuche noch keinen unantastbaren Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht geben. Ein solcher Beweis wird nur durch die Synthese der Verbindungen zu liefern sein. Wir sind im Augenblick damit beschäftigt, die Methylenprotocatechusäure aus der Protocatechusäure zu bereiten und werden in einer dritten Abhandlung über diese Versuche berichten.

Tübingen, Juni 1871.

Notizen zur organischen Analyse;

von *Hugo Schiff*.

1) *Volumetrische Bestimmung des typischen Wasserstoffs in Ammoniakbasen.*

In den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft 1870, S. 767 giebt A. W. Hofmann eine auf Bildung der entsprechenden Isonitrile und Senföle beruhende Methode zur Diagnose primärer, secundärer und tertiärer Amine. Wo diese Methode nicht ausreichend sei, glaubt Hofmann nur die Reaction der Alkoholjodüre empfehlen zu können; aber er vergisst nicht, auch die Nachtheile dieser letzteren Methode hervorzuheben, dass man nämlich mit grösseren Mengen arbeiten müsse, öfters gemengte Producte erhalte und man schliesslich nach der Reinigung noch eine Gewichtsanalyse vorzunehmen habe. Ein weiterer Mifsstand ist es, dass man