



Wir wollen übrigens im Augenblick nicht näher auf diese Formeln, die noch der Bestätigung bedürfen, eingehen, da unsere Arbeiten über das Cumarin noch nicht abgeschlossen sind und wir also Gelegenheit haben werden, darauf zurückzukommen.

## 12) Ueber die Hydropiperinsäure und Piperhydronsäure; von Dr. *Eugen Buri*.

Als ich mir für eine Untersuchung größere Quantitäten Hydropiperinsäure darstellen wollte, zeigte sich, daß ganz unerwarteter Weise die erhaltene Säure nicht einheitlich war. Ich hatte nach den Angaben Foster's piperinsaures Kalium in wässeriger Lösung auf dem Wasserbade mit Natrium-amalgam behandelt und während der Einwirkung von Zeit zu Zeit etwas Salzsäure zugesetzt. Als dann nachher die freigemachte Säure behufs ihrer Reinigung in Alkohol gelöst und die Lösung mit so viel Wasser, daß noch keine bleibende Trübung eintrat, versetzt wurde, schied sich über Nacht eine nicht sehr reichliche Krystallisation aus, die nicht wie Hydropiperinsäure aussah und einen viel höheren Schmelzpunkt (120 bis 126°) hatte. Die Krystalle wurden nochmals aus Alkohol umkrystallisirt, worauf sie bei 130 bis 131° schmolzen und dieser Schmelzpunkt änderte sich bei weiterem Umkrystallisiren nicht. Die Analyse ergab, daß dieser Körper die gleiche Zusammensetzung wie die Hydropiperinsäure hat.

0,1951 g gaben 0,4677 CO<sub>2</sub> und 0,0962 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	Gefunden
C	65,45	65,46
H	5,45	5,45.

Ich bezeichne deshalb die neue Verbindung als *β-Hydropiperinsäure* und die länger bekannte isomere Säure als *α-*.

Aus der alkoholischen Flüssigkeit, aus welcher die  $\beta$ -Säure auskrystallisirt war, wurde die  $\alpha$ -Säure gewonnen, welche in viel gröfserer Menge als die  $\beta$ -Säure entstanden war. Diese schmolz nach wiederholtem Umkrystallisiren bei  $78^{\circ}$  und hatte im Uebrigen alle von Foster und von Fittig und Mielck angegebenen Eigenschaften. Des Vergleichs wegen wurde auch sie analysirt.

	Berechnet für $C_{11}H_{12}O_4$	Gefunden
C	65,45	65,18
H	5,45	5,36.

Die  $\beta$ -Hydropiperinsäure krystallisirt aus starkem Alkohol in farblosen kurzen dünnen Nadeln, aus verdünntem Alkohol in längeren Nadeln, welche sich zu tafelfartigen Aggregaten an einander lagern. Sie ist in allen Lösungsmitteln (Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroin) schwerer löslich als die  $\alpha$ -Säure, aber die Differenz in der Löslichkeit ist nicht so groß, daßs sich die beiden isomeren Säuren mit Lösungsmitteln bequem und vollständig von einander trennen lassen. Ihr Schmelzpunkt wurde constant bei  $130$  bis  $131^{\circ}$  gefunden.

Ihr *Calciumsalz* ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leichter in heißem und krystallisirt aus der heißen Lösung beim Erkalten in sehr feinen, büschelförmig gruppirten farblosen Nadeln.

Das Calciumsalz der  $\alpha$ -Hydropiperinsäure, welches ich des Vergleichs wegen darstellte, hat sehr ähnliche Eigenschaften, so daßs zu einer etwaigen Trennung der beiden isomeren Säuren diese Salze ganz unbrauchbar sind.

Besser eignen sich dazu die *Ammoniumsalze*. Das Salz der  $\beta$ -Säure krystallisirt aus der warmen Lösung der Säure in verdünntem überschüssigen Ammoniak in sehr dünnen Nadeln. Es ist beträchtlich leichter löslich als das Salz

der  $\alpha$ -Säure, welches in sehr feinen Nadeln oder Flittern krystallisirt.

Es ist auffallend, dafs weder Foster noch Fittig und Mielck die Bildung von zwei isomeren Säuren beobachtet haben, noch auffallender aber war es, dafs die von den letztgenannten Chemikern benutzte Hydropiperinsäure, von der Prof. Fittig noch ein Präparat besafs, ganz frei von der  $\beta$ -Säure war und sich als vollständig reine  $\alpha$ -Säure erwies. Diese Säure war aber nur durch Umkrystallisiren gereinigt worden und man mufste daher glauben, dafs die Bildung der  $\beta$ -Säure nicht immer stattfindet, sondern von gewissen Bedingungen abhängig ist.

Ich vermuthete anfänglich, dafs das zu meinen Versuchen benutzte Piperin und die daraus dargestellte Piperinsäure nicht einheitlich seien und habe deshalb das piperinsaure Kalium durch fractionirte Krystallisation in sechs nach einander abgeschiedene Theile zerlegt. Die Säure aus der ersten und die aus der letzten Krystallisation wurden genau verglichen und erwiesen sich als vollkommen gleich, aber merkwürdiger Weise erhielt ich, als ich diese beiden Säureportionen getrennt mit Natriumamalgam in Hydropiperinsäure verwandelte, aus beiden nur die  $\alpha$ -Säure ohne Beimengung von  $\beta$ -Säure. Der einzige Unterschied dieses Versuches von dem früheren bestand darin, dafs ohne besondere Absicht sehr häufig mit Salzsäure die alkalische Reaction abgestumpft und auch zeitweise wohl einmal ein Theil der organischen Säuren dadurch frei gemacht war.

Es führte mich das zu der Vermuthung, dafs die Bildung der  $\beta$ -Säure nur dann stattfinde, wenn die Flüssigkeit während der Einwirkung des Wasserstoffs stark alkalisch ist. Um diese Vermuthung experimentell zu prüfen, wurde eine der mittleren Portionen von der fractionirten Krystallisation des piperinsauren Kaliums in zwei gleiche Theile getheilt, beide mit

Natriumamalgam auf dem Wasserbade behandelt und dabei alle übrigen Verhältnisse, wie Quantität des Wassers, Menge des zugesetzten Amalgams, Temperatur u. s. w. möglichst gleich gehalten, bei dem einen Theile (a) aber wurde das entstandene freie Alkali nicht abgestumpft, während bei dem anderen (b) beständig Salzsäure hinzugesetzt wurde, so daß die Flüssigkeit allerdings immer alkalisch blieb, aber nie stark alkalisch wurde. Nachher wurden aus beiden Flüssigkeiten die Säuren in gleicher Weise frei gemacht und in gleicher Weise mit einer kleinen Menge von verdünntem Alkohol (2 Vol. Alkohol, 1 Vol. Wasser) bei gewöhnlicher Temperatur gewaschen und das Ungelöste abfiltrirt. Das aus a) erhaltene Product schmolz bei 112 bis 122°, bestand also wesentlich aus  $\beta$ -Säure, das aus b) dagegen schmolz bei 76 bis 77° und war reine  $\alpha$ -Säure.

Die  $\beta$ -Hydropiperinsäure entsteht also nur, wenn die Flüssigkeit stark alkalisch ist und es bildet sich ausschließlich  $\alpha$ -Säure, wenn das freie Alkali in dem Mafse, wie es sich bildet, durch Salzsäure abgestumpft wird. In beiden Fällen aber tritt als Nebenproduct ein amorpher brauner Körper auf, der sich in um so größerer Menge bildet, je höher die Temperatur bei der Einwirkung ist. Dieser erschwert das Umkrystallisiren aus Alkohol sehr. Als ein vorzügliches Reinigungsmittel, besonders für die  $\alpha$ -Säure, erwies sich das Ligroin (Siedepunkt 100 bis 150°) welches bei Wasserbadwärme die Säure reichlich löst, aber die Verunreinigung fast ganz zurückläßt. Beim Erkalten scheidet sich die gelöste Säure fast vollständig wieder ab und kann jetzt auch bequem aus Weingeist umkrystallisirt werden.

Die  $\alpha$ -Säure bildet größere und besser ausgebildete Krystalle, als die  $\beta$ -Säure, sie hat große Neigung übersättigte weingeistige Lösungen zu bilden. In ganz reinem Zustande schmilzt sie bei 78°.

*Umwandlung der  $\alpha$ - in die  $\beta$ -Hydropiperinsäure.* — Es war anzunehmen, daß bei der Bildung der  $\beta$ -Säure nur das vorhandene Alkali von Einfluß sei und es schien nach den vorstehenden Versuchen möglich, daß das eigentliche Product der Einwirkung die  $\alpha$ -Säure sei, von der aber ein Theil durch das Erwärmen in stark alkalischer Lösung in die  $\beta$ -Säure übergegangen sei. Der Versuch hat diese Annahme als richtig erwiesen.

2 g ganz reine, bei 78° schmelzende  $\alpha$ -Säure wurden in 60 g achtprocentiger Natronlauge gelöst, 20 Stunden im Wasserbade erwärmt, darauf mit Salzsäure versetzt und die abgeschiedene, durch amorphe Substanzen verunreinigte Säure aus Ligroin umkrystallisirt. Die beim Erkalten sich auscheidenden Krystalle schmolzen bei 120 bis 124° und nach zweimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 130°. Sie besaßen alle Eigenschaften der  $\beta$ -Säure. Ich habe mir in der Folge immer die  $\beta$ -Säure in dieser Weise aus der  $\alpha$ -Säure dargestellt, aber die Quantität der Natronlauge und die Erhitzungszeit vermindert. Als zweckmäfsig erwies es sich, 1 Th.  $\alpha$ -Säure mit 10 Th. Natronlauge (bereitet aus 1 Th. käuflichem Aetznatron und 9 Th. Wasser) 8 bis 10 Stunden im Wasserbade zu erhitzen, dann mit Salzsäure auszufällen und den Niederschlag aus Weingeist umzukrystallisiren. Es krystallisirt dann annähernd reine  $\beta$ -Säure aus. Die Mutterlauge, welche aufser den harzigen Nebenproducten noch unveränderte  $\alpha$ -Säure enthält, wird zur Trockne gebracht und der Rückstand in gleicher Weise wieder mit Natronlauge behandelt.

Durch Erhitzen für sich und durch längeres Kochen mit Wasser am Rückflusskühler gelang es nicht, die  $\alpha$ -Säure in die  $\beta$ -Säure zu verwandeln.

*Einwirkung von Brom auf die  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Hydropiperinsäure.*

Fittig und Mielck \*) haben gezeigt, daß die  $\alpha$ -Hydropiperinsäure bei 0° direct ein Mol. Brom aufnimmt, ohne wesentliche Bildung von Bromwasserstoff. Das entstandene Dibromid haben sie *Dibrompiperhydronsäure* genannt. Da ein Vorversuch mit der  $\beta$ -Säure mir ein abweichendes Verhalten ergeben hatte, so wurden zwei Parallelversuche mit  $\alpha$ - und mit  $\beta$ -Säure unter ganz gleichen Umständen ausgeführt. Jede der beiden Säuren wurde zerrieben und in einem Kolben in dem acht- bis zehnfachen Gewichte Schwefelkohlenstoff suspendirt. In den Hals des Kolbens wurde ein doppelt durchbohrter Kork eingesetzt, dessen eine Bohrung einen Tropftrichter aufnahm, während die andere durch ein Chlorcalciumrohr mit der äußern Luft communicirte. Der Kolben wurde in Eiswasser gestellt und nun das mit Schwefelkohlenstoff verdünnte Brom in der Menge von ein Molecul auf ein Molecul Säure unter beständigem Umschwenken so langsam zugetropft, daß die Operation einige Stunden in Anspruch nahm. Von der  $\alpha$ -Säure wurden 20 g, von der  $\beta$ -Säure 12 g in Arbeit genommen.

Schon während des Versuches zeigte sich ein Unterschied in dem Verhalten der beiden Säuren. Bei der  $\alpha$ -Säure entwich während der Operation fast kein Bromwasserstoff aus dem Chlorcalciumrohre und erst beim Oeffnen des Kolbens und beim Filtriren zeigte sich, daß immerhin etwas davon gebildet worden war. Das Reactionsproduct bildete mit dem Schwefelkohlenstoff eine dickliche, schwer filtrirende Mischung. Bei der  $\beta$ -Säure dagegen begann, nachdem etwa der fünfte Theil des Broms zugesetzt worden war, ein Strom von Bromwasserstoff aus dem Chlorcalciumrohr zu entweichen, der nun bis zum Ende der Operation gleichmäÙig andauerte. Das

---

\*) Diese Annalen **172**, 158.

Reactionsproduct lag als schweres sandiges Pulver am Boden des Kolbens. Beide Producte wurden unter Absaugen filtrirt, mit Schwefelkohlenstoff gewaschen, an der Luft getrocknet und dann aus heifsem Benzol zwei- bis dreimal umkrystallisirt.

Das Product aus der  $\alpha$ -Säure wurde als ein schmutzig-weißes Krystallpulver erhalten, welches von 137 bis 140° schmilzt. Wenige Grade höher schwärzt sich die Verbindung unter Gasentwicklung. Es ist also identisch mit der von Fittig und Mielck erhaltenen Dibrompiperhydronsäure.

Eine Brombestimmung der bei 80 bis 90° getrockneten Verbindung bestätigte dieses.

0,2154 g gaben 0,2155 AgBr.

	Berechnet für $C_{12}H_{12}Br_2O_4$	Gefunden
Br	42,11	42,57.

Das Product aus der  $\beta$ -Säure gab bei der Analyse folgende Zahlen ;

0,2681 g gaben 0,1695 AgBr.

0,2731 g     „     0,4861 CO<sub>2</sub> und 0,0954 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für $C_{12}H_{11}BrO_4$	Gefunden
C	48,16	48,54
H	3,68	3,88
Br	26,76	26,90.

Die  $\beta$ -Hydropiperinsäure hat also auffallenderweise kein Additionsproduct, sondern ein Substitutionsproduct gebildet.

Die *Monobrom- $\beta$ -Hydropiperinsäure* krystallisirt aus heifsem Benzol in weißen, gestreiften Blättchen. Sie schmilzt bei 170 bis 171° ohne Zersetzung; die Schmelzpunktsbestimmung kann mit der nämlichen Probe beliebig oft mit gleichbleibendem Resultate wiederholt werden. Sie ist demnach viel beständiger, als die Dibrompiperhydronsäure, welche bei 170° sofort unter Aufschäumen verkohlt. In kohlensaurem Natrium löst sie sich leicht auf.

*Piperhydronsäure*,  $C_{12}H_{14}O_4$ .

Die gesättigte Säure  $C_{12}H_{14}O_4$ , welche dem Tetrabromid der Piperinsäure\*) und dem Dibromid der  $\alpha$ -Hydropiperinsäure entspricht, ist bisher nicht bekannt gewesen. Ich habe dieselbe durch Vermittlung der  $\beta$ -Hydropiperinsäure erhalten. Fittig hat für sie\*\*), behufs der Nomenklatur verschiedener Bromderivate der Piperinsäure, bereits früher den Namen *Piperhydronsäure* vorgeschlagen.

Die Piperhydronsäure entsteht sowohl direct aus der  $\beta$ -Hydropiperinsäure, als auch aus ihrem Monobromsubstitutionsproducte beim Behandeln mit Natriumamalgam in der Wärme. Die Reaction geht aber viel schwieriger von statten als die Ueberführung der Piperinsäure in die  $\alpha$ -Hydropiperinsäure und erfordert einen viel größeren Ueberschuss von Natriumamalgam, erfolgt aber doch zuletzt vollständig, abgesehen von der Bildung einer gewissen Menge amorpher Substanz. Bei der Darstellung aus  $\beta$ -Hydropiperinsäure muß man fleißig mit Salzsäure neutralisiren, was bei Anwendung der Monobrom- $\beta$ -Hydropiperinsäure nicht unbedingt nöthig ist. Die Reaction scheint bei der letzteren Verbindung glatter zu verlaufen, erfolgt aber immerhin so schwer, daß die Zersetzung durch Natriumamalgam zur Brombestimmung nicht geeignet ist. — Die  $\alpha$ -Hydropiperinsäure bleibt bei gleicher Behandlung unverändert.

Die *Piperhydronsäure* krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen dünnen farblosen Tafeln. Sie schmilzt bei  $96^\circ$  und löst sich in den gleichen Lösungsmitteln wie die beiden Hydropiperinsäuren.

Die bei 75 bis  $80^\circ$  getrocknete Säure gab bei der Verbrennung folgende Zahlen :

- |     |          |       |               |     |                 |
|-----|----------|-------|---------------|-----|-----------------|
| I.  | 0,2139 g | gaben | 0,5094 $CO_2$ | und | 0,1343 $H_2O$ . |
| II. | 0,2590 g | "     | 0,6151 "      | "   | 0,1490 "        |

\*) Diese Annalen **117**, 137.

\*\*) Dasselbst **117**, 154.



	Berechnet für $C_{12}H_{14}O_4$	Gefunden	
		I.	II.
C	64,87	64,95	64,77
H	6,31	6,46	6,39.

*Piperhydronsaures Calcium*,  $(C_{12}H_{13}O_4)_2Ca + H_2O$ , wurde erhalten durch Kochen der Säure mit kohlensaurem Calcium und Wasser. Es krystallisirt aus heissem Wasser in weissen, sehr kleinen, schlecht ausgebildeten Kryställchen, welche bei 100° ein Molecul Wasser enthalten und sich schon bei 130° zersetzen. Es ist sehr schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser. Beim Erwärmen mit Wasser löst es sich zum Theil, während ein anderer Theil schmilzt und nun der Auflösung längere Zeit widersteht.

0,3092 g lufttrockenes Salz verloren bei 100° 0,0118 Wasser und gaben 0,0833  $SO_4Ca$ .

	Berechnet für $(C_{12}H_{13}O_4)_2Ca + H_2O$	Gefunden
Ca	8,00	7,92
$H_2O$	3,60	3,82.

Aeusere Umstände zwangen mich, auf ein genaueres Studium der Piperhydronsäure zu verzichten \*).

### 13) Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf die Zimmtsäure in der Wärme; von Ernst Erdmann.

Die vorliegende Untersuchung wurde ursprünglich in einer ganz anderen Absicht unternommen, als die Resultate, zu denen sie geführt hat, vermuthen lassen.

Es war nämlich der Zweck der ersten Versuche, die Einwirkung von Ameisensäure im status nascendi auf un-

\*) Herr Weinstein ist mit der Fortsetzung der Arbeit des Herrn Dr. Buri beschäftigt. Wie ich hoffe, wird dadurch etwas mehr Licht auf das merkwürdige Isomerieverhältniß zwischen den beiden Hydropiperinsäuren geworfen werden. Jetzt schon Hypothesen über deren Constitution auszusprechen, würde sehr leicht, aber wie ich glaube, vollkommen werthlos sein. F.