

Untersuchungen über die Constitution des Piperins und seiner Spaltungsproducte Piperinsäure und Piperidin;

von *Rud. Fittig* und *W. H. Mielch*.

Erste Abhandlung.

Die Untersuchungen von v. Babo und Keller*) und von Strecker**) haben die empirische Zusammensetzung des Piperins und seiner beiden Spaltungsproducte Piperinsäure und Piperidin festgestellt. Wir wissen, daß das Piperin ein Piperidin $C^5H^{11}N$ ist, in welchem ein Wasserstoffatom durch den Atomcomplex $C^{12}H^3O^3$, d. i. durch Piperinsäure minus HO vertreten ist. Ueber die Constitution dieser beiden Spaltungsproducte sind wir aber noch fast vollständig im Unklaren. Allerdings macht die spätere Beobachtung von Strecker***), daß die Piperinsäure mit schmelzendem Kalihydrat eine Dioxybenzoësäure — Protocatechusäure — liefert, es sehr wahrscheinlich, daß sie in die Gruppe der aromatischen Verbindungen gehört, und damit stehen auch die Resultate der Untersuchung von Foster†) im Einklang; allein in welcher Weise sich diese Säure vom Benzol ableitet, wie viele Wasserstoffatome des Benzols und durch welche Atomcomplexe diese vertreten sind, und namentlich wie die beiden außer der Gruppe CO.HO darin enthaltenen Sauerstoffatome gebunden sind, darüber lassen sich nach den bisherigen Untersuchungen kaum Vermuthungen hegen.

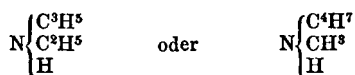
*) Journ. f. pract. Chemie LXXII, 53.

**) Diese Annalen CV, 317.

***) Daselbst CXVIII, 280.

†) Daselbst CXXIV, 115.

Eben so wenig kennen wir die Constitution des Piperidins. Man betrachtet dasselbe meistens als ein Ammoniak, in welchem zwei Wasserstoffatome durch das zweiwerthige Amylen C^5H^{10} vertreten sind, als $N\left\{\begin{smallmatrix} C^5H^{10} \\ H \end{smallmatrix}\right.$. Wir halten diese Auffassung für unwahrscheinlich, und glauben, daß dem Piperidin eine der beiden Formeln



zukommt. Die erstere Formel, nach welcher das Piperidin als Aethyl-Allylamin anzusehen ist, wurde bereits von Cahours *) vermuthungsweise aufgestellt. Wir glauben, daß die zweite Formel die wahrscheinlichere ist. Das Piperidin würde dann in sehr einfacher Beziehung zum Coniin stehen, dem nach seinem Verhalten bei der Oxydation, wobei es in Buttersäure übergeht, mit sehr großer Wahrscheinlichkeit die Formel $N\left\{\begin{smallmatrix} C^4H^7 \\ C^4H^7 \\ H \end{smallmatrix}\right.$ zukommt. Da die beiden Basen von obiger Constitution nach bekannten Methoden aus Allylverbindungen darstellbar sind, so wird sich leicht entscheiden lassen, ob eine und welche der beiden Formeln diejenige des Piperidins ist.

Nach den Erfahrungen, welche wir bislang gemacht haben, wird es noch zahlreicher Versuche bedürfen und deshalb noch längere Zeit dauern, bis wir völlige Klarheit über diese Körper, namentlich über die sehr complicirte Constitution der Piperinsäure erlangt haben. Wir wollen deshalb im Nachfolgenden, als Einleitung zu unseren weiteren Arbeiten, die bis jetzt von uns bei dem Studium der Piperinsäure erhaltenen Resultate mittheilen, und werden die Ergänzung

*) Ann. chim. phys. XXXVIII, 76.

derselben, sowie die Ergebnisse der bereits begonnenen Versuche über die Synthese des Piperidins, später folgen lassen.

I. Darstellung und Eigenschaften der Piperinsäure.

Die Spaltung des Piperins wurde mit alkoholischem Kali nach der Methode von v. Babo und Keller ausgeführt. Zahlreiche Versuche ergaben uns, daß das folgende Verfahren am Practischsten ist und nahezu die theoretische Ausbeute giebt. In einem geräumigen Kolben, der mit einem aufsteigenden Kühler verbunden ist, wird ein Gemisch von 1 Th. fein zerriebenem Piperin mit 1 Th. Kalihydrat und 5 Th. gewöhnlichem Alkohol ungefähr 24 Stunden lang im Wasserbade in gelindem Sieden erhalten. Babo und Keller empfehlen, auf 1 Th. Piperin 3 Th. Kalihydrat und 12 bis 20 Th. Alkohol anzuwenden. Dieser große Ueberschuß an Kalihydrat und Alkohol ist vollkommen überflüssig und eher schädlich als vortheilhaft. Foster empfiehlt, die Zersetzung durch Erhitzen in zugeschmolzenen Gefäßen zu beschleunigen, was im Kleinen wohl ausführbar, bei der Anwendung von größeren Mengen von Piperin aber zu umständlich ist. Bei unseren Versuchen war nach 24stündigem Erhitzen die Zersetzung im Wesentlichen als beendet anzusehen. Nach dem Erkalten wird der aus gelblichen glänzenden Blättchen bestehende Niederschlag durch ein Sehtuch von der dunklen piperidinhaltigen Mutterlauge getrennt, mit kaltem Alkohol ausgewaschen und einige Male aus heißem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. So erhält man das piperinsäure Kalium sehr leicht rein in ganz farblosen, warzig gruppirten Prismen, die sich am Lichte nach einiger Zeit wieder gelb färben. — Die abfiltrirte alkoholische Mutterlauge giebt, wenn sie von Neuem mit ein Drittel der vorher angewandten Kalimenge 24 Stunden ge-

kocht wird, noch eine kleine Menge von sehr unreinem, dunkel gefärbtem piperinsaurem Kalium.

Wir haben auch versucht, das Piperin durch Salzsäure zu spalten, da diese Methode bei anderen Alkaloïden (Atropin, Cocaïn) wie bekannt, ausgezeichnete Resultate ergeben hat. 10 Grm. Piperin wurden mit 20 Grm. concentrirter Salzsäure in einer zugeschmolzenen Röhre zwei Stunden im Wasserbade erhitzt. Beim Oeffnen entwich etwas Gas. Der Inhalt bestand aus einer sauren Lösung von Piperidin und einem amorphen kohleartigen Stoff, welcher nach Art der Huminkörper in Alkalien mit dunkelbrauner Farbe löslich war. Piperinsäure war darin nicht nachzuweisen. Die Spaltung des Piperins hatte demnach stattgefunden, aber die gebildete Piperinsäure war durch die Salzsäure vollständig zerstört worden. Wenn es sich nur um die Darstellung des Piperidins handelt, ist diese Methode vielleicht der mit alkoholischem Kali vorzuziehen.

Um aus dem Kaliumsalze die freie Säure zu erhalten, wurde dieses in etwa 50 Th. siedenden Wassers gelöst, die Lösung mit einem geringen Ueberschuss von Salzsäure versetzt und das Ganze noch einige Zeit erhitzt. Die Piperinsäure wurde so als ein hell schwefelgelber, amorpher, lockerer Niederschlag erhalten, der nicht in dem unangenehmen Grade gallertartig-voluminös war, wie er, nach v. Babo und Keller's Verfahren, aus der kalten Lösung erhalten wird. Nach dem Auswaschen und Trocknen wurde die Säure aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Zum Auflösen von 1 Th. Piperinsäure waren ungefähr 50 Th. Alkohol erforderlich.

In Betreff der Eigenschaften der Piperinsäure fanden wir die Angaben von v. Babo und Keller im Allgemeinen bestätigt, nur hinsichtlich des Schmelzpunktes weichen unsere Beobachtungen weit von den ihrigen ab. Nach v. Babo

und Keller soll die Piperinsäure bei 150° schmelzen und bei 200° theilweise sublimiren. Unsere Piperinsäure schmolz beim Erhitzen im Haarröhrchen zuerst stets bei 216 bis 217°, die einmal geschmolzen gewesene Säure jedoch jedesmal bei 212 bis 213° ganz constant und ohne Zersetzung. Wir haben im Laufe unserer Untersuchung die Piperinsäure auf sehr verschiedene Weise aus ihren Salzen, ihrem Aether u. s. w. wieder erhalten und immer denselben Schmelzpunkt beobachtet. Wenige Grade über ihren Schmelzpunkt erhitzt sublimirt sie umer theilweiser Zersetzung in feinen gelben Nadeln. Die ganz reine Piperinsäure ist jedenfalls farblos und die gelbe Farbe eine Wirkung des Lichtes. Wir erhielten sie einmal durch Zersetzung ihres Aethers vollkommen farblos, aber nach dem Trocknen und Umkrystallisiren hatte sie sich schon wieder gelb gefärbt.

Mit reinem Wasser läßt sich die Piperinsäure tagelang auf 230° erhitzen, ohne sich merklich zu zersetzen. Nach dem Erkalten findet man den größten Theil der Säure als geschmolzenen und wieder erstarrten Kuchen, einen kleineren Theil in kleinen glänzenden Blättchen krystallisirt. Beim Erhitzen mit Wasser auf 235 bis 245° dagegen erleidet die Säure eine sehr tief greifende Zersetzung. Beim Oeffnen der Röhren entweicht Kohlensäure in reichlicher Menge und man erhält einen dunkelbraunen Harzkuchen, der ein Gemenge verschiedener neutraler, in Wasser unlöslicher, in Alkohol zum Theil löslicher Körper, ist und aus dem es uns unmöglich war, irgend eine nur einigermaßen gut characterisirte oder anscheinend reine Verbindung zu isoliren. — Wasser, dem eine sehr geringe Menge Salzsäure (auf 20 Grm. Wasser vier Tropfen concentrirter Salzsäure) zugesetzt ist, bewirkt eine dem Anschein nach gleiche Zersetzung schon unter 160°, concentrirtere Salzsäure schon bei 100°.

Beim vorsichtigen Erhitzen mit überschüssigem Aetzkalk liefert die Piperinsäure eine sehr große Menge von Kohle, etwas Wasser und eine sehr geringe Menge eines in Wasser untersinkenden, mit den Wasserdämpfen leicht flüchtigen Oeles, welches phenolartig riecht und sich auch gegen Alkalien wie das Phenol verhält.

II. *Versuche zur Entscheidung der Frage, ob die Piperinsäure HO oder CH³O, C²H⁵O u. s. w. enthält.*

Die Arbeiten von Strecker und Foster machen es unzweifelhaft, daß die Piperinsäure eine einbasische Säure ist und demnach nur ein Atom COHO enthält. Sie enthält aber vier Sauerstoffatome, und es lag daher die Vermuthung nahe, daß sie ebenso, wie die aus ihr entstehende Protocatechusäure, noch Alkohol- oder Phenol-Hydroxyl enthalten würde. Um dieses zu prüfen haben wir zunächst, der Gleichung $C^{11}H^{10}O^2.CO KO + 2C^2H^5J + KHO = C^{11}H^8(C^2H^5)O^2.CO(C^2H^5)O + 2KJ + H^2O$ entsprechend, 6,4 Grm. reines piperinsaures Kalium mit 7,8 Grm. Jodäthyl, 1,4 Grm. Kalihydrat und Alkohol in einer zugeschmolzenen Röhre so lange im Wasserbade erhitzt, bis in der Hitze vollständige Lösung erfolgt war. Beim Erkalten erstarrte die hell weingelbe Flüssigkeit zu einem Krystallbrei. Dieser wurde auf einem Filtrum mit etwas Alkohol ausgewaschen, abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltenen Krystalle waren nicht gleichartig und die darüber stehende Flüssigkeit besaß saure Reaction. Es wurde deshalb das Ganze, Krystalle und Mutterlauge, mit Wasser und kohlsaurem Natrium bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt und gelinde erwärmt, wobei ein Theil sich harzig zusammenballte, ein anderer gelöst wurde. Die Lösung gab mit Salzsäure einen fast farblosen Niederschlag, der sich durch seinen Schmelzpunkt und seine sonstigen Eigenschaften als reine Piperinsäure zu erkennen gab. Der ungelöst ge-

bliebene Theil wurde einigemal aus Alkohol umkrystallisirt, und so in großen, schwach gelblichen, durchsichtigen und prachtvoll glänzenden Blättern erhalten.

Die Analyse zeigte, daß diese Verbindung Piperinsäureäther C^2H^5 , $C^{12}H^9O^4$ und nicht Aethylpiperinsäureäther C^2H^5 , $C^{14}H^{13}O^4$ war.

I. 0,2169 Grm. gaben $0,5384 CO^2 = 0,14684 C$ und $0,1069 H^2O = 0,01188 H$.

II. 0,2809 Grm. gaben $0,6955 CO^2 = 0,1897 C$ und $0,1386 H^2O = 0,0154 H$.

| Berechnet für C^2H^5 , $C^{12}H^9O^4$ | | | Gefunden | | Berechnet für C^2H^5 , $C^{14}H^{13}O^4$ | | |
|--|-----|--------|----------|-------|---|-----|--------|
| | | | I. | II. | | | |
| C^{14} | 168 | 68,29 | 67,70 | 67,53 | C^{16} | 192 | 70,07 |
| H^{14} | 14 | 5,69 | 5,49 | 5,48 | H^{18} | 18 | 6,57 |
| O^4 | 64 | 26,02 | — | — | O^4 | 64 | 23,36 |
| | 246 | 100,00 | | | | 274 | 100,00 |

Auch die Eigenschaften dieses Aethers stimmen mit den Angaben von v. Babo und Keller über den Piperinsäureäther gut überein; nur in Bezug auf den Schmelzpunkt fand wieder eine kleine Differenz statt. Unsere Verbindung schmolz bei 77 bis 78° , während v. Babo und Keller den Schmelzpunkt des Piperinsäureäthers bei 70 bis 72° fanden. Um jeden Zweifel zu beseitigen, haben wir einen Theil unseres Aethers mit alkoholischem Kali zersetzt und so eine Säure erhalten, die Schmelzpunkt und alle Eigenschaften der Piperinsäure besaß.

Die Reaction war demnach so verlaufen, daß die Hälfte des Jodäthyls sich mit dem piperinsauren Kalium in Piperinsäureäther und Jodkalium, die andere Hälfte aber sich mit dem alkoholischen Kali zersetzt hatte. Die freie Piperinsäure verdankt ihre Entstehung der nachträglichen Zersetzung eines Theiles des Anfangs gebildeten Aethers.

Dieser Versuch macht die Anwesenheit von Hydroxyl im piperinsauren Kalium sehr unwahrscheinlich.

Zu demselben Resultate führte ein anderer Versuch, der zum Zweck der Einführung von Säureradicalen in den Piperinsäureäther angestellt wurde. Reiner Piperinsäureäther löste sich in überschüssigem Chloracetyl in der Kälte leicht, aber ohne Entwicklung von Salzsäure, zu einer klaren, schwach gelblich-grünen Flüssigkeit. Bei gelindem Erwärmen destillirte das Chloracetyl ab und der Aether krystallisirte vollständig unverändert in Blättchen wieder aus. Auch nach einstündigem Erhitzen des Aethers mit überschüssigem Chloracetyl in einer zugeschmolzenen Röhre im Wasserbade waren nur Spuren von Salzsäure entstanden und die größte Menge des Aethers wurde unverändert wieder erhalten.

Wenngleich die negativen Ergebnisse dieser Versuche mit ziemlicher Gewissheit beweisen, daß in der Piperinsäure kein freies alkoholisches Hydroxyl enthalten ist, so konnte die Säure doch immerhin noch eine ähnliche Constitution wie z. B. die Anissäure haben und Hydroxylatome enthalten, deren Wasserstoffatome schon durch Alkoholradicale substituirt sind. In diesem Falle mußte die Piperinsäure nach Analogie ähnlich constituirter Säuren beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure die Jodverbindungen der Alkoholradicale liefern. Ein solcher Versuch ist schon von Foster ausgeführt worden; aber da Foster bei demselben einen ganz anderen Zweck — die Darstellung einer sauerstoffärmeren Säure — verfolgte, so konnte ihm möglicher Weise die Bildung eines flüchtigen Jodürs entgangen sein. Wir haben den Versuch deshalb wiederholt, aber wie wir denselben auch ausführten, ob wir Jodphosphor und wenig Wasser, oder reine Jodwasserstoffsäure von 1,5 spec. Gewicht anwandten, ob wir mit letzterer in Kolben, die mit einem Kühler verbunden, auf 100° oder in zugeschmolzenen Röhren erhitzten: immer war das Resultat dem von Foster beschriebenen gleich und nie war eine Spur einer flüchtigen Jod-

verbindung entstanden. Beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren war die Piperinsäure vollständig zerstört, und in braune, in Wasser und freien Alkalien ganz unlösliche Stoffe verwandelt; aber als das Ganze mit vielem Wasser destillirt wurde, ging nur etwas freies Jod, aber keine Spur einer organischen Verbindung mit den Wasserdämpfen über.

Nach diesen Versuchen glauben wir uns zu dem Schlusse berechtigt, daß die beiden Sauerstoffatome, welche die Piperinsäure ausser der Carboxylgruppe enthält, weder als Hydroxyl, noch als durch Alkoholradicale substituirtes Hydroxyl vorhanden sind, und daß die Piperinsäure demnach nicht nur eine einbasische, sondern auch eine einatomige Säure ist.

III. *Oxydationsproducte der Piperinsäure.*

1. *Verhalten der Piperinsäure gegen Chromsäure.* — In ein erkaltetes Gemisch von 20 Grm. saurem chromsaurem Kalium und 30 Grm. concentrirter und mit dem vierfachen Volumen Wasser verdünnter Schwefelsäure wurden 2 Grm. reines piperinsaures Kalium eingetragen. Die Reaction trat schon in der Kälte ein unter Entwicklung von Kohlensäure, die bei ganz gelindem Erwärmen in Strömen entwich und eine Spur eines angenehm riechenden Körpers (vielleicht des nachher zu beschreibenden Piperonals) mit sich fortführte. Das Gemisch wurde einige Zeit am aufwärts gerichteten Kühler in gelindem Sieden gehalten, wobei indeß eine Einwirkung nicht mehr zu bemerken war, dann mit vielem Wasser versetzt und auf das vorige Volumen abdestillirt. Das Destillat reagirte neutral und war reines Wasser. Der Rückstand wurde mit Aether geschüttelt, der Aether abgehoben und destillirt. Es blieb kein Rückstand. Das einzige nachweisbare Oxydationsproduct der Piperinsäure unter diesen Verhältnissen war Kohlensäure. Allein es konnte in der Chromlösung noch irgend eine in Wasser leicht lösliche, in

Aether aber unlösliche Verbindung enthalten sein. Bevor wir hierauf prüften, schien es uns angemessen zu sein, durch einen quantitativen Versuch die Menge der aus einer abgewogenen Quantität Piperinsäure gebildeten Kohlensäure zu bestimmen. Zu dieser Bestimmung diente ein gewöhnliches Kochfläschchen, welches mit einem dreifach-durchbohrten Kork verschlossen war. Durch zwei dieser Durchbohrungen gingen gerade Glasröhren bis fast auf den Boden des Gefäßes. Diese waren unten in eine ringförmig gebogene Haarröhre ausgezogen, um jedes Entweichen von Kohlensäurebläschen durch dieselben zu verhindern. Auf das obere herausragende Ende der einen dieser Glasröhren war mittelst eines Caoutchoucschlauches mit dicht schließendem Quetschhahn ein kleiner Trichter (zum Eingießen von Schwefelsäure) befestigt, während das obere Ende der anderen Glasröhre mit zwei U-förmigen, mit Kalihydrat gefüllten Röhren verbunden war, um die in den Apparat eintretende Luft von Kohlensäure zu befreien. Durch die dritte Durchbohrung des Korkes ging ein einfaches knieförmig gebogenes Rohr, welches die entwickelte Kohlensäure zuerst durch ein Gefäß mit concentrirter Schwefelsäure, dann durch ein Chlorcalciumrohr und darauf in einen vorher gewogenen Kaliapparat führte. Der Kaliapparat war durch ein Chlorcalciumrohr mit einem Aspirator verbunden, mittelst dessen während des Versuchs ein langsamer Luftstrom durch den ganzen Apparat hindurch gesogen wurde. In die kleine Kochflasche wurde das chromsaure Kalium und die erforderliche Menge Wasser gegeben, dann eine abgewogene Quantität reiner Piperinsäure mittelst eines kleinen Platinschiffchens eingetragen, die Kochflasche geschlossen, der Aspirator in Gang gesetzt und darauf durch den Trichter ganz allmähig die erforderliche Menge Schwefelsäure eingetragen. Die Reaction verlief fast vollständig, ohne daß die Kochflasche erwärmt zu werden brauchte.

Erst als keine Einwirkung mehr bemerkbar war, wurde äusserst langsam bis zum beginnenden Sieden erhitzt, dann die Flamme entfernt, die Flüssigkeit in dem ununterbrochenen Luftstrom erkalten gelassen und schliesslich der Kaliapparat wieder gewogen.

0,4113 Grm. trockener reiner Piperinsäure gaben auf diese Weise behandelt $0,9614 \text{ CO}_2 = 0,2622 \text{ C} = 63,75 \text{ pC. C.}$

Die Piperinsäure $\text{C}^{12}\text{H}^{10}\text{O}^4$ enthält 66,05 pC. C.

Es wurde demnach der ganze Kohlenstoffgehalt der Piperinsäure bis auf 2,3 pC. in Form von Kohlensäure erhalten. Dadurch ist mit grosser Sicherheit bewiesen, dass die Piperinsäure beim Behandeln mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure als einzige Oxydationsproducte Kohlensäure und Wasser liefert. Dieses Resultat ist sehr auffallend, denn es dürften nur wenige complicirter zusammengesetzte organische Körper existiren, welche von einer so verdünnten Chromsäurelösung und bei so niedriger Temperatur so vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrannt werden.

2. *Verhalten der Piperinsäure gegen Uebermangansäure in neutraler Lösung.* — Fügt man zu einer Lösung von piperinsaurem Kalium eine Lösung von reinem krystallisirtem übermangansaurem Kalium, so wird jeder Tropfen des letzteren Reagens sofort unter Abscheidung von braunem Oxydhydrat entfärbt. Gleichzeitig bemerkt man, dass die Flüssigkeit einen sehr angenehmen, dem des Cumarins ähnlichen Geruch annimmt, und wenn man nach einiger Zeit abdestillirt, geht dieser riechende Stoff mit den Wasserdämpfen leicht über und kann der wässerigen Lösung durch Aether entzogen werden. Beim Abdestilliren des Aethers bleibt er als ein rasch erstarrendes farbloses Oel zurück. Um diesen Körper in gröfserer Menge zu erhalten, mufste zunächst die Reaction, durch welche er entsteht, näher studirt und namentlich das quantitative Verhältnifs der beiden auf einander

wirkenden Stoffe festgestellt werden. Zu dem Zwecke wurden 20 Grm. piperinsaures Kalium in 500 CC. Wasser gelöst, allmählig eine Lösung von 10 Grm. übermangansaurem Kalium in 100 CC. Wasser hinzugesetzt und von der Flüssigkeit ungefähr 500 CC. abdestillirt. Das Wasser ging anfänglich milchig getrübt, nachher klar über und setzte nach 24 stündigem Stehen große prachtvoll ausgebildete Krystalle ab. Zu dem Destillationsrückstand wurde von Neuem eine Lösung von 5 Grm. übermangansaurem Kalium gesetzt, wieder abdestillirt und dieselbe Operation so lange mit je 5 Grm. Mangansalz wiederholt, bis im Destillate nur noch Spuren des Körpers enthalten waren. Dazu waren im Ganzen 40 Grm. übermangansaures Kalium erforderlich. Der zuletzt erhaltene und vom Manganoxydhydrat abfiltrirte Destillationsrückstand war eine klare weingelbe Flüssigkeit von alkalischer Reaction. Sie enthielt keine Piperinsäure mehr, gab mit Salzsäure unter starker Kohlensäureentwicklung einen weissen pulverigen Niederschlag einer neuen, bei 228° schmelzenden Säure, und enthielt außerdem nur noch ansehnliche Mengen von Oxalsäure.

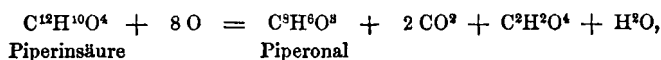
Die bei diesem Versuche erhaltenen Destillate wurden sorgfältig vor Staub geschützt und die daraus abgeschiedenen prachtvollen großen säulenförmigen Krystalle direct über Schwefelsäure getrocknet und analysirt.

I. 0,1918 Grm. gaben $0,4509 \text{ CO}^2 = 0,12297 \text{ C}$ und $0,0687 \text{ H}^2\text{O} = 0,00763 \text{ H}$.

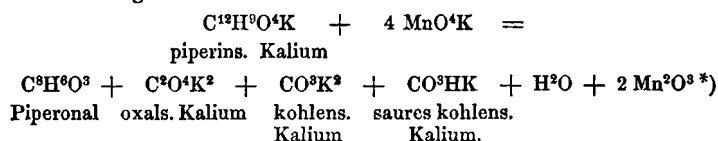
II. 0,2085 Grm. gaben $0,4864 \text{ CO}^2 = 0,13266 \text{ C}$ und $0,0796 \text{ H}^2\text{O} = 0,00884 \text{ H}$.

| | Berechnet | | Gefunden | |
|----------------|-----------|---------|----------|-------|
| | I. | II. | I. | II. |
| C ^s | 96 | 64,00 | 64,11 | 63,63 |
| H ^s | 6 | 4,00 | 3,98 | 4,24 |
| O ³ | 48 | 32,00 | — | — |
| | 150 | 100,00. | | |

Dieser Verbindung, welcher wir den Namen „Piperonal“ geben, kommt demnach die empirische Formel $C^8H^6O^3$ zu. Der obige Versuch ergab, dafs bei der Reaction nur Piperonal, Kohlensäure und Oxalsäure entstehen, wenn wir von der kleinen Menge der schwer löslichen Säure abstrahiren, welche, wie nachher bewiesen werden soll, nur ein weiteres Oxydationsproduct des Piperonals ist. Die Reaction verläuft demnach nach der Gleichung :



oder richtiger



Nach der letzteren Gleichung sind zur Zersetzung von 1 Th. piperinsaurem Kalium 2,4 Th. übermangansaures Kalium erforderlich. Der obige Versuch ergab auf 1 Th. piperinsaures Kalium 2 Th. Mangansalz; aber es wurden dabei bis zuletzt, wenngleich nur sehr geringe Mengen von Piperonal erhalten.

Die geeignetste Methode, um das Piperonal in größeren Quantitäten darzustellen, ist folgende :

Man löst 1 Th. piperinsaures Kalium in 40 Th. heifsem Wasser und fügt unter beständigem Umrühren in langsamem Strome eine Lösung von 2 Th. krystallisirtem übermangansaurem Kalium in 40 Th. Wasser hinzu. Der entstehende schwarzbraune Brei läfst sich wegen des unvermeidlichen Stofsens und Uberschäumens weder aus Glasgefäfsen noch

*) Das bei der Reaction erhaltene Manganoxyd löste sich in kalter Salzsäure leicht ohne Chlorentwicklung auf und war demnach Sesquioxihydrat.

aus einer kupfernen Blase destilliren. Man bringt ihn deshalb heifs auf ein Seiltuch und wäscht den Rückstand mit dem vier- bis fünffachen Volumen siedenden Wassers aus*). Die gesammte Flüssigkeit wird dann der Destillation unterworfen. Die ersten Destillate sind sehr reich an Piperonal. Sie gehen milchig über und scheiden häufig schon im Kühler Krystalle ab. Man läßt das in verschiedenen Portionen aufgefangene Destillat 24 Stunden an einem kühlen Orte stehen und filtrirt die abgeschiedenen grofsen Krystalle ab. Sie sind chemisch-reines Piperonal. Die wässerigen Mutterlaugen davon werden wiederholt mit Aether durchgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterläßt bei der Destillation im Wasserbade von 40 bis 50° noch eine ansehnliche Menge von Anfangs flüssigem, aber sehr bald krystallinisch erstarrendem Piperonal.

Das Piperonal krystallisirt aus Wasser in zolllangen und linienbreiten dünnen, stark glänzenden, völlig farblosen und durchsichtigen Krystallen. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser (in ungefähr 500 bis 600 Th.), leichter löslich in heifsem Wasser und läßt sich aus letzterem umkrystallisiren. In kaltem Alkohol ist es leicht, in heifsem und in Aether in jedem Verhältnifs löslich. Aus sehr concentrirter, unter Wasser befindlicher ätherischer Lösung krystallisirt es allmählig in derben schiefwinkligen Tafeln. Es riecht sehr angenehm, dem Cumarin sehr ähnlich, schmilzt genau bei 37° und siedet bei 263° ohne Zersetzung.

Das Piperonal besitzt den sehr scharf ausgeprägten Character eines Aldehyds. Bei weiterer Oxydation und beim Erhitzen mit alkoholischem Kali liefert es eine um ein Sauer-

*) Es ist zu empfehlen, das Auswaschen sehr lange fortzusetzen und die letzten verdünnteren Waschflüssigkeiten nicht mehr auf Piperonal, sondern auf die nachher zu beschreibende Piperonylsäure zu verarbeiten.

stoffatom reichere Säure. Wasserstoff im Status nascendi verwandelt es in einen alkoholartigen Körper. Mit Ammoniak in alkoholischer Lösung liefert es eine in Wasser schwerlösliche Base, und auch mit sauren schwefligsauren Alkalien verbindet es sich leicht. Das *schwefligsaure Piperonal-Natrium* erhält man, wenn man Piperonal unter Wasser schmilzt und mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium schüttelt. Nach wenig Augenblicken erfüllt sich die ganze Flüssigkeit mit weissen perlmutterglänzenden Schüppchen, die vollständig das Aussehen des schwefligsauren Bittermandelöl-Natriums haben, wie dieses in Wasser und Alkohol wenig löslich sind, bei 100° unverändert bleiben und beim Erwärmen mit einer Lösung von kohlsaurem Natrium wieder unverändertes Piperonal liefern.

Das Piperonal ist ein merkwürdig beständiger Körper. Ziemlich concentrirte wässrige Natronlauge verändert es weder in der Kälte noch beim Erhitzen, und selbst bei der Destillation mit Natronlauge geht es unverändert mit den Wasserdämpfen über. Dadurch ist zugleich bewiesen, daß das Piperonal kein Phenol-Hydroxyl enthält. Die beiden aufser der Gruppe CHO darin enthaltenen Sauerstoffatome sind augenscheinlich noch auf dieselbe Weise gebunden, wie in der Piperinsäure, und die Umwandlung der letzteren Säure in Piperonal ist vollkommen analog der Ueberführung von Zimmtsäure in Bittermandelöl bei Anwendung desselben Oxydationsmittels.

Das Auftreten eines cumarinartig riechenden Körpers beim Behandeln von Piperin oder Piperinsäure mit Oxydationsmitteln ist schon von verschiedenen Chemikern beobachtet worden, und v. Babo und Keller haben, wie es scheint, das Piperonal schon in ziemlich reinem Zustande unter Händen gehabt, aber mit dem Cumarin verwechselt.

Piperonylsäure, $C^8H^6O^4$. — Mit diesem Namen bezeichnen wir die Säure, welche zu dem Piperonal in derselben Beziehung steht, wie die Benzoësäure zum Bittermandelöl. Sie entsteht, wie bereits oben erwähnt, als Nebenproduct bei der Darstellung von Piperonal, und kann aus dem Destillationsrückstand durch Salzsäure gefällt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. Aus reinem Piperonal erhält man sie leicht, wenn man zu der erwärmten wässerigen Lösung so lange eine Lösung von übermangansaurem Kalium hinzusetzt, bis der charakteristische Geruch verschwunden ist, dann filtrirt, eindampft und mit Salzsäure fällt. Sie bildet sich ferner beim Kochen von Piperonal mit alkoholischem Kali. Zu einer alkoholischen Piperonallösung wurde festes Kalihydrat gesetzt und die Flüssigkeit einige Zeit am aufwärts gerichteten Kühler im Wasserbade in gelindem Sieden gehalten, dann von der stark gebräunten Lösung der Alkohol abdestillirt, Wasser zugesetzt, von einem abgeschiedenen harzartigen Körper abfiltrirt und das Filtrat mit Salzsäure versetzt. Es schied sich eine gelb gefärbte Säure ab, welche nach der Reinigung durch Umkrystallisiren aus Alkohol dieselben Eigenschaften wie die durch Oxydation erhaltene Säure besaß. Zur Darstellung von Piperonylsäure eignet sich die letztere Methode indessen weniger, als die durch Oxydation mit übermangansaurem Kalium. Nach der Analogie mit dem Bittermandelöl hätte das Piperonal mit alkoholischem Kali neben der Säure auch einen Alkohol liefern müssen. Es gelang uns nicht, diesen zu isoliren. Wahrscheinlich war das Erhitzen zu lange fortgesetzt und der anfänglich entstandene Alkohol wieder zerstört worden.

Aus den Lösungen ihrer Salze wird die Piperonylsäure als ein weißes, kaum krystallinisches Pulver gefällt. Sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in siedendem Wasser schwer

löslich. Auch in kaltem Alkohol und in Aether löst sie sich nicht beträchtlich; in siedendem Alkohol ist sie reichlicher löslich. Aus siedendem Wasser krystallisirt sie in sehr kleinen, aus Alkohol in größeren nadelförmigen Krystallen. Am Schönsten und Reinsten erhält man sie durch Sublimation zwischen Uhrgläsern. Dabei setzt sie sich auf der Papierschicht in großen, derben, völlig farblosen spiegelnden Krystallen ab, die dem Anschein nach monokline Prismen mit schiefer Endfläche sind. Die reine, mehrmals sublimirte Säure schmilzt genau und ohne sich im Geringsten zu färben bei $227^{\circ},5$ bis $228^{\circ},5$. Die nur aus Wasser oder Alkohol krystallisirte Säure schmilzt bei derselben Temperatur, färbt sich dabei aber gelb. Sie sublimirt schon unterhalb ihres Schmelzpunktes, und wenn sie rein ist, ganz ohne Zersetzung.

I. 0,2916 Grm. der sublimirten Säure gaben $0,615 \text{ CO}^2 = 0,16773 \text{ C}$ und $0,0939 \text{ H}^2\text{O} = 0,01043 \text{ H}$.

II. 0,2599 Grm. gaben $0,549 \text{ CO}^2 = 0,14973 \text{ C}$ und $0,0827 \text{ H}^2\text{O} = 0,00919 \text{ H}$.

| | Berechnet | | Gefunden | |
|----------------|-----------|---------|----------|-------|
| | I. | II. | I. | II. |
| C ⁸ | 96 | 57,83 | 57,53 | 57,61 |
| H ⁶ | 6 | 3,61 | 3,58 | 3,54 |
| O ⁴ | 64 | 38,56 | — | — |
| | 166 | 100,00. | | |

Die Piperonylsäure ist einbasisch.

Piperonylsaures Calcium, $(\text{C}^6\text{H}^5\text{O}^4)^2\text{Ca} + 3\text{H}^2\text{O}$, wurde durch Kochen der freien Säure mit Wasser und Kalkspathpulver bis zur neutralen Reaction dargestellt. Es ist in heißem Wasser leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich und krystallisirt in hübschen, meist büschelig vereinigten, farblosen, seideglänzenden Nadeln oder Blättchen. Wegen seiner Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser und seines ausgezeichneten Krystallisationsvermögens eignet es sich sehr gut zur Reinigung der Säure.

0,3952 Grm. des lufttrockenen und nachher noch durch 18 stündiges Stehen über Schwefelsäure völlig getrockneten Salzes verloren bei 135° 0,0491 H²O und gaben 0,0527 CaO = 0,03764 Ca.

| Berechnet | | | Gefunden |
|---|-----|---------|----------|
| 2 (C ⁸ H ⁵ O ⁴) | 330 | 77,83 | — |
| Ca | 40 | 9,43 | 9,52 |
| 3 H ² O | 54 | 12,74 | 12,42 |
| | 424 | 100,00. | |

Piperonylsaures Baryum, (C⁸H⁵O⁴)²Ba + H²O. — Wurde wie das Calciumsalz dargestellt. Es krystallisirt aus siedendem Wasser, worin es leicht löslich ist, in harten glänzenden Prismen.

I. 0,402 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 140° 0,015 H²O.

II. 0,3754 Grm. des bei 140° entwässerten Salzes gaben 0,187 BaSO⁴ = 0,10995 Ba.

| Berechnet | | | Gefunden |
|---|-----|---------|----------|
| (C ⁸ H ⁵ O ⁴) ² Ba | 467 | 96,29 | I. |
| H ² O | 18 | 3,71 | — |
| | 485 | 100,00. | 3,73 |

| Berechnet | | | Gefunden |
|---|-----|---------|----------|
| 2 (C ⁸ H ⁵ O ⁴) | 330 | 70,67 | II. |
| Ba | 137 | 29,33 | — |
| | 467 | 100,00. | 29,29 |

Piperonylsaures Kalium. — Wurde durch genaues Ausfällen des gelösten Baryumsalzes mit schwefelsaurem Kalium und Verdunsten des Filtrates dargestellt und durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol gereinigt. In kaltem Alkohol ist es wenig, in siedendem leichter löslich und krystallisirt daraus in kleinen harten farblosen Prismen, die meistens zu warzenartigen Aggregaten vereinigt sind. Aus Wasser, worin es leicht löslich ist, krystallisirt es in kleinen unansehnlichen Nadeln oder Spießsen.

Piperonylsaures Silber, $C^8H^5O^4Ag$, fällt auf Zusatz von salpetersaurem Silber zu der Lösung des Kaliumsalzes als körnig - krystallinischer Niederschlag. Es ist in kaltem Wasser etwas, in heissem leichter löslich und krystallisirt beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung in grossen schmalen farblosen Blättchen. Am Lichte und beim Kochen mit Wasser wird es nicht verändert.

0,2544 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes hinterliessen
0,1005 Ag.

| Berechnet | | | Gefunden |
|-------------|-----|---------|----------|
| $C^8H^5O^4$ | 165 | 60,44 | — |
| Ag | 108 | 39,56 | 39,50 |
| | 273 | 100,00. | |

Piperonylsaures Zink. — Krystallisirt aus einer mit Zinkvitriol versetzten Lösung des Kaliumsalzes nach einigen Tagen in grossen farblosen Spiefen, die in kaltem Wasser wenig löslich sind.

Piperonylsaures Magnesium und Mangan sind in Wasser löslich.

In der verdünnten Lösung des piperonylsauren Kaliums bewirkt Eisenchlorid einen hell zimmtbraunen Niederschlag, Quecksilberchlorid und salpetersaures Blei erzeugen weisse Fällungen, von denen die erstere in siedendem Wasser etwas löslich, die letztere aber darin und auch in Essigsäure ganz unlöslich ist. Sehr characteristisch ist die Reaction mit Kupfersalzen. Fügt man zu der kalten Lösung eines piperonylsauren Salzes Kupfervitriollösung, so entsteht ein sehr schön grüner Niederschlag mit einem schwachen Stich in's Bläuliche. Erwärmt man diesen in der Flüssigkeit oder auch nach dem Abfiltriren mit Wasser, so löst er sich nicht, verändert aber plötzlich seine Farbe und wird schwach bläulich, fast farblos.

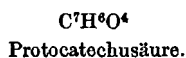
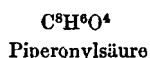
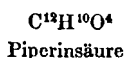
Bei der Destillation mit überschüssigem Aetzkalk verkohlt die Piperonylsäure fast vollständig und liefert nur Wasser

und eine sehr geringe Spur eines flüchtigen, in Alkalien löslichen Körpers.

Gegen eine Mischung von chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure verhält sie sich ähnlich, wie die Piperinsäure. Selbst die harten, durch Sublimation erhaltenen Krystalle werden beim Erwärmen in wenigen Minuten vollständig unter stürmischer Kohlensäureentwicklung oxydirt. Die Lösung scheidet bei längerem Stehen Nichts ab, giebt mit Wasser versetzt und destillirt ein sehr schwach saures Destillat (wie es scheint von einer Spur gebildeter Essigsäure), und Aether entzieht ihr beim Schütteln keine organische Verbindung. Sehr wahrscheinlich wird demnach die Piperonylsäure, ebenso wie die Piperinsäure, bei dieser Behandlung vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrannt.

Verdünnte Salpetersäure (Säure von 1,4 spec. Gewicht mit dem vierfachen Volumen Wasser verdünnt) oxydirt die Piperonylsäure beim Erwärmen gleichfalls rasch unter Kohlensäureentwicklung. Nach dem Erkalten scheidet sich Nichts ab und in der Flüssigkeit läßt sich dann eine kleine Menge von Oxalsäure nachweisen.

Die Piperonylsäure ist ein Mittelglied zwischen der Piperinsäure und Protocatechusäure :



Sie ist isomerisch mit der Phtalsäure, Iso- und Terephtalsäure, hat aber, da sie einbasisch ist, jedenfalls eine ganz andere Constitution, als diese Säuren, und steht, wie aus ihrem Verhalten bei der Oxydation hervorzugehen scheint, auch in gar keiner näheren Beziehung zu ihnen.

Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand auf Piperonylsäure und Piperonal. — Natriumamalgam wirkt auf eine wässerige Lösung von piperonylsaurem Kalium nur äußerst langsam ein. Nach achttägiger Berührung mit über-

schüssigem 5 procentigem Natriumamalgam bei gewöhnlicher Temperatur und darauf folgendem fünfstündigem Erwärmen im Wasserbade war bei Weitem die größte Menge der Säure unverändert geblieben, und nur ein sehr kleiner Theil in eine in Aether und in heißem Wasser leicht lösliche und daraus in farblosen durchsichtigen Tafeln krystallisirende Säure übergegangen, welche wir bis jetzt nicht in einer zur Untersuchung ausreichenden Menge erhalten haben. Ihr Calciumsalz ist in kaltem Wasser sehr leicht löslich. Die Lösung desselben färbt sich beim Verdunsten roth und giebt mit Eisenchlorid eine ziemlich intensive bräunlichrothe Färbung, aber keinen Niederschlag. Durch dieses Verhalten characterisirt sich die Säure als eine Hydroxysäure.

Leichter wirkt Natriumamalgam auf das Piperonal ein. Läßt man eine wässrig-alkoholische Lösung desselben mit Natriumamalgam mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so scheidet sich ein weißer pulveriger Niederschlag ab. Dieser ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, selbst in siedendem sehr schwer löslich, und krystallisirt daraus in sehr schwach gelblichen, sternförmig gruppirten, glänzenden harten Nadeln, die bei 202° ohne Zersetzung schmelzen. Die Analyse ergab Zahlen, welche sehr nahezu für die Formel $C^8H^8O^3$ pafsten. Concentrirte wässrige Kalilauge ist selbst bei Siedehitze ohne Wirkung auf diese Verbindung. Chloracetyl löst sie nicht auf, verwandelt sie aber in der Kälte langsam in einen farblosen krystallisirenden Aether.

Aus dem Filtrat von diesem Körper scheidet sich auf Zusatz von Wasser eine andere Verbindung als weißer flockiger Niederschlag ab. Diese ist in Alkohol, namentlich in erwärmtem, sehr leicht löslich, und krystallisirt daraus in Büscheln von langen farblosen weichen Nadeln, welche bei 135° schmelzen. Chloracetyl löst sie in der Kälte leicht auf und aus dieser Lösung scheiden sich nach 24stündigem Stehen

prachtvolle grofse farblose Prismen ab, die sich bei 150° schwach gelb färben, bei 198° schmelzen und sich bei dieser Temperatur unter Gasentwicklung in ein gelbes dickflüssiges, nicht wieder erstarrendes Oel verwandeln.

Wird aus der Flüssigkeit, welche von diesem zweiten Körper abfiltrirt, ist etwa ein Fünftel abdestillirt, um den meisten Alkohol zu entfernen, und der Rückstand dann mit Aether geschüttelt, so nimmt dieser einen Körper auf, welcher nach dem Abdestilliren des Aethers als eine fast farblose, bei gewöhnlicher Temperatur nicht erstarrende Flüssigkeit zurückbleibt. Dieser Körper liefert bei der Destillation unter Abscheidung von Kohle viel Piperonal, dessen Erstarren durch eine beigemengte Verunreinigung verhindert wurde.

Wird endlich die mit Aether ganz erschöpfte alkalische Flüssigkeit angesäuert und von Neuem mit Aether geschüttelt, so hinterläfst letzterer eine bräunlich gefärbte halbflüssige Masse, welche die allgemeinen Eigenschaften eines Phenols besitzt, sich in freien Alkalien auflöst und aus dieser Lösung durch Säuren, selbst durch Kohlensäure wieder abgeschieden wird.

Wir werden über diese Reductionsproducte in einer zweiten Abhandlung ausführlicher berichten. Sehr wahrscheinlich werden sie wichtige Aufschlüsse über die Constitution dieser ganzen Gruppe von Verbindungen gaben.

3. *Verhalten der Piperinsäure gegen Salpetersäure.* — Salpetersäure wirkt sehr energisch auf die Piperinsäure ein. Versetzt man eine heifse verdünnte Lösung von piperinsau-rem Kalium mit $\frac{1}{3}$ ihres Volumens Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht, so tritt eine sehr stürmische Reaction ein. Unter Aufschäumen entweichen rothe Dämpfe und es scheidet sich ein rother lockerer amorpher Körper aus, der in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol nur spurenweise löslich ist. Kohlensaure Alkalien lösen ihn

ebenfalls nicht; die Flüssigkeit nimmt nur eine schwach gelbe Farbe an. In Kalilauge löst er sich zu einer braunen Flüssigkeit, die sehr rasch dunkler wird. Bei längerem Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird er ganz gelöst. Dabei tritt unverkennbar Geruch nach Blausäure auf und in der Lösung ist nachher eine ansehnliche Menge Oxalsäure enthalten. Zahlreiche Versuche, Aufschluss über die Natur dieses rothen Körpers zu erhalten, ergaben kein Resultat.

Die von diesem rothen Körper heifs abfiltrirte Lösung besafs den sehr angenehmen Geruch des Piperonals, und als wir sie mit Aether verdunsteten und den Rückstand mit Wasser destillirten, ging eine farblose Flüssigkeit über, die nach einiger Zeit erstarrte, dann bei 38° wieder schmolz und unzweifelhaft Piperonal war. — Bei Wiederholung dieses Versuches in nahezu derselben Weise wurde anstatt des Piperonals eine andere Verbindung erhalten, die bei der Destillation mit den Wasserdämpfen sich schon im Kühlrohr in schön gelben Krystallnadeln verdichtete. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle, die sehr wahrscheinlich eine Nitroverbindung des Piperonals waren, lag bei 138 bis 139°. Das Piperonal sowohl, wie diese letztere Verbindung trat aber nur in äußerst geringen Quantitäten auf.

Wir haben noch in mannigfaltig modificirter Weise Salpetersäure auf die Piperinsäure einwirken lassen, halten es aber für überflüssig, diese Versuche, die bestimmte Resultate nicht ergeben haben, hier zu beschreiben.

IV. *Einwirkung von Brom auf die Piperinsäure.*

Da die Piperinsäure sich nach den Versuchen von Foster direct mit zwei Wasserstoffatomen zu Hydropiperinsäure verbindet, so war es wahrscheinlich, dafs sie sich auch direct mit Brom vereinigen würde. Bei unseren ersten Versuchen in dieser Richtung wurde eine abgewogene Menge von

Piperinsäure in einer Reibschale mit wenig Wasser zu einem Brei zerrieben und dann unter beständigem Zusammenreiben das Brom hinzugesetzt. Letzteres verschwand rasch, ohne daß eine besondere Einwirkung bemerkbar war. Bei Anwendung gleicher Molecule Piperinsäure und Brom war der größte Theil der Säure unverändert geblieben, und selbst als auf 1 Mol. Piperinsäure beträchtlich mehr als 2 Mol. Brom angewandt waren, liefs sich aus dem Product noch eine ansehnliche Menge von unangegriffener Piperinsäure wieder gewinnen. In allen Fällen wurde das Product auf ein Filtrum gebracht, mit etwas Wasser gewaschen und dann in Alkohol gelöst. Beim Erkalten schied sich die unangegriffen gebliebene Piperinsäure aus und in der Lösung blieb ein neutraler harziger Stoff, der in Wasser und kohlensauren Alkalien sehr wenig löslich war und auf keine Weise in einem Zustande erhalten werden konnte, der ihn als chemisches Individuum characterisirte. Als wir aber dieses Harz mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium erwärmten, bemerkten wir, daß sich mit den Wasserdämpfen ein krystallisirender Körper verflüchtigte, und als darauf die ganze Menge des Harzes mit kohlensaurem Natrium und viel Wasser der Destillation unterworfen wurde, erfüllte sich die Kühlröhre mit vollkommen farblosen langen nadelförmigen Krystallen. Durch wiederholte Erneuerung des Wassers und zeitweiligen Zusatz von etwas Soda konnte die größte Menge des Harzes in diese schön krystallisirende Verbindung übergeführt werden. Dieselbe ist übrigens nicht präformirt in dem Harz enthalten, sondern bildet sich erst beim Kochen mit der Sodalösung, denn man erhält sie nicht, wenn man das Harz für sich mit Wasser destillirt. Die Darstellung dieser Verbindung ist außerordentlich leicht und man erhält sie jedesmal in ansehnlicher Menge, wenn man auf die oben beschriebene Weise 1 Mol. Piperinsäure mit 2 bis 3 Mol. Brom zusam-

menbringt, das Product in heifsem Alkohol löst, nach dem Erkalten die abgeschiedene Piperinsäure abfiltrirt, darauf den Alkohol verdunstet und den harzigen Rückstand mit kohlensaurem Natrium und Wasser so lange destillirt, bis sich im Kühlrohr keine Krystalle mehr verdichten. Die so erhaltene Verbindung ist nahezu rein. Um sie vollständiger zu reinigen kann man sie nochmals mit Wasser destilliren oder aus siedendem Alkohol oder Benzol umkrystallisiren.

Die Analyse ergab für diese Verbindung die Formel $C^8H^5BrO^3$. Sie ist demnach *Monobrompiperonal*.

- I. 0,2337 Grm. gaben $0,3601 CO^2 = 0,09821 C$, und $0,0476 H^2O = 0,00529 H$.
 II. 0,1095 Grm. gaben $0,1698 CO^2 = 0,04631 C$, und $0,0241 H^2O = 0,00268 H$.
 III. 0,4176 Grm. gaben $0,4819 CO^2 = 0,13143 C$, und $0,063 H^2O = 0,007 H$.
 IV. 0,2113 Grm. gaben $0,1729 AgBr = 0,07357 Br$.
 V. 0,2048 Grm. gaben $0,1687 AgBr = 0,07178 Br$.

| | Berechnet | | Gefunden | | | | |
|----------------|-----------|---------|----------|-------|-------|-------|-------|
| | | | I. | II. | III. | IV. | V. |
| C ⁸ | 96 | 41,92 | 42,02 | 42,29 | 41,40 | — | — |
| H ⁵ | 5 | 2,18 | 2,26 | 2,45 | 2,20 | — | — |
| Br | 80 | 34,93 | — | — | — | 34,83 | 35,05 |
| O ³ | 48 | 20,97 | — | — | — | — | — |
| | 229 | 100,00. | | | | | |

Das Monobrompiperonal ist unlöslich in kaltem, etwas löslich in siedendem Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol, wenig in kaltem. Aus Alkohol krystallisirt es in langen, biegsamen, völlig farblosen und glänzenden Nadeln. Aus siedendem Benzol, worin es leicht löslich ist, wurde es in harten Tafeln erhalten. Es schmilzt bei 129^0 zu einer farblosen Flüssigkeit, erstarrt wieder krystallinisch und verflüchtigt sich schon bei 70^0 merklich. Mit den Wasserdämpfen ist die reine Verbindung so leicht flüchtig, dafs sich enge Kühlröhren in sehr kurzer Zeit verstopfen.

Beim Uebergiessen mit rauchender Salpetersäure unter guter Abkühlung von aussen, löst sich das Monobrompiperonal leicht zu einer rothen Flüssigkeit, welche in Wasser gegossen eine gelbe Nitrobromverbindung abscheidet. Diese krystallisirt aus Alkohol in langen, spröden, goldgelben Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 173° liegt. Auf dem Platinblech erhitzt verpufft sie schwach. In kohlensaurem Natrium ist sie unlöslich, giebt aber beim Kochen damit, ohne sich merklich zu verändern, eine sehr intensiv blutrothe Lösung, welche durch Salzsäure ohne Abscheidung eines Niederschlags wieder entfärbt wird.

Dafs die als Monobrompiperonal bezeichnete Verbindung ein wirkliches Substitutionsproduct des oben beschriebenen Piperonals ist, haben wir durch die Umwandlung derselben in Piperonal und Piperonylsäure bewiesen. Zu dem Zwecke brachten wir eine wässrig-alkoholische Lösung der reinen Bromverbindung mit Natriumamalgam zusammen, liefsen dieses mehrere Tage einwirken und unterstützten die Einwirkung ab und zu durch gelindes Erwärmen. Dann wurde der Alkohol bei möglichst niedriger Temperatur abdestillirt und die rückständige Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Aethers blieb eine Flüssigkeit zurück, welche weder bei längerem Stehen, noch bei der Destillation mit Wasser Krystalle lieferte. Das reine Piperonal giebt, wie oben erwähnt, beim Behandeln mit Natriumamalgam eine eben solche Flüssigkeit. In der Meinung, dafs sie Piperonal verunreinigt durch einen wasserstoffreicheren Körper sei, übergossen wir einen Theil des aus der Bromverbindung erhaltenen Oeles mit Wasser, fügten wenig übermangansaures Kalium hinzu und destillirten. Jetzt ging reines, sofort krystallisirendes und bei 36° wieder schmelzendes Piperonal über. Ein anderer Theil des Oeles wurde mit mehr übermangansaurem Kalium versetzt und dadurch eine Säure erhalten, welche alle Eigenschaften der Piperonylsäure besafs.

Das Monobrompiperonal hatte sich aus der Piperinsäure augenscheinlich durch gleichzeitige Substitution und Oxydation gebildet. Um den Oxydationsproceß möglichst auszuschließen, ließen wir das Brom bei Abwesenheit von Wasser auf die Piperinsäure einwirken. Wir vertheilten eine abgewogene Menge Piperinsäure in Aether und setzten unter Umrühren so lange Brom in kleinen Mengen hinzu, bis vollständige Lösung erfolgte. Dazu waren auf 1 Mol. Piperinsäure genau 2 Mol. Brom erforderlich. Erwärmung fand dabei kaum statt. Die dunkel-weißgelbe Flüssigkeit hinterließ beim Verdunsten des Aethers eine gelbe schmierige Masse, die ein Gemenge von mehreren sauren und neutralen Körpern war. Wir haben uns lange Zeit abgemüht, daraus gut characterisirte Verbindungen abzuscheiden, und haben auch mehrmals krystallisirende Körper unter Händen gehabt, aber diese waren so unbeständig, daß sie beim Reinigen durch Umkrystallisiren sich zersetzten. Nur als wir den Rückstand von der ätherischen Lösung nach dem Auskneten mit Wasser in kaltem Alkohol lösten, von dem Ungelösten abfiltrirten, den Alkohol bei einer Temperatur von etwa 20° verdunsteten und den Rückstand mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Kalium behandelten, blieb eine Verbindung ungelöst, die nach wiederholtem Lösen in Alkohol in guten Krystallen erhalten wurde. Sie hatte die Zusammensetzung $C^{12}H^{10}Br^2O^4$ und war identisch mit einem Körper, den wir auf andere Weise in größerer Menge erhielten (siehe unten).

Da die Versuche, das directe Product der Einwirkung von Brom auf die Piperinsäure darzustellen, kein Resultat ergeben hatten, versuchten wir schließlich noch, die Substanz, welche uns bei der Destillation mit Sodalösung das Monobrompiperonal geliefert hatte, in reinem Zustande darzustellen. Nach einer Reihe vergeblicher Versuche gelangten wir end-

lich auf folgende Weise zum Ziele. 8 Grm. Piperinsäure werden in 150 CC. Wasser durch Schütteln in einem Stöpselcylinder vertheilt, dann auf einmal eine Lösung von 25 Grm. Brom (4 Mol. auf 1 Mol. Piperinsäure) in etwa 50 Grm. Aether zugesetzt und stark umgeschüttelt. Die Piperinsäure löst sich sofort und sinkt mit dem Aether als eine schwere rothgefärbte klare Lösung zu Boden. Jetzt fügt man, um rasch das überschüssige Brom und die Bromwasserstoffsäure zu entfernen, 350 CC. einer bei ungefähr 10^0 gesättigten Sodalösung hinzu und schüttelt wieder stark. Die Flüssigkeit entfärbt sich, der Aether geht nach oben, und nach wenig Augenblicken bilden sich in der wässerigen Lösung, besonders an der Grenze zwischen ihr und dem Aether, zahlreiche kleine, farblose, perlmutterglänzende Blättchen. Der sich an der Oberfläche der wässerigen Lösung ansammelnde Krystallbrei wird mit der ätherischen Lösung, in welcher ein weiter unten zu beschreibender Körper gelöst ist, möglichst rasch abgehoben, auf ein Filtrum gebracht, mit Aether ausgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Aus 8 Grm. Piperinsäure erhält man zwischen 6 und 7 Grm. dieses krystallinischen Körpers. Derselbe ist aber noch nicht rein, und um ihn umkrystallisiren zu können muß zunächst jede Spur von anhängendem kohlensaurem Natrium sorgfältig entfernt werden, weil dieses in der Wärme ihn zersetzt. Man zerreibt die oberflächlich getrocknete Masse deshalb mit etwas kaltem Wasser, filtrirt, wäscht mit Wasser, trocknet wieder bei gewöhnlicher Temperatur, löst in absolutem Alkohol und krystallisirt die nach längerem Stehen und freiwilligem Verdunsten erhaltenen Krystalle noch einige Male abwechselnd aus ziemlich verdünntem und aus absolutem Alkohol um.

Die so gereinigte Verbindung krystallisirt aus heißem Alkohol in völlig farblosen, sehr regelmäfsig ausgebildeten

sechsseitigen Tafeln, bei freiwilligem Verdunsten zuweilen in gut ausgebildeten Rhomboëdern, aus heissem Wasser in farblosen Blättchen. In kaltem Wasser ist sie wenig, in heissem Wasser ziemlich leicht, in heissem Alkohol fast in jedem Verhältnifs löslich, in Aether unlöslich. Bei 80° färben sich die Krystalle gelblich, bei 127° schmelzen sie, aber schon bei 128° zersetzen sie sich unter Aufsieden und hinterlassen eine braune, amorphe, theerige Masse. Von Kalilauge wird die Verbindung unter Zersetzung gelöst; Säuren scheiden aus dieser Lösung einen Körper mit ganz anderen Eigenschaften ab. Bei der Destillation mit einer verdünnten Sodalösung verwandelt sie sich in Monobrompiperonal. In der rückständigen Flüssigkeit ist viel Bromnatrium, aber weder Oxalsäure noch Essigsäure enthalten.

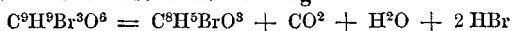
Die Analyse dieser Verbindung war mit manchen Schwierigkeiten verbunden, weil die anscheinend ganz trockene Substanz neben Schwefelsäure langsam an Gewicht abnahm und dann während des Wägens fortwährend wieder schwerer wurde. Ein Trocknen bei erhöhter Temperatur war wegen der Zersetzbarkeit der Substanz nicht thunlich. Die folgenden Analysen wurden mit Substanzen ausgeführt, welche so lange über Schwefelsäure gestanden hatten, bis nach ferneren 24 Stunden keine Gewichtsabnahme mehr bemerkbar war. Um die Gewichtszunahme während des Wägens zu verhindern, war das Platinschiffchen mit der Substanz in ein leichtes, mit Glasstöpsel dicht verschließbares Röhrchen gesetzt, welches beim Herausnehmen aus dem Exsiccator sofort geschlossen wurde.

- I. 0,3131 Grm. gaben 0,2722 C = 0,07424 C, und 0,0518 H²O = 0,00576 H.
- II. 0,3187 Grm. gaben 0,2779 C = 0,07579 C, und 0,0542 H²O = 0,00602 H.
- III. 0,3299 Grm. gaben 0,4122 AgBr = 0,1754 Br.
- IV. 0,4258 Grm. gaben 0,5268 AgBr = 0,22417 Br.

Nach den Resultaten dieser Analysen stehen C, H, Br und O in dem durch die Formel $C^8H^3BrO^2$ ausgedrückten Verhältniss. Das Moleculargewicht ist aber natürlich ein höheres, wahrscheinlich $C^9H^9Br^3O^6$ oder $C^{12}H^{12}Br^4O^8$. Bei dem hohen Moleculargewicht bewirken aber einige Wasserstoffatome mehr oder weniger nur eine geringe Differenz in der procentischen Zusammensetzung, und wie die folgende Zusammenstellung zeigt, stimmt die Formel $C^{12}H^{10}Br^4O^8$ am Besten mit den gefundenen Zahlen überein :

| Berechnet | | | Gefunden | | | | Berechnet | | |
|-----------------|-----|--------|----------|-------|-------|-------|-----------------|-----|---------|
| | | | I. | II. | III. | IV. | | | |
| C ¹² | 144 | 23,92 | 23,71 | 23,78 | — | — | C ⁹ | 108 | 23,84 |
| H ¹⁰ | 10 | 1,66 | 1,84 | 1,89 | — | — | H ⁹ | 9 | 1,98 |
| Br ⁴ | 320 | 53,15 | — | — | 53,17 | 52,65 | Br ³ | 240 | 52,98 |
| O ⁸ | 128 | 21,27 | — | — | — | — | O ⁸ | 96 | 21,20 |
| | 602 | 100,00 | | | | | | 453 | 100,00. |

Eine Formel mit C¹² ist indeß unwahrscheinlich, weil die Verbindung, die sich in einer Lösung von überschüssigem kohlensaurem Natrium in freiem Zustande abscheidet, jedenfalls keine Säure ist, und man nicht einsieht, was aus der Gruppe COHO der Piperinsäure geworden ist. Auch läßt sich die Umwandlung einer Verbindung $C^{12}H^{10}Br^4O^8$ in Monobrompiperonal $C^8H^5BrO^3$, die so sehr leicht erfolgt, nicht durch eine Gleichung ausdrücken, während bei Annahme der Formel $C^9H^9Br^3O^6$ diese Zersetzung nach der Gleichung



erfolgen kann.

Wie bereits erwähnt ist diese Bromverbindung aber nicht das einzige aus der Piperinsäure bei der oben beschriebenen Behandlung entstehende Product. Ein davon verschiedener Körper bleibt beim Abfiltriren und Waschen mit Aether in diesem gelöst und scheidet sich beim Verdunsten des Aethers in kleinen farblosen Krystallnadeln ab, während ein braunes schmieriges Harz gelöst bleibt. Von der krystallinischen Verbindung wurde ungefähr $\frac{1}{4}$ vom Gewicht der angewandten

Piperinsäure erhalten. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol wurde sie gereinigt. Sie krystallisirt in völlig farblosen, kurzen dicken Prismen, ist unlöslich in Wasser, löslich in Aether, wenngleich nicht sehr leicht, wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter (in ungefähr 60 Th.) in siedendem Alkohol. Ueber 80° färbt sie sich gelb; sie schmilzt bei 135 bis 136°,5 und bleibt dann beim Abkühlen auf gewöhnliche Temperatur durchsichtig und harzartig.

Zur Analyse wurden die Krystalle so lange auf 75 bis 80° erwärmt, bis das Gewicht constant blieb.

- I. 0,2483 Grm. gaben 0,3474 CO² = 0,09475 C, und 0,0468 H²O = 0,0052 H.
 II. 0,1958 Grm. gaben 0,2752 CO² = 0,07505 C, und 0,0368 H²O = 0,00409 H.
 III. 0,3106 Grm. gaben 0,4355 CO² = 0,11877 C, und 0,0605 H²O = 0,00672 H.
 IV. 0,2034 Grm. gaben 0,198 AgBr = 0,08426 Br.
 V. 0,2597 Grm. gaben 0,2539 AgBr = 0,10804 Br.
 VI. 0,4106 Grm. gaben 0,3967 AgBr = 0,16881 Br.

Trotzdem, daſs die Resultate dieser sechs Analysen, die mit Substanzen von verschiedenen Darstellungen ausgeführt wurden, fast vollständig unter sich übereinstimmen, läſst sich aus ihnen keine wahrscheinliche Formel berechnen. Am Besten passen sich den gefundenen Zahlen die beiden Formeln C¹²H⁸Br²O⁴ und C¹²H¹⁰Br²O⁴ an.

| Berechnet | | | Gefunden | | | | | | Berechnet | | |
|-----------------|-----|-------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------------|-----|---------|
| | | | I. | II. | III. | IV. | V. | VI. | | | |
| C ¹² | 144 | 38,30 | 38,16 | 38,33 | 38,24 | — | — | — | C ¹² | 144 | 38,10 |
| H ⁸ | 8 | 2,13 | 2,09 | 2,09 | 2,16 | — | — | — | H ¹⁰ | 10 | 2,64 *) |
| Br ² | 160 | 42,55 | — | — | — | 41,43 | 41,60 | 41,11 | Br ² | 160 | 42,33 |
| O ⁴ | 64 | 17,02 | — | — | — | — | — | — | O ⁴ | 64 | 16,93 |
| 376 100,00 | | | | | | | | | 378. | | |

*) Daſs der Wasserstoff constant zu niedrig gefunden ist, darauf können wir kein großes Gewicht legen, weil der vordere, das metallische Kupfer enthaltende Theil der Verbrennungsröhre nur sehr schwach erwärmt wurde.

Nach der ersteren Formel wäre die Verbindung Dibrom-piperinsäure, nach der zweiten ein der Hydropiperinsäure entsprechendes Additionsproduct. Beide Annahmen sind gleich unwahrscheinlich, weil die Verbindung keine Säure ist. Concentrirte Kalilauge läßt sie in der Kälte ganz unverändert. Erwärmt man damit aber nur ganz gelinde, so tritt eine sehr merkwürdige Reaction ein. Die Flüssigkeit färbt sich roth, scheidet ein rothes Oel ab und entwickelt den charakteristischen Geruch des Piperonals. Fügt man jetzt etwas Wasser hinzu und destillirt, so geht das abgeschiedene Oel leicht und ganz farblos mit den Wasserdämpfen über und erstarrt augenblicklich in der Vorlage. Es ist chemisch-reines Piperonal. In der rückständigen alkalischen Flüssigkeit ist neben Bromkalium ein braunes Harz enthalten, welches durch Säuren gefällt wird.

Beim Kochen mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium erleidet die Bromverbindung dieselbe Zersetzung. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigt sich reines Piperonal, und aus der rückständigen Flüssigkeit, die weniger dunkel gefärbt ist, als bei Anwendung von freiem Alkali, fällt Salzsäure eine braune amorphe Substanz.

Wir betrachten das Studium dieser merkwürdigen Bromverbindungen noch nicht als abgeschlossen und werden später darauf zurückkommen.

V. *Verhalten der Hydropiperinsäure gegen Oxydationsmittel und gegen Brom.*

Die Hydropiperinsäure wurde auf die von Foster angegebene Weise dargestellt. Die Angaben dieses Chemikers haben wir fast sämmtlich bestätigt gefunden; nur den Schmelzpunkt der mehrmals aus Wasser umkrystallisirten Säure fanden wir ein wenig höher, nämlich bei 70°,5 bis 71°,5. Foster

giebt 63 bis 64° an. Etwas über 200° zersetzt sie sich unter starkem Aufschäumen.

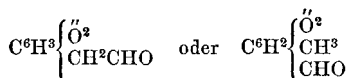
Die Hydropiperinsäure verhält sich gegen Reagentien ganz ähnlich der Piperinsäure. Von chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure wird sie fast mit derselben Leichtigkeit vollständig verbrannt. Aufser Kohlensäure liefs sich nur etwas Essigsäure als Oxydationsproduct nachweisen.

Beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure entstand neben sehr viel Oxalsäure die von Foster beobachtete halbflüssige Nitrosäure.

Uebermangansaures Kalium oxydirt die Hydropiperinsäure zu Piperonal. Die Reaction verläuft aber weniger glatt, als bei der Piperinsäure und es treten Nebenproducte auf. 4 Grm. Hydropiperinsäure wurden mit kohlsaurem Natrium genau neutralisirt und mit einer Lösung von 2 Grm. übermangansauerm Kalium versetzt. Es erfolgte rasch Reduction des letzteren Salzes und bei der Destillation ging mit den Wasserdämpfen viel Piperonal, jedoch in nicht so vollständig reinem Zustande wie bei Anwendung von Piperinsäure, über. Das direct erhaltene Product schmolz zwischen 34 und 40°. Aus dem vom Manganoxyd abfiltrirten Destillationsrückstand schied Salzsäure einen schwarzen, harzig-klebrigen Niederschlag ab.

Auch gegen Brom verhält sich die Hydropiperinsäure fast genau so, wie die Piperinsäure. Als bei Gegenwart von Wasser 1 Mol. Hydropiperinsäure (20 Grm.) mit 2 Mol. Brom (32 Grm.) zusammengerieben wurde, enthielt die gebildete teigig-bröckliche Masse noch ziemlich viel unveränderte Hydropiperinsäure, und daneben eine nicht saure, aus Alkohol krystallisirende, aber sehr schwer zu reinigende Verbindung.

Die beschriebenen Versuche genügen noch nicht, um sich ein Bild von der Constitution der Piperinsäure zu entwerfen. Sie zeigen aber sehr klar, daß das Band, mit welchem die einzelnen Atome zu dem Piperinsäuremolecul verbunden sind, ein sehr loses ist. Sehr merkwürdig ist die Bildung von Piperonal und Körpern, die zu demselben in einfacher Beziehung stehen, bei der Einwirkung der verschiedenartigsten Reagentien. Auch über die Art der Bindung der beiden Sauerstoffatome, welche die Piperinsäure und die Piperonylsäure außerhalb der Gruppe COHO und das Piperonal außerhalb der Gruppe CHO enthalten, geben unsere Versuche noch keinen sicheren Aufschluß. Wir vermuthen, daß sie in ähnlicher Weise wie im Chinon gebunden sind, daß dem Piperonal eine der beiden Formeln



zukommt, und daß die Hydropiperinsäure in derselben Beziehung zur Piperinsäure steht, wie das Hydrochinon zum Chinon. Wir haben uns durch einen vorläufigen Versuch überzeugt, daß eine wässrige Lösung von schwefliger Säure bei 100° auf das Piperonal einwirkt. Das Studium der Reductionsproducte des Piperonals, mit welchem wir jetzt beschäftigt sind, wird sehr wahrscheinlich Licht auf die Constitution aller dieser Körper werfen.

Göttingen, April 1869.
