Mielck. Siparinsäure.

1869.

Chemia
1300

Sächsische Landesbibliothek – Staats- und Universitätsbibliothek Dresden
http://digital.slub-dresden.de/ppn335115675/1
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

DIE
NATUR-
WISSENSCHAFTLICHE
GESELLSCHAFT
ISIS
ZU DRESDEN
SCHENKTE DIESES
BUCH SAMT ALLEN
IHREN BÜCHERN
DER
SÄCHSISCHEN
LANDESBIBLIOTHEK
AM 1. JANUAR
1921

Sächsische Landesbibliothek –
Staats- und Universitätsbibliothek Dresden
http://digital.slub-dresden.de/ppn335115675/2
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Ed
22.

BEITRÄGE ZUR KENNTNIS

DER

PIPERINSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

AN DER

UNIVERSITÄT GÖTTINGEN

VON

WILHELM HILDEMAR MIELCK

AUS HAMBURG.

Landesbibliothek Dresden.

GOTTINGEN,

DRUCK DER UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON E. A. HUTH.

1869.

Sächsische Landesbibliothek – Staats- und Universitätsbibliothek Dresden
http://digital.slub-dresden.de/ppn335115675/3
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

SÄCHSISCHE LANDESBIBLIOTHEK
DRESDEN

1925 IV 0514

Sächsische Landesbibliothek –
Staats- und Universitätsbibliothek Dresden
http://digital.slub-dresden.de/ppn335115675/4
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Die organische Chemie hat bei ihrer Gründung als Wißenschaft eine Sammlung von Verbindungen übermacht bekommen, welche der Experimentirfleiß mehrerer Jahrzehnte ohne Ordnung zusammengeschleppt hatte.

Ueberrascht von dem Auftreten krystallisirter Verbindungen, welche den nicht lange vorher im unorganischen Reiche entdeckten ähnlich waren, geleitet von dem Wunsche, alles, was im Thier- oder Pflanzenleben an sogenannten wirkenden Prinzipien vorhanden war, krystallisirt vor sich zu sehen und unbekümmert um den Zusammenhang der einzelnen Resultate hatten lange Zeit hindurch viele Chemiker nur immer neue Stoffe darzustellen gesucht, so daß organische Chemie manche Zeit nur bedeutete: aus fremden, weit hergeholten Rinden, Samen und Blättern etwas Krystallinisches oder Flüchtiges darzustellen.

Erst allmählich ward man darauf geführt, in einem seiner Absicht bewusten Studium der einfachsten Kohlenstoffverbindungen die Gesetze zu suchen, nach denen der Stoff in seinen kleinsten Teilen sich binde und löse.

Mit dem so erlangten Wißen hat jetzt die organische Chemie die Erbschaft angetreten und sucht Ordnung in die wirre Fülle zu bringen.

Indem sie in einem beharrlichen Studium die Stoffe auf ihre Constitution prüft, gelingt es, ihnen eine bestimmte Stelle in der systematischen Anordnung anzuweisen. Bei diesem Studium werden Resultate erhalten, welche teils den auf anderem Wege gefundenen zur Bestätigung dienen, teils auch neue Arten von Atomverkettung kennen lehren,

Sächsische Landesbibliothek – Staats- und Universitätsbibliothek Dresden
http://digital.slub-dresden.de/ppn335115675/5
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

denn die Mannichfaltigkeit wirkender Kräfte, denen der Stoff im Lebens- und Verwesungsprocesse ausgesetzt ist, kann auch die möglichst ausgebildete Experimentirkunst mit allen möglichen synthetischen Versuchen nicht herstellen.

Einer der vom ersten Anbeginn her bekannten Stoffe, an dem zu verschiedenen Zeiten die Chemiker sich versuchten, dessen chemisches Wesen aber trotz der vielen Untersuchungen unbekannt geblieben, ist das Piperin.

Dasselbe ward im Jahre 1819 als Bestandteil des Pfeffers entdeckt von dem berühmten Physiker, Chemiker und Apotheker Oersted. Die basischen Eigenschaften, welche er an dem Piperin zu bemerken meinte, und Erscheinungen während der Darstellung führten ihn zu dem Schluße, daß die Harze der Pflanzentheile fettartige Verbindungen von Alkaloiden mit Oelen seien.

Nach Oersted stellte Pelletier das Piperin dar und gab die nähern Eigenschaften an. Zuerst, 1821, läugnete er einen Stickstoffgehalt, später aber fand er Stickstoff und stellte in einer Arbeit vom Jahre 1830 als Formel auf $C^{20}H^{24}NO^4$, sprach aber zugleich dem Piperin die Eigenschaft einer Salzbase ab. Kurz darauf veröffentlichte Liebig eine Analyse, die ihn für die Formel $C^{40}H^{44}N^2O^8$ sich entscheiden ließ.

Merck 1830, Duflos 1831 und Wackenroder 1837 arbeiteten über Piperin und veröffentlichten einige Reaktionen, gaben aber nichts Neues über die Zusammensetzung. Sie betrachteten das Piperin als neutral.

Eine neue Analyse ward im Jahre 1838 von Regnault gemacht; aus seiner Analyse entwickelte er die noch gültige Formel $C^{34}H^{38}N^2O^6$.

Im Jahre 1841 ward von Will und Varrentrapp, welche bei Gelegenheit ihrer Arbeit über die Stickstoffbestimmung auch das Piperin einer Untersuchung unterwarfen, der Stickstoffgehalt bestimmt und die Regnault'sche Analyse

Sächsische Landesbibliothek – Staats- und Universitätsbibliothek Dresden http://digital.slub-dresden.de/ppn335115675/6 gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

bestätigt. Sie fanden, daß trocknes Salzsäure-Gas in einem bestimmten Verhältnisse von Piperin aufgenommen würde, und berechneten nach dieser Aufnahme das Aequivalent des Piperins, welches für die Liebig'sche Formel nicht, wohl aber für die Regnault'sche passte. Die Darstellung eines reinen Platindoppelsalzes gelang ihnen nicht, weil das Salz gegen Wasser ähnlich unbeständig war wie das salzsaure Piperin.

1843 ward wiederum durch eine Analyse von Gerhardt die Regnault'sche Formel $C^{68}H^{76}N^{2}O^{6}$ bestätigt.

Ebenso Laurent im Jahre 1847.

Werthheim und Rochleder waren im Jahre 1849 die ersten, welche die Zersetzungsprodukte des Piperins zu studiren suchten. Durch Erhitzen mit Natronkalk auf 160° erhielten sie Pikolin, welches aber kaum noch Beziehungen zum Piperin erkennen läßt; die Analyse eines aus dem alkalischen Rückstande gewonnenen Harzes diente ihnen dazu, eine Hypothese über die Constitution des Piperins aufzustellen, welche sich nachher nicht bestätigt hat. Ein Platindoppelsalz, welches sie hergestellt hatten, ließ sie als Formel annehmen $C^{70}H^{37}N^{2}O^{10} + 2HO$.

In einem Referate über die Werthheim-Rochleder'sche Arbeit machte Gerhardt schon aufmerksam auf die Mislichkeit jener Hypothese. Er glaubte nun als Formel aufstellen zu müßen: $C^{35}H^{36}N^{2}O^{5}$ + aq.

Auf eigentümliche Weise kam im Jahre 1850 Andersson dazu, eine neue Base als Zersetzungsprodukt des Piperins zu erhalten.

Diese Base, eines der beiden nächsten Zersetzungsprodukte des Piperins, ward unabhängig von Andersson auch von Cahours kurz darauf entdeckt, näher untersucht und ihr der Name Piperidin gegeben. Cahours erhielt das Piperidin auf dieselbe Weise, die Werthheim und Rochleder das Pikolin geliefert hatte.

Mit Hülfe einer genauen Untersuchung stellte er die

Sächsische Landesbibliothek – Staats- und Universitätsbibliothek Dresden http://digital.slub-dresden.de/ppn335115675/7 gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Formel für Piperidin fest und bewies, daß in der Base noch ein vertretbares Wasserstoffatom vorhanden sei.

Die Spaltung des Piperins durch eine glatte Reaktion, durch Wasseraufnahme nämlich, in Piperidin und in eine neue Säure aufgefunden zu haben, ist das Verdienst von Babo und Preller. Sie entdeckten im Jahre 1856 die Piperinsäure und beschrieben sie ausführlich.

Die Formel aber, welche sie für die Piperinsäure gegeben hatten, ward von Strecker 1858 verbeßert und von ihm die jetzt gültige aufgestellt. Er zeigte, daß die Formel, welche sich für Piperin ergebe, wenn man seine Formel für Piperinsäure mit der des Piperidins vereinige, $\div H^2O^2$, nämlich $C^{34}H^{19}NO^6$, zu den Regnault'schen Analysen passe.

Strecker war 1861 der erste, welcher ein Zersetzungsprodukt der Pepirinsäure auffand, die Protokatechusäure.

1862 versuchte Hesse (Annalen Bd. 122 p. 223) aus der Piperinsäure ein Chinon darzustellen. Daß ihm dieß nicht gelang, war ihm ein Beweis, daß Protokatechusäure und Karbohydrochinonsäure nicht identische Säuren seien.

Dieser Beweis ist inzwischen hinfällig geworden.

Als letzter in dieser Reihe zu erwähnen ist Foster, welcher noch im Jahre 1862, die Hydropiperinsäure, ein Anlagerungsprodukt von Wasserstoff an die Piperinsäure darstellte. —

Während das Piperidin durch die gediegene Untersuchung Cahours recht genau bekannt war, wenn auch die Art des Kohlenwasserstoffs noch durchaus nicht festgestellt ist, war die genauere Zusammensetzung der Piperinsäure ganz unbekannt. Mancherlei Versuche waren wohl angestellt worden, aber keiner richtig zu Ende gebracht.

Die Piperinsäure war nirgends im Systeme unterzubringen, höchstens daß die Bildung der zur aromatischen Gruppe gehörenden Protokatechusäure einen schwachen Grund gab, einen aromatischen Kern in ihr anzunehmen.

Sächsische Landesbibliothek – Staats- und Universitätsbibliothek Dresden
http://digital.slub-dresden.de/ppn335115675/8
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Herr Professor Fittig schlug mir vor, den Versuch zu machen, etwas Licht über die Piperinsäure zu verbreiten. Die Ergebnisse meiner Arbeiten lege ich in folgenden Zeilen vor.

Ich freue mich, daß ich nach alter Sitte auch an dieser Stelle meinem verehrten Lehrer meinen Dank bekennen darf für das freundliche Entgegenkommen, mit welchem er mich in die Wißenschaft der modernen Chemie einführte, und für den stets bereiten Rat, mit welchem er mich bei der nachfolgenden Arbeit unterstützte.

Sächsische Landesbibliothek – Staats- und Universitätsbibliothek Dresden http://digital.slub-dresden.de/ppn335115675/9 gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

I.

Darstellung und Eigenschaften der Piperinsäure.

$C^{12}H^{10}O^4$.

Als einfachste Vorschrift zur Spaltung des Piperins kann ich nach Maßgabe einer Reihe von Versuchen folgende empfehlen.

Man gibt in einen Kolben fünf Teile Alkohol, ein Teil Kalihydrat und darnach ein Teil zerriebenes Piperin [1]), erwärmt die Mischung und erhält sie, nachdem man einen rückleitenden Liebig'schen Kühler angefügt hat, ungefähr vier und zwanzig Stunden lang bei gelindem Sieden, nach welcher Zeit die Zersetzung wesentlich beendigt ist. Babo und Keller nahmen einen unverhältnismäßigen Ueberschuß von Kalihydrat und ebenso mehr Alkohol als nötig. Dampfdicht verschließbare Gefäße, wie Foster sie empfiehlt, stehen selten von passendem Materiale zu Gebote; in zugeschmolzenen Glasröhren die Zersetzung vor sich gehen zu laßen, ist bei großen Mengen ein unpraktisches Verfahren. Der gebildete Krystallbrei, aus gelblichen glänzenden Blättchen bestehend, wird auf ein Seihetuch gegeben, die dunkelbraune Piperidinhaltige Mutterlauge abgeschieden, und der Brei mit Weingeist ausgewaschen, bis

---

[1]) Zur Darstellung diente ein Piperin, welches von Trommsdorf in Erfurt bezogen war. Dasselbe enthielt kaum Spuren fremder Beimengungen.

Sächsische Landesbibliothek – Staats- und Universitätsbibliothek Dresden http://digital.slub-dresden.de/ppn335115675/10 gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

dieser fast farblos abläuft. Darauf wird abgepresst und durch mehrmaliges Umkrystallisiren und einmaliges Behandeln mit Tierkohle das piperinsaure Kali in farblosen, warzig gruppirten, zarten, fast nadelförmigen Prismen erhalten. Die alkoholische Mutterlauge gibt, nach Zusatz von einem Drittel des vorher verbrauchten Kalihydrats, wiederum vier und zwanzig Stunden auf Waßerbadtemperatur erwärmt noch eine geringe Menge piperinsauren Kalis von ungleich unreinerer Beschaffenheit. Die schließliche Ausbeute entspricht fast der berechneten Menge.

Es lag nahe, nachdem Lossen und Kraut das Atropin mittels Salzsäure in Säure und Base gespalten hatten, zu versuchen, ob der gleiche Weg beim Piperin zum Ziele führe.

Zehn Gramm Piperin wurden mit zwanzig Gramm käuflicher Salzsäure in einer zugeschmolzenen Glasröhre etwa zwei Stunden auf 100° erhitzt. Beim Oeffnen der Glasröhre zeigte sich ein gelinder Gasdruck. Der Inhalt bestand aus einer sauren Piperidin-Auflösung und einem amorphen kohleartigen Stoffe, welcher in Art der Huminkörper in Kalilauge mit schwarzbrauner Farbe löslich war und zu einer Behandlung nicht ermutigte. Bei Gegenwart von starken Säuren ist die Piperinsäure äußerst unbeständig, was ich noch oft erfahren muste, und so hatte auch hier die überschüßige Salzsäure die zweifelsohne gebildete Piperinsäure sofort weiter zerstört.

Zur Abscheidung der Säure ward das Kalisalz in etwa fünfzig Teilen kochenden Wassers gelöst, mit Salzsäure in geringem Ueberschuß versetzt und das Gemisch noch einige Zeit erhitzt. Die Piperinsäure wird auf diese Weise ausgefällt als hochschwefelgelber, amorpher, lockerer Niederschlag, der nicht in dem unangenehmen Grade gallertartig-voluminös ist, wie er, nach Babo und Keller's Vorgange, kalt bereitet erhalten wird. Wohl ausgewaschen und getrocknet ward die Säure, die ein zartes gelbes Pulver

Sächsische Landesbibliothek – Staats- und Universitätsbibliothek Dresden
http://digital.slub-dresden.de/ppn335115675/11
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

darstellte, aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Beiläufig fünfzig Teile waren zum Lösen erforderlich.

Was bislang als Eigenschaften der Piperinsäure angegeben, fand ich bestätigt bis auf die Höhe des Schmelzpunktes. Die zarten Krystalle meiner Säure schmolzen das erste Mal stets bei 216—217°, die einmal umgeschmolzene indes bleibend bei 212—213° und ohne Zersetzung. Wenig darüber erhitzt sublimirt sie in feinen, gelben Nadeln unter Zersetzung eines andern Anteiles. Auch ist sie in heißem Benzole in solchem Maße löslich, daß sie füglich aus demselben umkrystallisirt werden könnte. Die aus Benzol erhaltenen Krystalle zeigten einen gleichen Schmelzpunkt.

Die Färbung der Säure möchte ich als unwesentlich und als eine Folge von Wirkung des Lichts betrachten. Aus Piperinsäure-Aether erhielt ich die Säure ein Mal als farblosen Niederschlag; nach dem Trocknen aber krystallisirte sie wieder in gelben Nadeln. Daß das Licht auf Piperinsäure einwirkt, zeigt auch das Kalisalz. Wird dieses den Sonnenstrahlen ausgesetzt, so färbt es sich allmählich gelblichbraun unter Aushauchen eines angenehmen heliotropartigen aber schwachen Geruches.

Schweflige Säure wirkt auf freie Piperinsäure weder in der Kälte, noch bei Siedhitze des Waßers irgendwie ein. Der Grund auf dieses Verhalten zu prüfen ergibt sich im Verlaufe.

Mit Wasser kann die Piperinsäure tagelang bis auf 235° erhitzt werden, ohne daß sie sich zersetze. Man findet einen Teil geschmolzen, einen andern geringern in kleinen Blättchen auskrystallisirt. Zwischen 235° und 245° aber findet gänzlicher Zerfall statt. Beim Oeffnen der Röhre, in welcher ein Gramm Piperinsäure mit zwanzig Gramm Wasser derart erhitzt war, entwich viel Kohlensäure; der dunkelbraune Harzkuchen, in den die Säure umgewandelt war, bestand aus einem Gemische neutraler,

Sächsische Landesbibliothek – Staats- und Universitätsbibliothek Dresden http://digital.slub-dresden.de/ppn335115675/12 gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

in Wasser unlöslicher Körper, von denen einer in siedendem Alkohol sich löste und als röthlichweißes gestaltloses Pulver sich ausschied, andere aber hierbei als zähe Schmiere hinterblieben.

Waren den zwanzig Gramm Waßer nur vier Tropfen konzentrirter Salzsäure zugesetzt, so trat die anscheinend gleiche Zersetzung schon bei einem Erhitzen auf 100—160° ein.

Mit Aetzkalk vorsichtig erhitzt der Destillation unterworfen, gibt die Piperinsäure unter massenhafter Abscheidung von Kohle neben etwas Wasser einen in Wasser untersinkenden, dickflüßigen Körper, der in letzterm etwas löslich ist, mit dessen Dämpfen sich verflüchtigt, in Aetznatronlauge sich löst und aus dieser Lösung durch Säuren wieder ölartig gefällt wird, kurz nach seinen Eigenschaften, zu denen auch sein eigentümlicher Geruch gehört, für eine Phenol-Art gehalten werden muß. Die aus zwei Gramm erhaltene Menge war indes nach dem Lösen in Natronlauge, Fällen durch Schwefelsäure und Ueberdestilliren mit den Waßerdämpfen so winzig, daß es nicht gelang, ein sulfosaures Salz zur Prüfung auf die rubinrote Eisenchlorid-Reaktion darzustellen.

II.

Versuche in die Piperinsäure Radikale einzuschalten.

Bei allen Versuchen hatte sich die Piperinsäure ziemlich zweifellos als einbasisch erwiesen, und also war für die aufzustellende Formel zweien Sauerstoffatomen mit der Gruppe COOH ihre Stellung angewiesen.

Sächsische Landesbibliothek – Staats- und Universitätsbibliothek Dresden
http://digital.slub-dresden.de/ppn335115675/13
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Nach diesem ergab sich die Frage, ob von den übrigen Sauerstoffatomen eines, wenn nicht alle beide, mit Wasserstoff verbunden und als alkoholisches Hydroxyl in der Verbindung vorhanden sei. In diesem Falle musten unter geeigneten Umständen basische oder saure Radikale in die Piperinsäure sich einführen laßen.

Zunächst wurde die Einschaltung von einem Moleküle Aethyl versucht, wofür das Mengenverhältnis gegeben war durch die Gleichung:

$$C^{11}H^9O^2 . COOKa + 2(C^2H^5J) + KaHO =$$
$$C^{11}(C^2H^5)H^8O^2 . COO(C^2H^5) \& 2KaJ + H^2O.$$

Dem entsprechen genau 7,8 Gramm Jodäthyl, 6,4 Gr. Kalisalz und 1,4 Gr. Kalihydrat. Das Kalisalz ward mit Alkohol zum feinen Brei angerieben und in eine Glasröhre hineingespült, dann in kleinen Stückchen das Kalihydrat und zuletzt das Jodäthyl mit der Vorsicht, daß nichts verloren gieng, hinzugegeben, darauf die Röhre zugeschmolzen und diese auf die Siedhitze des Wassers erwärmt.

Die Einwirkung, angezeigt durch beginnendes Verschwinden des in Alkohol unlöslichen piperinsauren Kalis, ward erst nach vier Stunden bemerkbar. Verzögert ward das Ende der Reaktion dadurch, daß sich anfänglich ein kleiner, fester Klumpen von piperinsaurem Kali am Grunde abgesetzt hatte und, einmal gebildet, äußerst langsam in Lösung gieng. Nach vier mal acht Stunden gelinden Siedens war der Inhalt der Röhre in der Hitze eine hell weingelbe Flüßigkeit, welche bei Zimmertemperatur zu einer festen Masse gestand. Diese ward, zu einem Krystallbrei zerdrückt, auf ein Filter gegeben, etwas mit Alkohol gewaschen, abgepresst und umkrystallisirt. Die abgeschiedenen Krystalle waren nicht gleichartig, und ihr Schmelzpunkt lag zwischen 90° und einer Temperatur höher als 190°. Die Mutterlauge reagirte sauer. Mutterlauge und Krystalle wurden vereinigt und mit Wasser, dem kohlensaures Natron im geringen Ueberschuße zugesetzt war, ge-

Sächsische Landesbibliothek – Staats- und Universitätsbibliothek Dresden http://digital.slub-dresden.de/ppn335115675/14 gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

linde erwärmt, wobei ein Teil sich harzig zusammenballte, ein andrer gelöst ward. Die abgeschiedene Lösung ward mit Salzsäure versetzt, der reichlich entstandene, fast weiße Niederschlag nach der nötigen Behandlung in heißem Alkohol gelöst und umkrystallisirt. Die zarten gelben Nadeln, welche sich ausschieden, glichen durchaus der Piperinsäure; ihr Schmelzpunkt lag bei 217°, beziehentlich bei 213° (siehe oben). Durch die Länge der Einwirkung hatte also der Aether sich mit Waßer wieder zu Piperinsäure und Alkohol zersetzt.

Der in der schwach alkalischen Flüßigkeit ungelöst gebliebene Stoff ward aus Alkohol dreimal umkrystallisirt und so in großen, schwach gelblichen, prachtvoll glasglänzenden Blättchen erhalten, welche auf dem Filter getrocknet dieses wie eine Glimmerscheibe bedeckten.

Diese Verbindung ward einer Elementaranalyse unterworfen.

Es gaben 0,2169 Gr. der bei 70—75° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Krystalle

0,5384 Gr. CO^2 und 0,1069 H^2O, entsprechend

67,73 % C und 5,49 % H.

Die Formel eines Aethylpiperinsäure - Aethyläthers, $C^{16}H^{18}O^4$, verlangt C = 70,07 % und H = 6,57 %, die des Piperinsäure-Aethyläthers, $C^{14}H^{14}O^4$, dagegen C = 68,29 % und H = 5,68 %.

Also schloß das Ergebnis der, übrigens richtig verlaufenen Verbrennung die Möglichkeit aus, daß der entstandene Stoff Aethylpiperinsäure-Aethyläther sei.

Für den Aether der Piperinsäure waren die Prozentgehalte nicht eben sehr befriedigend, aber auch nach nochmaligem Umkrystallisiren ward ein ähnliches Resultat erhalten.

Nämlich 0,2809 Gr., bei 80° getrocknet, gaben 0,6955 CO^2 und 0,1386 H^2O, welcher Gehalt sich berechnet zu 67,53 % C und 5,48 % H.

Sächsische Landesbibliothek – Staats- und Universitätsbibliothek Dresden http://digital.slub-dresden.de/ppn335115675/15 gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Die Schuld hieran muß ich einer geringen Verunreinigung der Verbindung beimeßen.

Aus einer kleinen Menge des Aethers ward die Säure wieder abgeschieden; diese zeigte den Schmelzpunkt der Piperinsäure.

Uebrigens ist der Aether unlöslich in Wasser, unbegrenzt löslich in siedendem, schwer löslich in kaltem Alkohol, löslich in Aether. Er schmilzt bei 77—78°. Wie es scheint, ist er unzersetzt flüchtig. Ein Versuch, den etwaigen Siedepunkt zu bestimmen, konnte wegen Mangel ausreichenden Materiales nicht gemacht werden.

Nachdem also dieser Frage das Experiment eine verneinende Antwort gegeben hatte, ward versucht, ob der Piperinsäure-Aether etwa das Acetylradikal aufnähme.

Der trockne Piperinsäure-Aether löste sich in einem Ueberschusse von Chloracetyl zu einer klaren, schwach gelblichgrünen Flüssigkeit, ohne daß irgend eine Spur von Gasentwickelung bemerkt werden konnte. Gelinde erwärmt destillirte das Chloracetyl ab, während der unveränderte Aether in Blättchen auskrystallisirte.

Darauf ward etwa ein Gramm des Aethers mit Chloracetyl in einer zugeschmolzenen Röhre ganz allmählich auf 100° erhitzt und während einer Stunde bei dieser Temperatur erhalten. Auch hier zeigte sich keine Gasentwicklung, die Lösung blieb klar, nur die Färbung derselben ward um ein Geringes dunkler.

Beim Oeffnen der gut erkalteten Röhre strömte nur eine Spur von Gas aus, und Bildung saurer Nebel trat durchaus nicht auf.

Der Inhalt ward in Wasser gegoßen. Er sank in Gestalt grünlicher, dickflüßiger Tropfen zu Boden. Mit Waßer zerrieben wurden diese binnen kurzem heller gelb, zäher und zäher teigig und endlich krümelig fest.

Die Masse löste sich leicht und vollständig in heißem Alkohol und schied sich beim Erkalten zum Teil in Blätt-

Sächsische Landesbibliothek – Staats- und Universitätsbibliothek Dresden http://digital.slub-dresden.de/ppn335115675/16 gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

chen ab, ganz wie der ursprüngliche Aether. Ein anderer Teil hingegen setzte sich in Tröpfchen einer dicklichen Flüßigkeit ab, ähnlich wie auch die alkoholische Mutterlauge des Aethers bei seiner ersten Darstellung nach weiterm Eindampfen denselben in Tröpfchen absetzte.

Mit Natronlauge zersetzt, fällte Salzsäure aus der Lösung eine Säure von allen Eigenschaften der Piperinsäure. Die Krystallblättchen und die Tröpfchen verhielten sich hierin gleich.

Somit war zu schließen, daß außer in der Carboxylgruppe kein Wasserstoffatom mit Sauerstoff verbunden als Hydroxyl in der Piperinsäure vorhanden sei.

III.

Versuche ein Alkoholradikal abzuscheiden.

Nachdem es festgestellt war, daß ein Hydroxyl in der Piperinsäure nicht anzunehmen sei, blieb noch die Möglichkeit, daß das Wasserstoffatom eines etwaigen Hydroxyls bereits durch ein Radikal vertreten sei, und daß man, abgesehen vom andern chemischen Gefüge, in der Piperinsäure eine der Anissäure vergleichbare Säure vor sich habe. Nach dem bekannten Verhalten muste Jodwaßerstoff bei der Einwirkung auf eine solche Säure das Jodür eines Kohlenwaßerstoffs bilden und durch dieselbe Reaktion eine Oxysäure entstehen.

Allerdings hatte schon Foster die Einwirkung von Jodwaßerstoff vorgenommen, jedoch zu einem andern Endzwecke, indem er eine Reduktion [1]), entsprechend der Wir-

---

[1]) Foster's Ausdruck.

Sächsische Landesbibliothek – Staats- und Universitätsbibliothek Dresden
http://digital.slub-dresden.de/ppn335115675/17
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

kung von Jodwaßerstoff auf Glycerinsäure, hervorrufen wollte. Dabei konnte immerhin die Bildung eines flüchtigen Jodürs unbeachtet geblieben sein.

Ein Vorversuch ward mit Jod und Phosphor bei Gegenwart von Waßer ausgeführt.

Eine stürmische Einwirkung fand statt, ohne daß das Auftreten einer flüchtigen Verbindung bemerkt werden konnte. Die amorphe harzige Masse ward darnach mit vielem Waßer der Destillation unterworfen und dabei etwas eines ölförmigen Körpers erhalten, der kein Jod enthielt.

Da Saizef [1]) bei Gelegenheit seiner Arbeit über Anissäure angibt, daß die Gegenwart von Phosphor schädlich sei, wo es sich um Gewinnung der flüchtigen Jodverbindung handle, so ward zu einem zweiten Versuche starke Jodwaßerstoffsäure genommen.

Ich mischte in einem trocknen, auf 0° gekühlten Kochfläschchen ein Gramm pulvriger Piperinsäure mit 10 Gramm Jodwaßerstoff von 1,50 spez. Gew. Einwirkung trat nicht ein, auch nach stündigem Stehenlaßen war die breiartige Masse durchaus unverändert. Jetzt wurde ein geknieter Kühler angepasst und das Fläschchen im Wasserbade allmählich auf 100° erwärmt. Nach einer halben Stunde gieng die gelbe Farbe der Piperinsäure in eine graue Färbung über, welche Farbenänderung aber mit einer Gasentwicklung oder dem Auftreten flüchtiger Produkte nicht verbunden war. Das Erhitzen ward anderthalb Stunden fortgesetzt, dann das Gemenge mit ungefähr hundert und funfzig Gramm Wasser verdünnt und über freiem Feuer etwa hundert Gramm davon abgezogen. Das Destillat enthielt nur eine kleine Menge freien Jods und keine Spur einer kohlenstoffhaltigen Verbindung. Der Rückstand war zum größern Teile unzersetzt gebliebene Säure.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 127. p. 132.

Sächsische Landesbibliothek – Staats- und Universitätsbibliothek Dresden http://digital.slub-dresden.de/ppn335115675/18 gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Um die Endprodukte vollständiger Zersetzung zu erlangen, brachte ich jetzt ein Gramm Piperinsäure mit zehn Gramm Jodwaßerstoffsäure von derselben Stärke wie oben in eine Glasröhre, schmolz diese zu und erhitzte sechs Stunden lang im Waßerbade. Beim Oeffnen der erkalteten Röhre entwich etwas Gas. Der Inhalt bestand aus einer rotbraunen Flüßigkeit und aus braunschwarzen krümeligen Brocken. Alles miteinander ward nach Verdünnung mit hundert und fünfzig Gramm Waßer der Destillation unterworfen. Das Destillat enthielt nur Spuren von Jod, die rückständige, heiß abfiltrirte Flüßigkeit nur Jodwaßerstoff.

Somit war auch bei gänzlicher Zerstörung der Piperinsäure kein Jodür gebildet.

Der kohlige Rückstand ward ausgewaschen und getrocknet. In Kalilauge löste sich von demselben nichts, was darauf hinweiset, daß selbst die anzunehmende Carboxylgruppe zerstört war, andernfalls hätte der huminartig aussehende Körper in einer ätzend alkalischen Flüßigkeit löslich sein müßen. In siedendem Alkohol lösete sich nur ein Teil zu einer geschmacklosen, zichorienbraunen Brühe, die zu einem glanzrußartigen Lacke eintrocknete. Zu einer weitern Untersuchung konnte ich mich nicht bewogen fühlen.

Oxydationsversuche.

Ueber die Einwirkung oxydirender Mischungen auf die Piperinsäure fanden sich in der einschlägigen Litteratur nur unbestimmte Angaben unvollendet gebliebener Versuche.

Enthielt die Piperinsäure wirklich einen Teil ihrer Kohlenstoffatome in ringförmig geschloßenem Gefüge, so stand zu hoffen, bei genauer Untersuchung der Oxydationsprodukte irgend eine Säure zu gewinnen, welche zu den einfacheren aromatischen Verbindungen in irgendwie näherer Beziehung stünde.

Sächsische Landesbibliothek – Staats- und Universitätsbibliothek Dresden http://digital.slub-dresden.de/ppn335115675/19 gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Diese Hoffnung erfüllte sich, wenn auch erst nach längerem, vergeblichem Experimentiren.

IV.

Oxydation in saurer Lösung.

A. Mittels Chromsäure.

In ein erkaltetes Gemisch von zwanzig Gramm sauren chromsauren Kalis und dreißig Gramm roher englischer Schwefelsäure mit dem vierfachen Volumen Waßer wurden zwei Gramm piperinsaures Kali eingetragen. Sofort ward Reduktion der Chromsäure sichtbar, Kohlensäure entwickelte sich und entwich bei gelindem Erwärmen in Strömen, eine Spur eines angenehm aromatisch riechenden Stoffs mit sich führend. Unter rückführender Kühlung ward darauf das Gemische sechs Stunden mäßig erwärmt, sodann mit etwa siebenhundert Gramm Waßer verdünnt und der Destillation unterworfen. Das Destillat war neutral, der Rückstand gab an Aether nichts ab bis auf eine kaum merkliche Spur von Schwefelsäure, welche das im Aether gelöste Waßer mitgeschleppt hatte.

Damit war entschieden, daß weder eine flüchtige, noch eine in Aether lösliche Säure sich gebildet haben konnte.

Die Menge der auftretenden Kohlensäure muste zeigen, ob vielleicht eine in Waßer sehr lösliche, schwer abzuscheidende Säure entstanden war.

Eine abgewogene Menge krystallisirter Piperinsäure und saures chromsaures Kali wurden mit dem erforderlichen Waßer in ein Kochfläschchen gegeben und dieß mit einem Korke, der drei engen Glasröhren den Durchgang

Sächsische Landesbibliothek – Staats- und Universitätsbibliothek Dresden http://digital.slub-dresden.de/ppn335115675/20 gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

ließ, verschloßen. Zwei der Glasröhren reichten mit ihrem untern, zur Haarspitze ausgezogenen und doppelt umgebogenen, also nach unten gerichteten Ende unter die Oberfläche des Inhalts. Der einen war oben mittels eines Schlauchendes und eines Quetschhahnes ein kleiner Trichter zum beliebigen Zugeben der Schwefelsäure angepaßt, die andre war mit zwei langen, U förmigen, Kalihydrat in Stückchen enthaltenden Röhren verbunden. Das dritte war ein einfaches knieförmiges Gasableitungsrohr und mit einem Aspirator derart verbunden, daß die kohlensäurefreie Luft, welche durch eine der beiden längern Glasröhren ins Kölbchen eintreten konnte, zunächst durch ein Waschgefäß mit Schwefelsäure, dann durch ein Chlorkalzium-Rohr und endlich durch einen Liebig'schen Apparat für Kohlensäure-Absorption streichen muste. Um die Diffusion von Waßergas in das Kalirohr des Liebig'schen Apparates zu verhüten, war zwischen diesem und dem Saugewaßer noch ein Chlorkalzium-Rohr eingeschaltet.

So konnte auch bei der geringsten Entwickelung von Kohlensäure doch alle gebildete Säure sicher zu dem Orte der Absorption hingeführt werden. Unter solchem Durchleiten von Luft ward ganz allmählich die nötige Menge Schwefelsäure einfließen gelaßen, und nachdem die erste Einwirkung sich gemäßigt hatte, ward äußerst langsam zum ganz gelinden Kochen erhitzt, bis die Oxydation als beendigt angesehen werden konnte. Bis zum Erkalten der Mischung ward das Durchsaugen von kohlensäurefreier Luft fortgesetzt.

Das Ergebnis war folgendes: 0,4113 Gramm trockner, krystallisirter Piperinsäure gaben 0,9614 CO^2, während nach der Rechnung zu verlangen waren 0,9962. Dieß war ein Verlust von 3 %, aber es genügte, um mit Bestimmtheit aussprechen zu können, daß die Piperinsäure durch eine wäßrige Lösung von Chromsäure gradeauf zu Kohlensäure und Waßer verbrannt werde.

Sächsische Landesbibliothek – Staats- und Universitätsbibliothek Dresden http://digital.slub-dresden.de/ppn335115675/21 gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

B. Mittels Salpetersäure.

Viele, mannigfach abgeänderte Versuche wurden angestellt, um mit Hülfe von Salpetersäure eine nitrirte Säure oder ein Oxydationsprodukt, das wieder eine Säure sei, darzustellen. Diese Absicht gelang bei keinem. Die Zersetzung verlief sofort zu weit und lieferte anscheinend *nur* neutrale Produkte mit Ausnahme der in allen Fällen nachgewiesenen Oxalsäure.

Eine der gemachten Versuchsreihen will ich hier kurz beschreiben.

Gibt man zu einer fast siedenden verdünnten Lösung von piperinsaurem Kali ein Drittel Raumteil konzentrirter Salpetersäure (1,41), so tritt eine stürmische Einwirkung ein. Unter Aufschäumen entweichen rote Dämpfe, und es scheidet ein roter, lockerer Stoff sich ab. Dieser ist neutral und ausgezeichnet durch seine Schwerlöslichkeit. Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aether, Alkohol, alle lösen nur Spuren und zwar Chloroform am meisten, Alkohol am wenigsten. Doch löste Benzol siedend so viel, daß beim Erkalten einzelne krypto-krystallinische Wärzchen sich ausschieden. Kalilauge löst ihn zu einer braunen, rasch dunkler werdenden Flüßigkeit; eine verdünnte Lösung von kohlensaurem Natron färbt sich von aufgelösten Spuren hellgelb. Während die größere Partie zu schwammiger Kohle sich zersetzt, sublimirt ein Teil in zarten, dünnen gelben Blättchen. Der Schmelzpunkt dieser lag etwas über 190°; sie schmolzen unter Zersetzung. Salpetersäure löste ihn nach längerer Einwirkung in der Wärme vollständig, wobei ein Geruch nach Blausäure unverkennbar; die Flüßigkeit enthielt Oxalsäure.

Die von dem roten Stoffe heiß abfiltrirte Lauge, der ein höchst angenehmer Geruch, welcher schon mehrfach unter ähnlichen Umständen bemerkt ward (Babo & Keller,

Sächsische Landesbibliothek – Staats- und Universitätsbibliothek Dresden http://digital.slub-dresden.de/ppn335115675/22 gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Anderson [1])), anhaftet, scheidet beim Erkalten einen gelben, bald öligen, bald harzigen, bald etwas krystallinischen Absatz ab. Der größere Teil dieses Niederschlags ist flüchtig, doch kann er nach Maßgabe dreier Versuche nicht direkt durch Destillation der Rohlauge erhalten werden.

Weder mit Waßer verdünnt, noch mit Sodalösung kaum übersättigt konnte durch Destillation eine nennenswerte Menge gewonnen werden. Im letztern Falle färbte die Lauge sich nach kurzem Kochen kaffebraun, und Säuren fällten dann aus ihr braune Schmiere. Ich muste, um zum Ziele zu gelangen, den flüchtigen Stoff durch Schütteln mit Aether ausziehen. Nachdem der Aether verdunstet war, konnte der Stoff aus reinem Waßer mit den Waßerdämpfen übergejagt werden. Die bei verschiedenen Probeversuchen erhaltenen Reinprodukte waren nicht identisch; schon geringe Unterschiede in der Konzentration des Säuregemisches und in der Dauer der Einwirkung desselben waren von bedeutendem Einfluße.

Ich erhielt eine hochgelbe Verbindung, welche sich schon im Kühlrohre in Krystallnadeln, die bei 138—139° schmolzen, absetzte und eine farblose, ölförmig übergehende, welche nach einiger Zeit erstarrte und dann bei 38° schmolz.

Die erstere konnte sowohl aus Alkohol, als aus wäßrigem Weingeiste in langen gelben Nadeln erhalten werden. Die zweite dagegen war in dem Maße in Alkohol und in Weingeist löslich, daß ein Versuch, die kleine Menge, die ich erhalten hatte, umzukrystallisiren, mislang; die Lauge muste, um den Stoff wieder zu gewinnen, bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet werden.

Nach den physikalischen und chemischen Eigenschaften des roten Körpers schien es mir nicht wahrscheinlich, daß ein weiteres Studium desselben ersprießlich sein könnte

---

[1]) auch Cahours: Annal. de chim. & phys. t. 38. p. 77.

Sächsische Landesbibliothek – Staats- und Universitätsbibliothek Dresden http://digital.slub-dresden.de/ppn335115675/23 gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

für den gewünschten Einblick in das Gefüge der Piperinsäure. Die beiden andern Verbindungen traten durchweg in so geringer und nebenbei noch wechselnder Menge auf, daß ich bei dem Maße der mir zu Gebote stehenden Zeit es vorzog, das Studium dieser Reaktion einstweilen fallen zu laßen.

Später auf anderm Wege erhaltene Ergebnisse erlaubten für die Bildung der beiden Stoffe eine hinlänglich befriedigende Erklärung zu geben.

V.

Oxydation in alkalischer Lösung.

Wenn auch die oxydirende Wirkung des übermangansauren Kalis in manchen Fällen durchaus nicht milder sich äußert als die einer verdünnten Chromsäurelösung, so war es dennoch, auch nach den geringen Ergebnissen der Chromsäure-Oxydation, angezeigt, jene Wirkung zu studiren, zumal in Anbetracht der großen Beständigkeit der Piperinsäure in alkalischer oder neutraler Lösung, gegenüber ihrer leichten Zerfallbarkeit bei Gegenwart von Säuren.

Es freuet mich, als Ergebnis der Ausführung dieser Reaktion Tatsachen vorlegen zu können, welche die ersten Schritte zum erstrebten Ziele gestatten.

Jeder Tropfen einer Lösung von krystallisirtem übermangansaurem Kali, den man einer neutralen Lösung von piperinsaurem Kali zusetzt, wird sofort entfärbt; ein schwammiglockerer Niederschlag eines Manganoxydes bildet sich, und man bemerkt einen angenehmen Geruch nach Waldmeister (Andere geben an: Anis mit Vanille, Heliotrop,

Sächsische Landesbibliothek – Staats- und Universitätsbibliothek Dresden http://digital.slub-dresden.de/ppn335115675/24 gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Vanille mit Blausäure u. s. w.). Der Destillation unterworfen gab dieß Gemisch ein schwach aromatisch riechendes und schmeckendes Waßer, dem durch Schütteln mit Aether ein Körper entzogen wurde, der nach dem Abdunsten des Aethers erst ölig, bald aber krystallinisch erstarrend hinterblieb.

Unbekannt mit seinen nähern Eigenschaften, seiner Zusammensetzung und seiner Bildungsweise suchte ich ihn in etwas größerer Menge zunächst auf folgende Weise darzustellen.

Zwanzig Gramm piperinsaures Kali wurden gelöst in fünfhundert Kubikzentimeter Waßer, diesem allmählich zugesetzt eine Lösung von zehn Gramm übermangansauren Kalis in hundert Kubikz. Waßer und nach kurzem Warten ungefähr fünfhundert Kubikz. abdestillirt. Darauf ward der Rückstand mit Waßer verdünnt, wieder eine Lösung von fünf Gramm Mangansalz zugesetzt und abermals destillirt.

Das übergehende Waßer gieng anfänglich milchig getrübt, später klar über und setzte nach vier und zwanzigstündigem Stehen farblose Krystalle ab.

Der Zusatz von je fünf Gramm Permanganat und das Abdestilliren ward wiederholt, bis vierzig Gramm desselben verbraucht waren; die beiden letzten Destillationen gaben ein Waßer, aus welchem Krystalle auch nach längerm Stehen sich nicht mehr absetzten. Das massenhaft ausgeschiedene Manganoxyd muste zu dreien Malen durch Filtration der heißen Flüssigkeit abgesondert werden. Der Kolbeninhalt stieß und schäumte stark.

Der klar filtrirte, weingelbe Destillationsrückstand brauste stark mit Säuren und schied eine gelblich gefärbte Säure ab, die in heißem Wasser sich etwas löste, mit den Waßerdämpfen nicht flüchtig war, beim Erkalten pulverig ausfiel und, aus Alkohol umkrystallisirt, einen Schmelz-

Sächsische Landesbibliothek – Staats- und Universitätsbibliothek Dresden http://digital.slub-dresden.de/ppn335115675/25 gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

punkt zeigte von 227—229° neben geringer Zersetzung, mithin nicht Piperinsäure war.

Die von dieser gefällten Säure abfiltrirte salzsaure Lösung enthielt ziemlich viel Oxalsäure; andere Säuren, wie z. B. Essigsäure, waren nicht nachweisbar.

Es hatten sich also gebildet: ein neutraler, flüchtiger Stoff, Oxalsäure, Kohlensäure und eine andere noch unbekannte Säure.

In den drei ersten Destillationsportionen, die sorgfältig vor Staub behütet waren, hatten sich bis zolllange und bis linienbreite, dünne, säulenartige, farblose, stark glänzende Krystalle abgesetzt. Diese wurden mit Kupferoxyd verbrannt und gaben folgende Zahlen:

I. 0,2085 Gr. Substanz, über Schwefelsäure bis zu konstantem Gewichte getrocknet, gaben 0,4864 CO^2 und 0,0796 H^2O, entsprechend 63,70 % C und 4,22 % H.

II. 0,1918 Gr. der bis 70° erwärmten und dann über Schwefelsäure bis zum bleibenden Gewichte getrockneten Substanz gaben 0,4509 CO^2 und 0,0687 H^2O, entsprechend 64,13 % C und 3,98 % H.

Diese Prozentgehalte führen auf die Formel $C^8H^6O^3$, welche verlangt C = 64,00 % und H = 4,00 %.

Die Richtigkeit der Analysen und der Formel wird noch bestätigt durch die Analysen einer Bromsubstitutions-Verbindung und einer mit Leichtigkeit aus diesem $C^8H^6O^3$ sich bildenden Säure.

Nachdem so die Formel festgestellt, gehe ich eine kurze Frist auf die Darstellung zurück, zu sehen, wie weit die empirisch gefundenen Verhältnisse zu begründen sind.

Laßen wir die Spur der nebenher gebildeten Säure außer Acht, so haben wir neben $C^8H^6O^3$ als Oxydationsprodukte nur noch Kohlensäure und Oxalsäure und etwas

Waßer, und also ergibt sich für die Oxydation folgende Gleichung:

$$C^{12}H^{10}O^4 + 8O = C^8H^6O^3 + 2CO^2 + C^2H^2O^4 + H^2O.$$

Da man jedoch oxydirt, indem man die Salze aufeinander wirken läßt, so ist der Vorgang ein etwas anderer und zwar gibt die Gleichung

$$C^{12}H^{10}O^4Ka + 4(MnO^4Ka) =$$

$$C^8H^6O^3 \,\&\, C^2O^4Ka^2 \,\&\, CO^3Ka^2 \,\&\, CHO^3Ka \,\&\, H^2O \,\&\, 2(Mn^2O^3)$$

wohl ein richtiges Bild desselben. Eine Probe des Manganniederschlags löste in der Tat in kalter Salzsäure sich auf, ohne daß ein Geruch nach Chlor bemerkt wurde.

Berechnet man nach obiger Gleichung, welche Gewichtsmengen von den Salzen man zu nehmen hat, so ergibt sich auf ein Teil piperinsaures Kali annähernd zwei und einhalb Teile übermangansaures Kali. Der Versuch hatte mich von letzterm nur zwei Teile nehmen laßen.

Da man das Permanganat wohl meistens in einem reinern Zustande als das piperinsaure Kali anwenden wird, so empfehle ich nach meinen Versuchen folgenden Weg zur Darstellung.

Man löse ein Teil piperinsaures Kali in vierzig Teilen heißen Waßers und gebe hinzu unter stetem Umrühren zwei und ein Drittel Teile übermangansaures Kali, gleichfalls vorher in vierzig Teilen Waßer heiß gelöst.

Der flüßige schwarze Brei, den man aus Glas wegen des entsetzlichen Stoßens und aus einer kupfernen Blase wegen des leicht eintretenden und stets zu spät bemerkten Ueberschäumens einer Destillation, so wie er ist, nicht unterwerfen kann, kömmt heiß auf ein Seihetuch, wird mit dem vier- bis fünffachen heißen Waßers nachgewaschen und etwas abgepresst. Die vereinigten Laugen unterwirft man der Destillation und erhält die Verbindung aus dem Destillat wie angegeben.

Man tut gut, den Manganoxydbrei noch weiter nachzuwaschen, um diese verdünnten Flüßigkeiten, die zur

Sächsische Landesbibliothek – Staats- und Universitätsbibliothek Dresden http://digital.slub-dresden.de/ppn335115675/27 gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Destillation nicht gehaltreich genug sind, auf Säure (siehe weiter unten) zu verarbeiten.

Das ganze Verfahren ist indes noch mangelhaft, denn statt zwei Drittel vom piperinsauren Kali, was die berechnete Ausbeute wäre, erhielt ich nur ein Drittel oder etwas mehr.

Hier will ich noch erwähnen, daß durch Erhitzen von Piperinsäure mit Quecksilberoxyd und Waßer in zugeschmolzener Glasröhre diese Verbindung nicht erhalten wird. Es tritt dabei sehr viel Kohlensäure auf; verfolgt wurde dieser Versuch nicht weiter.

Die Verbindung ist schwer löslich in kaltem Waßer, und zwar bedarf ein Teil nach ungefährer Schätzung fünf- bis sechshundert Teile Waßer. In siedendem ist sie um so viel löslicher, daß sie sich aus demselben umkrystallisiren läßt. Ihre Krystallform ist schon oben beschrieben. In heißem Alkohol und in Aether löst sie sich unbegrenzt; schon ein geringer Gehalt an Weingeist steigert die lösende Kraft des Waßers unverhältnismäßig. In derben schiefwinkligen Tafeln kann sie erhalten werden, wenn man eine ätherische Lösung von solcher Konzentration, daß sie in Waßer untersinkt, langsam durch die überstehende Waßerschicht hindurch verdunsten läßt.

Der Geruch ist angenehm, waldmeisterartig, der Geschmack einer Lösung entsprechend ähnlich. Unverdünnt auf die Zunge gebracht, erregt sie das Gefühl einer würzigen Wärme.

Sie schmilzt bei 37° und siedet bei 263° ohne Zersetzung.

Eine Probe ward mit ziemlich konzentrirter Natronlauge übergoßen und im Destillirkolben erhitzt. Es trat keine Veränderung ein, nur teilweise Lösung, und der Stoff destillirte mit den Waßerdämpfen unverändert über. Schmelzpunkt 37°. Dieß zeigte, daß er keine Phenolart sei.

Eine andere Probe ward in Alkohol gelöst, etwas Kalihydrat hinzugegeben und dieß Gemisch, nachdem ein rückleitender Kühler vorgelegt war, einige Stunden lang im Waßerbade zum gelinden Sieden erhitzt. Von der starkgebräunten Flüßigkeit ward der Alkohol abdestillirt, nach dem Erkalten der mit Waßer verdünnten Lösung ein ausgeschiedenes Harz durch Abfiltriren beseitigt und dann zu der klaren Lösung überschüßige Salzsäure gegeben. Es bildete sich ein reichlicher Niederschlag einer gelblichen Säure, deren Schmelzpunkt nach einer flüchtigen Reinigung zu 226—228° gefunden wurde. — Mit dem Alkohol war ein in Waßer unlöslicher, flüchtiger Stoff übergegangen, dessen Menge nur hinreichte zu erkennen, daß er nicht der ursprüngliche Stoff sei. —

Zu einer wäßrigen Lösung der fraglichen Verbindung ward etwas Lösung von übermangansaurem Kali zugesetzt. Das Permanganat zersetzte sich nach einer kurzen Zeit, was durch eine mäßige Erwärmung unterstützt wurde. Vom Manganoxyd ward abfiltrirt und darauf die Flüßigkeit mit Salzsäure angesäuert. Es bildete sich ein weißer, pulveriger Niederschlag. Die aus diesem mittels Umkrystallisiren aus Alkohol erhaltenen Krystalle schmolzen bei 228°, bräunten sich jedoch bei dieser Temperatur.

Ein vorläufiger Versuch zeigte, daß bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak eine in Wasser unlösliche organische Base entstünde.

Eine geringe Menge der Verbindung ward im Proberöhrchen unter etwas Waßer geschmolzen und darauf eine konzentrirte Lösung von saurem schwefligsaurem Natron hinzugegeben. Nach vier Minuten war die Flüßigkeit erfüllt von weißen, perlmutterglänzenden Schüppchen vom Aussehen der Verbindung des Benzaldehyds mit sauren schwefligsauren Alkalien. Diese Krystalle lösten sich sehr schwierig in Alkohol, waren bei 100° noch nicht geschmol-

Sächsische Landesbibliothek – Staats- und Universitätsbibliothek Dresden http://digital.slub-dresden.de/ppn335115675/29 gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

zen und gaben, mit einer erwärmten Sodalösung übergoßen, wieder Tröpfchen der ursprünglichen Verbindung.

Alle diese Eigenschaften bewiesen mir klärlich, daß dieses Zersetzungsprodukt der Piperinsäure das Aldehyd einer aromatischen Säure sei, welche wahrscheinlich zwei Sauerstoffatome in Art eines Chinons gebunden enthalte, und für welches ich als Trivialnamen das Wort „Pipronal“ vorschlage. Die Herstammung aus dem Pfeffer, die aldehydischen Eigenschaften, die hypothetische Bindung von zwei Sauerstoffatomen gelangen in diesem Worte in gleicher Weise zur Geltung.

Dieß Pipronal ist es zweifelsohne, dessen Geruch schon von manchem Beobachter bemerkt worden war, und welches Babo und Keller schon unter Händen gehabt, aber für Kumarin gehalten haben.

Bei meinen Versuchen hatte es sich schon durch Einwirkung der Salpetersäure gebildet, worauf alle Eigenschaften und hauptsächlich der Schmelzpunkt des seinerorts beschriebenen Körpers hinweisen, und die gelbe, bei 138—139° schmelzende, gut krystallisirende Verbindung war ein Nitroprodukt des Pipronals, vielleicht Mononitropipronal.

Die Säure des „Pipronal.“

Einen Teil der zur nähern Untersuchung dienenden Säure stellte ich mir dar, indem ich das wäßrige Destillat von der Aldehydbereitung mit einer Lösung von Permanganat in dem Maße versetzte, als noch bei gelindem Erwärmen ohne Zögern Reduktion eintrat, das Gemisch auf einen kleinen Raum verdunstete, abfiltrirte und die Lösung mit Salzsäure versetzte. Das Präparat ward direkt schneeweiß erhalten.

Einen größern Teil erhielt ich, indem ich die letzten Waschwäßer des Manganoxydschlamms mit Permanganatlösung nach Gutdünken versetzte und diese Lösung zusam-

Sächsische Landesbibliothek – Staats- und Universitätsbibliothek Dresden http://digital.slub-dresden.de/ppn335115675/30 gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

men mit den Destillationsrückständen, welche nach obigem ein Salz der Säure enthielten, aufarbeitete. Aus der konzentrirten Flüssigkeit ward die Säure gefällt, diese wieder mittels kohlensauren Natrons gelöst, wieder gefällt, dann die Säure ins Kalk- oder Barytsalz übergeführt, nochmals gefällt, ausgewaschen, getrocknet und schließlich sublimirt.

Aus dem Pipronal wird man sie erhalten, wenn man zwei Teile desselben und ein halb Teil kohlensaures Kali in heißem Wasser löst und dann allmählich eine Lösung von einem Teile übermangansauren Kalis zugibt.

Diese Säure, für welche ich den Namen „Pipronylsäure“ vorschlage, ist eine starke, beständige Säure.

Sie löst sich nur sehr wenig in kaltem Waßer, doch rötet die Lösung blaues Lackmuspapier deutlich. In heißem Waßer ist sie löslicher, und sie scheidet sich beim Erkalten in kleinen nadel- bis spießförmigen Krystallen ab. Ihre Löslichkeit in kaltem Alkohol und in Aether ist gleichfalls nicht beträglich. In ziemlichem Maße wird sie von siedendem Alkohol gelöst, und aus diesem krystallisirt sie beim Erkalten ähnlich wie aus Waßer aus.

Sie schmilzt bei $227^1/_2$—$228^1/_2°$ ohne Zersetzung, doch um sie auf diesen Grad der Reinheit zu bringen, muste ich sie dreimal sublimiren.

Weniger reine zeigte denselben Schmelzpunkt, bräunte sich aber beim Schmelzen.

Schon etwas unter dem Schmelzpunkte bemerkt man, daß die Säure flüchtig ist. Sie ist ausgezeichnet durch ihre Sublimationsfähigkeit. Man findet sie auf der trennenden Papierschicht der Sublimationsvorrichtung in derben, spiegelnden Krystallen, wahrscheinlich monoklinen Prismen mit schiefer Endfläche.

Zum Schluß führe ich die Ergebnisse der Verbrennungsanalyse an. Die Analyse ward angestellt mit sublimirter und nochmals bei 100° getrockneter Säure.

Sächsische Landesbibliothek – Staats- und Universitätsbibliothek Dresden http://digital.slub-dresden.de/ppn335115675/31 gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

I. 0,2916 Gr. gaben 0,6150 CO^2 und 0,0939 H^2O, entsprechend 57,53 % C und 3,58 % H.

II. 0,2599 Gr. gaben 0,5490 CO^2 und 0,0727 H^2O, sich berechnend zu 57,61 % C und 3,11 % H.

Die Formel $C^8H^6O^4$ verlangt 57,83 % C und 3,61 % H.

Daß kein Ueberschuß von H^2O gefunden wurde, lag begründet in der Leitung der Analyse.

Salze der Pipronylsäure.

Pipronylsaurer Kalk.

Das Kalksalz ward dargestellt durch Einwirkung der gefällten reinen Säure auf fein zerteilten reinen kohlensauren Kalk bei Gegenwart von siedendem Waßer.

Es ist ziemlich schwer löslich in Waßer. Aus der siedendheiß gesättigten Lösung scheidet es sich ab in zarten, seideglänzenden, fedrig und büschelig vereinigten Nadeln.

Zur Analyse ward das Salz getrocknet, indem ich es, anscheinend trocken, unter der Glocke über Schwefelsäure achtzehn Stunden liegen ließ.

I. 0,3952 Gr. gaben beim Erwärmen auf 135° 0,0491 = 12,49 % H^2O ab.

II. 0,3467 Gr. dieses waßerfreien Salzes gaben, als oxalsaurer Kalk gefällt und als Aetzkalk gewogen 0,0527 = 15,20 % CaO.

Darnach kommt dem Salz die Formel zu:

$$C^8H^5O^4)^2Ca + 3H^2O.$$

Diese verlangt 12,74 % — H^2O und die Formel $C^8H^5O^4)^2$ Ca 15,14 % CaO.

Pipronylsaurer Baryt.

Dieß Salz wurde auf ähnliche Weise dargestellt. Es ist gleichfalls leicht löslich und krystallisirt in zarten, harten, glänzenden Prismen.

Sächsische Landesbibliothek – Staats- und Universitätsbibliothek Dresden http://digital.slub-dresden.de/ppn335115675/32 gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

I. 0,4020 Gr. Salz, sechs und dreißig Stunden über Schwefelsäure getrocknet, gaben bis zu 140° erhitzt an Waßer ab 0,0150 = 3,73 %.

II. 0,3754 Gr. des waßerfreien Salzes gaben 0,1870 = 49,81 % SO^4Ba.

Dieß führt zur Formel $C^8H^5O^4)^2Ba + H^2O$, welche verlangt 3,71 % H^2O und nach Abrechnung des Waßers 49,89 % SO^4Ba.

Pipronylsaures Kali

wurde in Lösung erhalten durch genaues Ausfällen des Barytsalzes mit schwefelsaurem Kali. Die Lösung ward zur Trockne verdunstet und die Salzmasse aus Alkohol umkrystallisirt. In kaltem Alkohol ist es ziemlich schwer löslich; es scheidet sich ab in kleinen harten Prismen, die zu warzenartigen Körpern gruppirt sind.

Aus Waßer, in welchem es leicht löslich ist, erhält man es in kleinen unansehnlichen Nadeln und Spießen.

Pipronylsaures Silber.

Das Silbersalz ist etwas löslich in kaltem Waßer und zwar löslicher als die freie Säure. Aus der siedendheiß gesättigten Lösung krystallisirt es in großen, schmalen, farblosen Blättchen, welche durch die Wirkung des Lichts kaum eine Zersetzung erleiden.

Zur Analyse wurde die Lösung von krystallisirtem pipronylsaurem Kali mit einer säurefreien Lösung von Silbersalpeter versetzt, der entstandene weiße, körnig krystallinische Niederschlag gut ausgewaschen und aus siedendem Waßer umkrystallisirt. Die erhaltenen Blättchen wurden bei 100° getrocknet.

0,2544 Gr. Salz gaben nach vorsichtigem Glühen 0,1005 Ag = 39,50 %. Die Formel $C^8H^5O^4Ag$ verlangt einen Silbergehalt von 39,56 %.

Sächsische Landesbibliothek – Staats- und Universitätsbibliothek Dresden http://digital.slub-dresden.de/ppn335115675/33 gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Das Magnesia-, das Mangan- und das Zinksalz sind in Waßer löslich. Letzteres krystallisirt aus einem Gemisch der Lösungen von pipronylsaurem Kali und schwefelsaurem Zink nach einigen Tagen in großen, langzugeschärft-spießigen Krystallen.

In der Lösung eines pipronylsauren Salzes bewirkt

neutrales Eisenchlorid einen hellzimmtbraunen, unlöslichen Niederschlag;

neutrale Eisenoxydullösung keine Fällung, doch wird nach kurzer Zeit die Flüßigkeit trübe;

Quecksilberchlorid einen weißen, in der Wärme etwas löslichen Niederschlag;

salpetersaures Blei einen weißen Niederschlag, welcher in heißem Wasser unlöslich ist und auch von Essigsäure nicht gelöst wird;

schwefelsaures Kupfer einen schön hellgrünen, etwas bläulichen, lockern Niederschlag, welcher beim Erwärmen an Masse abnimmt und seine Farbe in eine hellbläuliche, fast weiße und durchaus nicht mehr grüne umändert.

VI.

Ueber die aufgelösten Formeln des Pipronals und der Pipronylsäure.

Die aldehydischen Eigenschaften des Pipronals und die Natur der dazu gehörigen Säure bestimmen uns die Bindungsart nur eines Teiles der Sauerstoffatome. Der Bindungswert zweier derselben erklärt sich aus den bisher gefundenen und betrachteten Reaktionen nicht.

Sächsische Landesbibliothek – Staats- und Universitätsbibliothek Dresden http://digital.slub-dresden.de/ppn335115675/34 gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Die Eigenschaften der Verbindung sowie das Mengenverhältnis, nach welchem in ihnen die Kohlenstoff-, Waßerstoff- und Sauerstoffatome vorhanden sind, laßen indes keinem Zweifel Raum, daß wir es mit einem substituirten Benzole zu tun haben, und es folgt dann mit Bestimmtheit, nach Anleitung der bis jetzt angenommenen Bindungsweisen der Atome, daß die beiden Sauerstoffatome, mit sich selbst verbunden, zusammen zwei Verwandtschaftseinheiten im aromatischen Ringe decken.

Darnach gehört das Pipronal zur Gruppe der Chinone, welche durch dasselbe und durch die direkt sich ableitenden Verbindungen um neue, wichtige und interessante Glieder vermehrt wird. Die zum Pipronal gehörende Grundverbindung wäre das Homologon zum wenig untersuchten Phloron.

War diese Betrachtung richtig, so muste, wenn nicht etwa in Folge der Ersetzung von Waßerstoff im Benzol durch Kohlenwaßerstoffe das Verhalten bedeutend geändert war, was aber für wahrscheinlich nicht gelten konnte, die Bindung der Sauerstoffatome mittels der geeigneten Einflüße sich lösen und an Stelle ihrer sich Hydroxylgruppen einfügen laßen, kurz eine Verbindung phenolartigen Charakters entstehen. Nur war anzunehmen, daß die Seitenkette die Ergebnisse verwickelter machen würde.

Als Endprodukt der Einwirkung von freiwerdendem Waßerstoff war vorauszusehen die Verbindung
$C^6H^3.(HO)^2.C^2H^5O$, ein Körper, der einerseits die Eigenschaften eines Alkohols der Fettsäurereihe, andererseits die eines Phenols zeigen würde. Eine glatt verlaufende Reaktion indessen konnte noch zwei Mittelstufen geben, nämlich $C^6H^3.(HO)^2.C^2H^3O$ — ein Phenol mit aldehydischer Seitenkette — und $C^6H^3.\overset{II}{O}{}^2.C^2H^5O$ — ein Fettsäurealkohol, der eine Chinongruppe enthält.

Sächsische Landesbibliothek – Staats- und Universitätsbibliothek Dresden http://digital.slub-dresden.de/ppn335115675/35 gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Die nach dieser Anschauung verlangten Versuche sind noch nicht abgeschloßen, doch teile ich die vorläufigen, die Richtigkeit der Berechnung wahrscheinlich machenden Ergebnisse mit.

Zehn Gramm Pipronal wurden in einer Kochflasche mit siebenhundert Gramm Waßer übergoßen, Natriumamalgam hinzugefügt und zwei Arbeitstage hindurch auf etwa 70° erwärmt.

Klümpchen eines leichten, gelblichen Stoffs hatten sich abgeschieden, welche bei Seite gelaßen wurden, deren Natur aber aus dem zweiten Versuche erhellt. Von diesem ward die alkalische Lauge abgeschieden und sie darauf mit Aether erschöpft. Der Aether hinterließ nach dem Verdunsten etwa drei Gramm eines öligen Körpers, welcher erst bei 0° erstarrte, zwischen 33—41° schmolz und bei der Destillation gröstenteils zwischen 266—268° übergieng. Nach diesen und andern physikalischen Eigenschaften hatte ich Pipronal in einem etwas verunreinigten Zustande vor mir.

Die alkalische Lauge ward dann mit Schwefelsäure angesäuert. Sie trübte sich, und diese Trübung verschwand beim Schütteln mit Aether. Der Aether hinterließ ungefähr ein halbes Gramm einer gelblichbraunen, etwas dicklichen Flüßigkeit von schwachem aber ganz eigentümlichen, phenolartigem Geruche. Diese löste sich zum größern Teile in verdünnter Kalilauge, und eingeleitete Kohlensäure schied aus der filtrirten Lösung wieder fast alles, aber jetzt fest, krümelig, amorph ab.

Daß eine Phenolart entstanden, war unbezweifelbar. Versuche, den Körper rein unter Händen zu bekommen, mislangen leider. Aus keinem Lösungsmittel wollte er sich in Krystallen absetzen; auch die Flüchtigkeit mit den Waßerdämpfen war zu gering, um diese Eigenschaft zum reinigen verwenden zu können. Das Destillat enthielt kaum

Sächsische Landesbibliothek – Staats- und Universitätsbibliothek Dresden http://digital.slub-dresden.de/ppn335115675/36 gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Spuren weißlicher Flocken, besaß übrigens den charakteristischen Geruch und Geschmack.

Weil also ein Teil Pipronal unangegriffen geblieben und ein anderer, recht beträglicher, in Folge seiner Flüchtigkeit von dem Waßerstoffgase und von den Waßerdünsten hinweggerißen und so für mich verloren gegangen war, wiederholte ich den Versuch in abgeänderter Weise.

Acht Gramm Pipronal wurden in ungefähr sechszig Gramm Alkohol gelöst, dann eine gleiche Menge warmen Waßers zugesetzt, Natriumamalgam hinzugegeben und die Mischung bei Seite gesetzt unter gelegentlicher Erneuerung des Amalgams. Bald nach dem Erkalten bildete sich ein amorpher weißlicher Bodensatz, der, zuerst fälschlich für Pipronal gehalten, allmählich sich vermehrte.

Nach ungefähr vierzehn Tagen ward unterbrochen. Der Bodensatz ward abgeschieden, etwas mit kaltem Alkohol nachgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Daß es kein Pipronal war, gab sich sofort zu erkennen. Die Verbindung war auch in heißem Alkohol ziemlich schwer löslich und schied sich aus demselben nach längerm Stehen in gelblich-weißen, kleinen, harten, zu Dendriten vereinigten Krystallprismen ab. Diese reagirten neutral, schmolzen bei 198—199½° und schienen bei hoher Temperatur sich unzersetzt zu verflüchtigen.

Ob dieser Stoff in der Tat der vermutete Chinon-Alkohol war, darüber die erforderlichen Versuche anzustellen, war mir nicht mehr möglich, da die Zeit, die mir für diese Arbeit durch äußere Verhältniße begrenzt war, ihr Ende erreicht hatte.

Da er sofort in reinem Zustande ohne Nebenprodukte erhalten wird, kann er nur durch eine einfache, glatte Reaktion gebildet sein; erwägt man hierzu seine chemischen Eigenschaften, so kann man nicht zweifeln, daß es $C^8H^8O^3$ sei. Durchaus anomal wäre es, wenn der Waßerstoff den Sauerstoff des Aldehyds herausgerißen hätte, und auf diese

Weise die Grundverbindung, der Körper $C^8H^8O^2$, gebildet worden wäre.

Nach dem vielfach studirten Verhalten des Chinons und des Naphthochinons muste auch schweflige Säure die doppelte Bindung des Sauerstoffs lösen und Hydroxyl entstehen laßen.

Die Bildung eines Fettalkohols in der Seitenkette ist bei dieser Reaktion ziemlich sicher ausgeschloßen, die Neigung der Aldehyde aber, ihre Moleküle zu vervielfachen, oder unter mannigfachen Einflüßen Zersetzungsprodukte zu liefern, die selbst bei den einfachsten Aldehyden noch nicht zu Ende untersucht sind, macht befürchten, daß Körper entstehen, die nicht in ganz einfacher Beziehung zum Pipronal stehen.

Ich leitete durch eine siedende wäßrige, etwa anderthalbprozentige Lösung des Pipronals zwei Stunden lang einen lebhaften Strom schwefligsauren Gases, wobei nach der bekannten Art das verflüchtigte Waßer wieder zurückgeleitet ward. Das Resultat war: reines Pipronal und eine bedeutende Einbuße desselben, bewirkt durch das Durchstreichen der schwefligen Säure.

Darauf sättigte ich eine kalt bereitete wäßrige Lösung des Pipronals mit schwefliger Säure und schloß die Lösung dann in eine Röhre ein. Diese ward fünfmal acht Stunden auf 80—100° und zum Schluß im Sandbade während des Laufs eines Tages ganz allmählich bis auf 180° erhitzt. Der Lösung wurden die Stoffe mittels Aether entzogen und dieser dann abgedunstet. Eine Einwirkung hatte stattgefunden, aber nicht alles Pipronal war angegriffen. Ein Teil des nach dem Verdunsten des Aethers hinterbliebenen teils etwas krystallinischen, teils harzigen Gemenges lösete sich in Natronlauge und ward aus dieser durch Säuren amorph gefällt. Geruch und Geschmack waren bezeichnend; er glich darin ganz dem oben erwähnten Phenole.

Sächsische Landesbibliothek – Staats- und Universitätsbibliothek Dresden http://digital.slub-dresden.de/ppn335115675/38 gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Längere Einwirkung von schwefliger Säure in der Kälte ergab Aehnliches.

Auch durch diese Versuche ist die Bildung eines Phenols aus dem Pipronal wenn schon nicht bewiesen, doch wahrscheinlich gemacht. —

Für die Pipronylsäure gelten dieselben Betrachtungen. Gelingt es bei dieser das Doppelatom Sauerstoff durch zwei Hydroxyle zu ersetzen, so erhält man eine einbasische, dreiatomige Säure, welche mit der Oxysalicylsäure bedingt homolog und der Orsellinsäure isomer — wenn nicht vielleicht identisch mit derselben — sein wird.

Solche Umwandlung würde die hier betrachteten Verbindungen bekannten chemischen Familien anreihen.

Daß Einwirkung von freiwerdendem Waßerstoff stattfinde, habe ich nachgewiesen. Die Säure, welche, nach fünftägiger gelegentlich durch mäßiges Erwärmen unterstützter Einwirkung von Natriumamalgam auf eine wäßrige Lösung des reinen Kalisalzes, mit Salzsäure gefällt wurde, sinterte, als ich den Schmelzpunkt nahm, bei 167° plötzlich zusammen, bräunte sich dann allmählich, zeigte um 200° herum deutlich Spuren eines teilweisen Geschmolzenseins, war aber bei 220°, wo der Versuch wegen zu starker Bräunung unterbrochen wurde, noch nicht zusammengefloßen.

Bei der Reinheit des angewandten Kalisalzes hätte die Säure, wäre sie unverändert geblieben, auf einem Schlage und unzersetzt bei 228° schmelzen müßen.

Der chinonartige Charakter des Pipronals weist darauf hin, daß in der, durch eine andere Reaktion von der Piperinsäure sich ableitenden Protokatechusäure die Hydroxylgruppen eine benachbarte Stellung ($^1/_2$ Kekule) einnehmen und macht ferner — nach naheliegenden Gründen — es wahrscheinlich, daß Protokatechusäure und Hydrokarbochinonsäure identische Säuren seien, wofür die experimentellen Beweise schon zum Teil beigebracht sind.

Sächsische Landesbibliothek – Staats- und Universitätsbibliothek Dresden
http://digital.slub-dresden.de/ppn335115675/39
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Unentschieden muß ich noch laßen die Einfügungsart der Seitenkette. Die beiden Kohlenstoffatome derselben können entweder beide je einen Verbindungswert des Benzols sättigen, oder auch aneinandergekettet zusammen nur ein Waßerstoffatom vertreten. Man muß schwanken zwischen den Formeln

$$C^6H^2 \left\{ \begin{matrix} \overset{II}{O^2} \\ CH^3 \\ COOH \end{matrix} \right. \quad \text{und} \quad C^6H^3 \left\{ \begin{matrix} \overset{II}{O^2} \\ CH^2.COOH \end{matrix} \right.$$

oder in Worten ausgedrückt zwischen Methyl-Chinon-Ameisensäure und Chinon-Essigsäure. Nach der ersten Formel hätte man in der Pipronylsäure eine Toluilsäure, in welcher zwei Waßerstoffatome durch ein gedoppeltes Sauerstoffatom vertreten wären, nach der zweiten dagegen eine substituirte Alphatoluilsäure.

Säuren von diesem Gefüge käme eigentlich der Name „Oxysäure“ zu. Die Sitte aber hat diesen Namen sich einbürgern laßen für Säuren, die jetzt vielleicht richtiger mit „Hydroxysäure“ zu bezeichnen wären. Der Name Hydroxyl-Säure könnte dann noch dienen für die durch Chlor oder Nitrogruppe zu entschiedenen Säuren gewordenen Phenole. —

Die eben erwähnte, unbestimmt gelaßene Stellung der eingetretenen Kohlenstoffatome kann nur durch das Experiment entschieden werden. Läßt sich durch weitere Oxydation eine zweibasische Säure erhalten, so spricht das für die erste der obigen Formeln; bildet sich eine andere einbasische, unter Verlust von einem Kohlenstoffatome, so ist die zweite die richtige.

Obgleich der Versuch, die Piperinsäure mit Chromsäure zu oxydiren, nichts brauchbares lieferte, ist es dennoch angezeigt, den Versuch mit der Pipronylsäure zu wiederholen, denn letztere enthält die Atome in fester einfacher Bindung. Bei der Piperinsäure ist, bildlich gespro-

chen, der erste Angriff des Sauerstoffs so stürmisch, daß in den Einbruch des Seitenflügels das ganze Gebäude hineingerißen wird.

Vielleicht auch entstehen bei der Zersetzung des Kalksalzes mit Aetzkalk in hoher Hitze untersuchbare Verbindungen, deren Kohlenstoffgehalt, — entweder sieben oder sechs Atome im Molekül — die eine oder die andere Möglichkeit der Konstitution ausschließen würde.

Doch der Wege gibt es noch mehrere.

Ein kleiner Hinweis darauf, daß die Pipronylsäure nur eine Seitenkette enthalte, ist in der Bildung der Protokatechusäure mit sieben Kohlenstoffatomen aus Piperinsäure gegeben. Sicheres beweisen kann diese Reaktion nicht, da deren näherer Verlauf nicht ergründet ist.

VII.

Versuche die Piperinsäure zu bromiren.

Bei diesen Versuchen, deren Ausführung den schon beschriebenen nebenher gieng, leitete anfänglich die Ansicht, daß es möglich sei, mittels Brom Anlagerungsprodukte nach Art der Foster'schen Hydropiperinsäure zu bekommen, oder vielleicht eine Säure, welche durch gleichzeitige Anlagerung und Substitution gebildet sei. Also Säuren von den Formeln $C^{12}H^{10}Br^2O^4$ und $C^{12}H^8Br^4O^4$, Verbindungen, welche, wenn vorhanden, einen stark sauren Charakter zeigen mußten.

Mir ist die Darstellung solcher Säuren trotz vieler Versuche, die unter vielfach abgeänderten Bedingungen angestellt wurden, nicht gelungen. Brom greift sofort die

Sächsische Landesbibliothek – Staats- und Universitätsbibliothek Dresden http://digital.slub-dresden.de/ppn335115675/41 gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Verkettung der Kohlenstoffatome an und reißt diese auseinander, oder es wirkt auf verschiedene Moleküle der Säure ungleichartig. Ich bekam mannigfache bromhaltige Spaltungsprodukte, deren chemische Art und deren Zusammensetzung, soweit solche ermittelt wurden, zunächst nichts aufklärten über die Konstitution der Piperinsäure, sondern eher das Urteil zu verwirren im Stande waren. Es waren diß die Mittelglieder einer weitergehenden Zersetzung, welche mit der Bildung von Körpern abschloß, die zum Pipronal in nahem Zusammenhange standen, beziehentlich letzteres selbst waren.

A. Bromeinwirkung bei Gegenwart von Wasser.

Brom wirkt auf die Piperinsäure, wenn Waßer zugegen, vorzugsweise oxydirend.

Bringt man Brom zu Piperinsäure, welche in Waßer aufgeschwemmt ist, so bleibt bei einer Brommenge, welche das Verhältnis von zwei Molekülen Brom auf ein Molekül Piperinsäure um ein beträgliches übersteigt, ein großer Teil der Piperinsäure unangegriffen. Heftige Einwirkung findet nicht statt. Die wäßrige Lösung enthält neben viel Bromwasserstoff an organischen Verbindungen nur geringe Spuren, und ich ließ diese nach einigen Versuchen unberücksichtigt. Aus dem krümeligen, rötlich-weißlichen Gemenge gewann ich die Piperinsäure wieder durch Lösen in Alkohol und Auskrystallisiren. Im Alkohol gelöst blieb ein neutral reagirendes, harziges, braunes Produkt, von dem ein Teil etwas in Waßer, ein anderer mehr in Aether löslich war, aber auf keine Weise in bestimmte Verbindungen sich trennen ließ. Jeder Anteil, den ich durch verschiedene Lösungsmittel getrennt zu haben meinte, gab mit einer verdünnten Sodalösung der Destillation unterworfen, ein weißes, festes Sublimat; der in Waßer lösliche jedoch scheinbar am meisten.

Sächsische Landesbibliothek – Staats- und Universitätsbibliothek Dresden http://digital.slub-dresden.de/ppn335115675/42 gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Indem ich auf eine größere Menge Piperinsäure Brom einwirken ließ, die unveränderte Säure, wie oben angegeben, abschied, die alkoholische Lösung verdampfte und dann das ausgeschiedene harzige Gemenge ohne weiteres einer Destillation aus schwach alkalischer Lösung unterwarf, erhielt ich das Sublimat in genügender Menge. Gereinigt wurde es durch nochmalige Sublimation mit den Waßerdämpfen und Umkrystallisation aus Alkohol. Die Sublimation gelingt am besten aus einer Retorte mit weitem Halse, dem man noch ein weites, in den vorgelegten Kolben reichendes Glasrohr anfügt. Man unterhält ein möglichst gelindes Sieden, ohne irgendwo zu kühlen, und bald legen sich lange Nadeln spinnewebeartig der Wandung des Retortenhalses an. Während das Rohprodukt in kleinen lockern Ballen übergeht, verstopft das gereinigte sofort mit seinen sich verfilzenden Nadeln die engen Kühlröhren.

Die Analysen dieser Verbindung gaben folgende Zahlen. Die Substanz war bei allen bei 75—90°, bis Gewichtskonstanz eintrat, getrocknet. Zu den drei ersten Analysen diente ein Stoff, der aus Benzol, welches, wie sich nachher auswies, eine Spur nicht flüchtigen Harzes gelöst enthielt, umkrystallisirt war.

I. 0,1095 Gr. gaben
0,1698 CO^2 = 42,29 % C,
0,0241 H^2O = 2,45 % H;

II. 0,2337 Gr. gaben
0,3601 CO^2 = 42,02 % C,
0,0476 H^2O = 2,26 % H;

III. 0,1502 Gr. gaben
0,0316 H^2O = 2,34 % H;

IV. 0,3176 Gr. gaben
0,4819 CO^2 = 41,40 % C,
0,0630 H^2O = 2,20 % H;

Sächsische Landesbibliothek – Staats- und Universitätsbibliothek Dresden http://digital.slub-dresden.de/ppn335115675/43 gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

V. 0,2048 Gr. gaben
0,1687 AgBr = 35,06 % Br;
VI. 0,2113 Gr. gaben
0,1729 AgBr = 34,83 % Br.

Diese Prozentgehalte führten auf die Formel $C^8H^5BrO^3$.

	berechnet	gefunden					
		I	II	III	IV	V	VI
C^8	41,92 %	42,29	42,02	—	41,40	—	—
H^5	2,18 %	2,45	2,26	2,34	2,20	—	—
Br	34,93 %	—	—	—	—	35,06	34,83
O	20,97 %	—	—	—	—	—	—

Nachdem das Pipronal aufgefunden worden war, muste ich in dieser Verbindung sofort seine Monobromverbindung vermuten. Der Versuch erhob diese Vermutung zur Gewisheit.

Anderthalb Gramm wurden in ungefähr zwanzig Gramm Alkohol gelöst, der anderthalbfache Raumteil Waßer zugesetzt, wodurch eine geringe Fällung entstand, und dann Natriumamalgam hinzugetan.

Die Einwirkung, welche ab und zu durch Erwärmung unterstützt worden war, ward nach vier Tagen unterbrochen, von der hellweingelben Flüßigkeit der Alkohol bei gelindester Temperatur abdestillirt und der flüßige Rückstand mit Aether geschüttelt. Der Aether gab beim Verdunsten einen öligen Stoff, schwerer als Waßer, den ich jetzt für unreines Pipronal halte. Leider unterließ ich es, ihn in eine Kältemischung zu bringen, ob er erstarre. Geringe Unreinigkeiten nehmen dem Pipronal die Eigenschaft, bei Temperaturen, die nahe dem Schmelzpunkt liegen, fest zu werden.

Eine Hälfte unterwarf ich der Destillation mit den Waßerdämpfen, nachdem ich einige Tropfen einer konzentrirten Permanganatlösung zugesetzt hatte. Es destillirte reines, festes Pipronal (Schmelzpunkt 36°) über.

Sächsische Landesbibliothek – Staats- und Universitätsbibliothek Dresden http://digital.slub-dresden.de/ppn335115675/44 gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Die andere Hälfte ward mit mehr Permanganat versetzt. Hier konnte kein Destillat erhalten werden; aus dem Rückstand aber schied Salzsäure eine weiß gefällte Säure ab.

Die alkalische Flüßigkeit, der das Pipronal entzogen war, trübte sich auf Zusatz von Schwefelsäure. Aether belud sich aus diesem Liquor mit einem Stoffe, der in allen Eigenschaften dem oben beschriebenen Phenol glich.

Das Monobrompipronal ist unlöslich in kaltem Waßer, etwas löslich in heißem. Leicht gelöst wird es von siedendem Alkohol; der gröste Teil krystallisirt beim Erkalten in langen, zarten, biegsamen, farblosen, glänzenden Nadeln aus. Weniger gelöst wird es von Aether. Aus siedendem Benzole, welches viel desselben löst, krystallisirte es mir einmal in harten, zusammengeschobenen, schiefen Tafeln.

Es schmilzt bei $128^1/_2$—$129^1/_2°$ ohne Zersetzung, bei 170° ist es noch unverändert farblos.

Schon bei 70° verflüchtigt es sich in merklichem Maße. Der Eigenschaft, mit den Waßerdämpfen in hohem Grade flüchtig zu sein, ist schon oben Erwähnung geschehen.

Aus dem Monobrompipronal ward eine Nitroverbindung dargestellt. Auf dem ebenen Boden eines Becherglases ward eine ganz dünne Schicht des fein zerteilten Stoffs ausgebreitet und, während gut gekühlt ward, rauchende Salpetersäure aufgetröpfelt. Einige rote Dämpfe traten auf. Die rote Lösung ward in viel Waßer geschüttet und der gelbliche Absatz nach dem Auswaschen wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Die erste Krystallisation bestand aus kleinen, harten, glänzenden, zugespitzten Säulchen; nach mehrmaligem Umkrystallisiren aber ward die Verbindung in ziemlich langen, zerbrechlichen, fedrig angeordneten, glanzlosen Nadeln erhalten. Ihre Farbe war gelb. Sie schmolz bei 172—$173^1/_2°$ ohne Zersetzung und verbrannte auf dem Platinbleche unter ganz schwacher Verpuffung.

Sächsische Landesbibliothek – Staats- und Universitätsbibliothek Dresden http://digital.slub-dresden.de/ppn335115675/45 gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Sie ist unlöslich in kaltem Waßer; schwer löslich in kaltem, etwas leichter löslich in heißem Alkohol.

Die schließlich erhaltene Menge reichte nur aus, zwei Brombestimmungen zu machen, die aber nicht günstig ausfielen.

I. 0,2180 Gr. trockner Substanz gaben 0,1387 AgBr = 27,07 % Br.

II. 0,2216 Gr. trockner Substanz gaben 0,1448 AgBr = 27,80 % Br.

Mononitrobrompipronal verlangt 29,20 % Br, die Dinitroverbindung 25,09 % Br.

Vielleicht sind die beiden Verbindungen sehr ähnlich in ihren Eigenschaften, so daß der von mir analysirte Körper ein Gemenge beider zu annähernd gleichen Teilen gewesen ist.

Bromirung bei Gegenwart von Wasser und Aether.

Die lange vergeblich gesuchte Muttersubstanz des Monobrompipronals lernte ich darstellen, als ich, um Monobrompipronal zu erhalten, zu der Piperinsäure, welche in Waßer fein zerteilt war, einen bedeutenden Bromüberschuß in ätherischer Lösung setzte. Ich tat diß in der Absicht, auf diese Weise endlich alle Piperinsäure zu zersetzen und des lästigen Wiedergewinnens der Säure überhoben zu sein. Als ich das entstandene flüßige rote Gemenge mit kohlensaurem Natron im Ueberschuß versetzt hatte, entfärbte es sich, und es bildete sich bald ein Niederschlag weißer Blättchen, während nach kurzer Weile die Flüßigkeit aus dem farblosen Zustande in einen dunkelbraunen übergieng. Die Blättchen gaben mit Sodalösung destillirt das Monobrompipronal sofort von reiner Beschaffenheit.

Ich übergehe die Versuche, welche angestellt wurden, diese unter den Händen gelegentlich verschwindende Substanz sicher und ohne Verlust darzustellen, und gebe hier die Vorschrift, nach welcher ich zuletzt arbeitete.

Sächsische Landesbibliothek – Staats- und Universitätsbibliothek Dresden http://digital.slub-dresden.de/ppn335115675/46 gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Acht Teile Piperinsäure verteilt man in hundert und fünfzig Teilen Waßer und mischt sie unter starkem Schütteln in einem hohen und schmalen Glasgefäße mit einer Lösung von fünf und zwanzig Teilen Brom in fünfzig Teilen Aether. In der Ruhe setzt sich bald eine schwere, rotgefärbte, ätherische Lösung zu Boden. Dann gibt man hinzu dreihundert und fünfzig Maßteile einer bei ungefähr 10° gesättigten Sodalösung und schüttelt wieder stark.

Die Flüßigkeit enfärbt sich, der Aether geht nach oben, und bald erscheinen überall, hauptsächlich aber an der Grenze der beiden Flüßigkeiten kleine perlmutterglänzende Blättchen, welche schließlich wie ein zarter Schmand oben schwimmen.

Die Wirkung der Sodalösung ist eine doppelte. Sie beseitigt schnell den zersetzenden Einfluß der Bromwaßerstoffsäure und bewirkt die Ausscheidung der in reinem Waßer beträglich löslichen Blättchen. Aus letzterm Grunde muß die Lösung kalt und konzentrirt genommen werden.

Der ausgeschiedene Krystallbrei wird mit der ätherischen Lösung möglichst schnell abgehoben, auf ein Filter gebracht und mit Aether gut nachgewaschen [1]), dann ausgepresst und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Man erhält so fast vier Fünftel der angewandten Piperinsäure einer weißen, wie Talk glänzenden und wie Talk sich anfühlenden Verbindung, deren Reindarstellung aber noch viele Umstände erfordert.

Die Masse enthält noch kohlensaures Natron, welches in Lösung später schädlich wirkt, eine in Alkohol schwer lösliche Beimengung und ein braunes schmieriges Harz, welch letzteres vielleicht bei der Arbeit sich bildet. Man reibt die trockne Masse mit Waßer an, wäscht etwas nach, presst aus, trocknet wieder, wobei eine Temperaturerhöhung

---

[1]) Ueber die ätherische Lösung siehe weiter unten.

Sächsische Landesbibliothek – Staats- und Universitätsbibliothek Dresden http://digital.slub-dresden.de/ppn335115675/47 gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

ängstlich zu vermeiden und krystallisirt zunächst aus absolutem Alkohol um.

Durch abwechselndes Umkrystallisiren aus ziemlich verdünntem und aus absolutem Alkohol mit und ohne Zuhülfenahme von Wärme läßt endlich die Verbindung sich rein erhalten.

In kaltem Waßer ist sie schwer löslich, ziemlich leicht löslich aber in heißem; aus dieser Lösung scheidet sie sich in Blättchen ab. In heißem Alkohol löst sie sich fast in jedem Verhältnisse. Sie krystallisirt aus demselben in großen, regelmäßig ausgebildeten, sechsseitigen Täfelchen, seltner — bei langsamem Verdunsten erhalten — in Rhomboëdern. Aether löst ihn nicht. Alle diese Verhältnisse treten nur am reinen Stoff hervor.

Ueber 80° erwärmt werden die Krystalle gelblich, sie schmelzen bei 127°. Eben darüber erhitzt, bei etwa 128°, gerät das Geschmolzene in stürmisches Sieden und nimmt eine schön grüne Farbe an. Wird langsam weiter erwärmt, so dauert im engen Röhrchen das Sieden bis 136°; das dann Hinterbleibende überzieht die Wandung des Röhrchens wie ein brauner Lack.

Wird die Verbindung mit Waßer erhitzt, welches eine Spur Säure enthält, so schmilzt sie, ohne sich in dem Maße wie in reinem Waßer zu lösen, bleibt aber farblos. Wieder erstarrt scheint sie die Fähigkeit aus Alkohol zu krystallisiren verloren zu haben.

In Alkalilauge löst sie sich; ohne Verzug zugesetzte Säuren fällen schon einen veränderten Körper.

Mit kohlensauren Alkalien in wäßriger Lösung erhitzt verflüchtigt sich aus ihr die Gruppe des Monobrompipronal. Was in der Flüßigkeit außer Bromnatrium und kohlensaurem Natron hinterbleibt, ist noch nicht nachgewiesen. Oxalsäure und Essigsäure bilden sich nicht.

Der Analyse stellte sich die Eigenschaft hindernd in den Weg, daß die lufttrocknen Krystalle, ohne zu verwit-

Sächsische Landesbibliothek – Staats- und Universitätsbibliothek Dresden http://digital.slub-dresden.de/ppn335115675/48 gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

tern oder sonst ihr Ansehen zu ändern, über Schwefelsäure langsam Waßer abgaben und solches mit der grösten Neigung wieder anzogen. Folgendes Beispiel führe ich an:

0,4517 Gr., welche schon drei Tage über Schwefelsäure gestanden, waren an fünf aufeinanderfolgenden Morgen um je 0,0003—0,0005 leichter geworden; sie wogen jetzt 0,4502 Gramm. Darnach blieben sie zufällig acht Tage lang über Schwefelsäure unberührt liegen; nun wogen sie 0,4432 Gr. Darauf wurden sie im Trockenschrank bis zu 80° erwärmt. Nach dem Erkalten unter der Glocke über Schwefelsäure wogen sie wiederum 0,4510 Gr. Die Verbrennung brachte schließlich zu wenig Kohlenstoff und zu viel Waßerstoff.

Und ferner. Von einer Probe, die zwei Tage lang im luftleeren Raum über Schwefelsäure aufbewahrt gewesen war, ward etwas in ein vollständig trocknes, verstöpselbares Wiegegläschen geschüttet, diß sofort gewogen und wiederum nach vier und zwanzigstündigem Liegen über Schwefelsäure. Bei 0,4433 Gr. Substanz war das Gewicht um sieben Milligramm vermindert. Ich denke mir, daß im Augenblicke des Umschüttens soviel Waßer angezogen worden ist.

Folgende Analysen beziehen sich auf Substanzen, welche über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur, bis Gewichtskonstanz eintrat, getrocknet waren.

I. 0,3131 Gr. gaben
0,2722 CO^2 = 23,73 % C,
0,0518 H^2O = 1,84 % H;

II. 0,3187 Gr. gaben
0,2779 CO^2 = 23,78 % C,
0,0542 H^2O = 1,89 % H;

III. 0,3299 Gr. gaben
0,4122 AgBr = 53,17 % Br;

IV. 0,4258 Gr. gaben
0,5268 AgBr = 52,65 % Br.

Sächsische Landesbibliothek – Staats- und Universitätsbibliothek Dresden
http://digital.slub-dresden.de/ppn335115675/49
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Die Formel $C^{12}H^{10}Br^4O^8$ verlangt

C = 23,92 %
H = 1,66 „
Br = 53,15 „

Diese Formel ist indes bedenklich, denn es ist schwer erklärlich, wie ein Körper von den vorliegenden Eigenschaften aus einer Säure gleichen Kohlenstoffgehalts sich herleite.

Das oben geschilderte Verfahren liefert noch einen anderen von der Piperinsäure sich ableitenden Stoff, der zum Pipronal in ähnlich naher Beziehung steht.

Derselbe ist in den ätherischen Flüßigkeiten enthalten. Nachdem diese hinlänglich abgedampft waren, schieden sich kleine weiße Krystallnadeln ab, während ein braunes schmieriges Harz gelöst blieb. Ihre Menge beträgt ungefähr ein Viertel der angewandten Piperinsäure.

Durch Nachwaschen mit Aether und zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol glaubte ich die Verbindung genügend gereinigt zu haben. Aus der erkaltenden alkoholischen Lösung scheidet sie sich in farblosen, kurzen, dicken Krystallnadeln aus.

Diese sind unlöslich in Waßer, schwer löslich in Aether, schwerer noch in kaltem Alkohol. Von siedendem Alkohol bedürfen sie nach annähernder Schätzung sechszig Teile zur Lösung.

Sie schmelzen bei 135 136½°, die geschmolzene Masse indessen erstarrt nicht krystallinisch, sondern bleibt durchsichtig und harzartig.

Kalte Aetzkalilauge wirkt nicht ein, sowie aber eben erwärmt wird, tritt Zersetzung ein. Die Flüßigkeit färbt sich rot und unten scheidet sich ein rotes Oel ab. Das Oel ist Pipronal; mit den Waßerdämpfen geht es in reinem Zustande über.

In kochender Lösung bewirken kohlensaure Alkalien dieselbe Zersetzung; die Lösung färbt sich nicht so sehr

Sächsische Landesbibliothek – Staats- und Universitätsbibliothek Dresden http://digital.slub-dresden.de/ppn335115675/50 gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

wie bei Gegenwart von Aetzalkali. In der rückständigen Lauge ist eine Säure enthalten, auf Zusatz von Salzsäure wird eine dunkel gefärbte amorphe Masse gefällt.

Bei einem vorläufigen Versuche mit Natriumamalgam trat ziemlich bald Lösung ein. Aus dieser Lösung konnte zunächst mit Säuren ein Stoff gefällt werden, der ungefähr bei 213° schmolz, gelöst blieb dann noch eine in Aether lösliche, neutrale, flüßige Verbindung.

Folgende Analyse machte ich. Die Krystalle, welche über 80° erwärmt gelb werden, waren bei 75—80° getrocknet, bis ihr Gewicht blieb.

I. 0,2483 Gr. gaben
0,3474 CO^2 = 38,14 % C,
0,0468 H^2O = 2,09 % H;

II. 0,1958 Gr. gaben
0,2752 CO^2 = 38,40 % C,
0,0368 H^2O = 2,09 % H;

III. 0,3106 Gr. gaben
0,4355 CO^2 = 38,24 % C,
0,0605 H^2O = 2,16 % H;

IV. 0,2034 Gr. gaben
0,1980 AgBr = 41,44 % Br;

V. 0,2597 Gr. gaben
0,2539 AgBr = 41,60 % Br;

VI. 0,4106 Gr. gaben
0,3967 AgBr = 41,11 % Br.

Diese Werte führen zu Formeln, die keine Beziehungen zu der Piperinsäure zu erkennen geben, und deren ich, ohne Abkömmlinge der Verbindung untersucht und analysirt zu haben, keine hier aufzustellen wage.

Uebrigens verlangt die Formel

$C^{12}H^8Br^2O^4$ = C 38,30 %
H 2,13 „
Br 42,55 „

Sächsische Landesbibliothek – Staats- und Universitätsbibliothek Dresden http://digital.slub-dresden.de/ppn335115675/51 gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Diese Prozentwerte nähern sich den gefundenen in dem Maße, daß die Frage nahe zu liegen scheint, ob nicht etwa eine Verbindung beigemischt gewesen sei, deren Kohlenstoff- und Waßerstoffgehalt wenig, deren Bromgehalt aber viel Einfluß auf das Resultat der Analyse gehabt habe.

Uebrigens gleichen sich beide Formeln $C^{12}H^{10}Br^4O^8$ und $C^{12}H^8Br^2O^4$ in der Unverständlichkeit ihrer Ableitung von der Piperinsäure.

Die Untersuchung dieser beiden Verbindungen ist noch nicht abgeschloßen. Es muß gesucht werden, Abkömmlinge zu erhalten, deren Eigenschaften erlauben, mit Sicherheit zu entscheiden, wann sie rein seien, und zwar darf sich aus diesen die Pipronalgruppe noch nicht abgespalten haben.

B. Einwirkung von Brom bei Abwesenheit von Wasser.

Gibt man zu Aether, in welchem man Piperinsäure verteilt hat, allmählich Brom, so tritt mit jedem Tropfen eine entsprechende Lösung ein, welche vollständig ist, sowie auf ein Molekül Piperinsäure zwei Moleküle Brom verbraucht sind. Mehrere Versuche gaben genau dasselbe Ergebnis. Erwärmung findet kaum statt. Verdampft man den Aether der dunkel weingelb gefärbten Lösung, so hinterbleibt eine hochgelbe, schmierige Masse, ein Gemenge von mindestens drei Verbindungen.

Durch Kneten mit oft erneuertem Waßer ward zunächst die Bromwaßerstoffsäure entfernt, dann die jetzt pflasterähnliche Masse in Alkohol verteilt, auf ein Filter gegeben und mit Alkohol nachgewaschen. Etwas blieb ungelöst in Gestalt eines weißen Pulvers zurück. Diß löste sich in warmem Alkohol und krystallisirte aus diesem in farblosen Nadeln, die saure Eigenschaften zeigten. Versuche, die Verbindung rein zu gewinnen, mislangen. Immer nur das erste Mal krystallisirte sie, später nie wieder, ebensowenig wie die dargestellten Salze.

Sächsische Landesbibliothek – Staats- und Universitätsbibliothek Dresden http://digital.slub-dresden.de/ppn335115675/52 gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Die alkoholische Lösung ward wieder bei 20° zur Trockene gebracht und mit einer schwachen Lösung von kohlensaurem Kali behandelt. Es löste sich eine Säure, welche aber stets gelb und harzig sich abschied und auch amorphe Salze bildete, während eine Verbindung ungelöst blieb, welche nach der Reinigung sich durch ihren Schmelzpunkt und alle anderen Eigenschaften als die oben beschriebene auswies, deren Zusammensetzung ungefähr der Formel $C^{12}H^{8}Br^{2}O^{4}$ entspricht.

Diese Verbindung scheint sich bei jeder Einwirkung von Brom und stets im gleichen Mengenverhältnis zu bilden. Sie war die einzige, welche erhalten werden konnte, als eine große Menge in Aether ohne Waßer bromirter Piperinsäure nach kurzem Stehen mit einer verdünnten Sodalösung zusammengebracht ward. Was sich sonst gebildet hatte, gieng bei dieser Behandlung in dunkle Schmiere über.

In viel siedendem Benzol löst sich die entsäuerte gelbe Maße vollständig zu einer dunkel gefärbten Flüßigkeit, aus welcher nach dem Erkalten eine graue krystallinische Substanz sich absetzt. Behandelt man diese mit heißem Alkohol, so wird eine kohlige Substanz abgesondert, während eine gelb gefärbte Säure in Lösung geht. Diese Säure krystallisirt aus Alkohol in kleinen verworrenen Nadeln, die bei 190—195° schmelzen und gibt ein in kaltem Waßer sehr schwer lösliches, in glänzenden Blättchen krystallisirendes Natronsalz. Sie ist bromhaltig.

Eine nähere Untersuchung stellte ich nicht an, einenteils weil sie nur in geringer Menge auftrat, andernteils weil sie auf einem Wege erhalten worden war, der die Möglichkeit, eine einfache Bildungsart nachzuweisen, unwahrscheinlich erscheinen ließ.

Die Bestrebungen, den Gang dieser vermeintlich gesetzmäßig und stets gleich verlaufenden Zersetzung der Pi-

Sächsische Landesbibliothek – Staats- und Universitätsbibliothek Dresden
http://digital.slub-dresden.de/ppn335115675/53
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

perinsäure zu erkennen, scheiterte an den unerquicklichen Eigenschaften der entstandenen Verbindungen.

VIII.

Einiges über die Hydropiperinsäure.

Ehe die Piperinsäure obige Resultate gegeben hatte, lag die Annahme nahe, daß die Hydropiperinsäure durch die Einschaltung von zwei Waßerstoffatomen eine beständigere Säure geworden sei, und daß sie in Fällen, wo die Piperinsäure zuweitgegangene Zersetzungen lieferte, noch brauchbares Material geben werde.

Sie ward deshalb in den Kreis der Untersuchungen gezogen, erwies sich aber als durchaus in keiner Weise irgendwie beständiger.

Die Hydropiperinsäure ward nach der Foster'schen Vorschrift dargestellt. Die von mir erhaltene Säure zeigte im reinen Zustande einen andern Schmelzpunkt, als Foster angibt. Dieser hat 63—64°, ich fand ihn zu $70^1/_2$—$71^1/_2$°.

Der Versuch, den Siedepunkt zu bestimmen, gelang nicht, bei 202° trat unter heftigem Aufschäumen Zersetzung ein; der Rückstand war ein brauner Theer.

Als Oxydationsprodukt mit Chromsäure konnte ich neben Kohlensäure noch etwas Essigsäure nachweisen; andere Säuren hatten sich nicht gebildet.

Mit Salpetersäure erhielt ich die Foster'sche Nitrosäure, die sich durch ihre Eigenschaften allem weitern Studium entzog. Daneben war viel Oxalsäure gebildet worden.

Uebermangansaures Kali wirkt, wie auf die Piperinsäure, Pipronal bildend, aber unter Auftreten von Nebenprodukten.

Sächsische Landesbibliothek – Staats- und Universitätsbibliothek Dresden http://digital.slub-dresden.de/ppn335115675/54 gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Vier Gramm Hydropiperinsäure wurden mit Sodalösung genau neutralisirt und dann eine Lösung von zwei Gramm Permanganat zugegeben. Durch Abdestilliren dieses Gemisches ward Pipronal in weniger reinem Zustande — Schmelzpunkt 34—40° — erhalten; der Rückstand gab mit Säuren einen schwarzen, harzig-klebrigen Niederschlag. Einen solchen teerartigen Körper hatte piperinsaures Kali während keiner Stufe der Zersetzung gegeben.

Brom wirkt bei Gegenwart von Waßer ähnlich wie auf die Piperinsäure. Auch hier entstand ein neutraler bromhaltiger Körper, und viel Hydropiperinsäure blieb unzersetzt.

Zwanzig Gramm Säure wurden mit Waßer verrieben und zwei und dreißig Gramm Brom in Pausen zugesetzt; die gebildete teigig-bröckliche Masse ward mit Waßer durchgeknetet, ausgewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet. Zur Abscheidung der Hydropiperinsäure ward diese Masse entweder in möglichst wenig Alkohol gelöst und diese Lösung in eine wäßrige von kohlensaurem Natron gegoßen oder auch gradeswegs mit einer Sodalösung verrieben. In beiden Fällen schied sich die Verbindung ab derart, daß sie entweder ungehindert durchs Filter lief, oder auch die Poren des Papiers verstopfte und das Filtriren unterbrach. Nach drei Monaten hatte sie sich als einigermaßen fester Schlamm abgesetzt, welche, nachdem die überstehende Flüßigkeit möglichst genau abgegoßen war, auf vielfach zusammengelegtes Löschpapier ausgebreitet und bei gelinder Temperatur getrocknet ward.

Die Reinigung war ungemein erschwert durch ein farbloses Harz, welches sowohl die Krystallisation verhinderte, als auch von den endlich gebildeten Krystallen eingeschloßen ward.

Aus der heißbereiteten Lösung in absolutem Alkohol sonderten sich nach langem Stehen strahlig-krystallinische, halb blumenkohlartige, halb warzige Gruppen aus, welche

Sächsische Landesbibliothek – Staats- und Universitätsbibliothek Dresden http://digital.slub-dresden.de/ppn335115675/55 gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

von dem Harze, welches der Glaswandung anhieng, mechanisch getrennt wurden. Diß ward oft wiederholt und zwischendurch auch verdünnter Alkohol zur Lösung benutzt, bis die Verbindung endlich, scheinbar vom Harze befreiet, in sehr kleinen nadelförmigen Kryställchen aus der erkalteten alkoholischen Lösung sich abschied.

Sie löst sich etwas in siedendem Waßer und scheidet sich in Flocken, aus mikroskopischen Krystallen zusammengehäuft, beim Erkalten ab.

In heißem Alkohol löst sie sich in jedem Verhältnisse. Aus übersättigter Lösung scheidet ein Teil beim Erkalten harzig sich ab. Diß Harz wird aber nach einigen Tagen fest und krystallinisch. Von Aether wird sie in der Wärme in ziemlichem Maße aufgenommen.

Sie schmolz bei 94°, die geschmolzene Maße ward aber erst bei 97½° klar und durchsichtig.

Schwach saure und schwach alkalische Flüßigkeiten zersetzen sie nicht. Sie ist überhaupt weit beständiger als die obigen Bromverbindungen.

Obgleich nach dem Schmelzpunkt die Substanz noch nicht für ganz rein angesehen ward, unterwarf ich sie doch, um einen ungefähren Begriff ihrer Zusammensetzung zu bekommen, der Analyse.

Zur Verbrennung ward das Schiffchen mit dem Inhalt bei 100° getrocknet, zur Brombestimmung aber über Schwefelsäure bis zu konstantem Gewichte.

I. 0,2755 Gr. gaben
0,4745 CO^2 = 46,97 % C,
0,0729 H^2O = 2,94 % H;

II. 0,2928 Gr. gaben
0,5067 CO^2 = 47,20 % C,
0,0731 H^2O = 2,77 % H;

III. 0,2780 Gr. gaben
0,1967 AgBr = 30,11 % Br;

IV. 0,3887 gr. gaben
0,2685 AgBr = 29,46 % Br.

Sächsische Landesbibliothek – Staats- und Universitätsbibliothek Dresden
http://digital.slub-dresden.de/ppn335115675/56
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Diese Zahlen berechnen sich nicht auf irgendwie verständliche Formeln und es gilt von dieser Verbindung dasselbe wie von den obigen Zersetzungsprodukten der Piperinsäure mit Brom.

Nachdem eine größere Menge von ihnen dargestellt, wird die Untersuchung wieder aufgenommen und versucht werden, aus ihren Abkömmlingen ihre chemische Natur zu erkennen.

IX.

Zum Schluß sei es mir noch erlaubt, die Resultate meiner Arbeit, so weit sie sich auf die gestellte Frage, welcher Ort der Piperinsäure in einer wißenschaftlichen Anordnung aller chemischen Verbindungen zukomme, beziehen, in kurze Sätze zusammenzufaßen. Diesen schließen sich einige — wie ich mir nicht verhehle — gewagte Betrachtungen an, wie man das Gefüge der Piperinsäure annehmen könne.

I. Die Piperinsäure ist einbasisch (Strecker).
II. Sie enthält kein Hydroxyl.
III. Sie enthält kein mittels Sauerstoffs verkettetes Alkoholradikal.
IV. Sie enthält einen Benzolkern, der bei der Oxydation in Form von Pipronal oder dessen Substitutionsprodukten sich abspaltet. —

Nehmen wir an, daß die chinonartige Bindung zweier Sauerstoffatome in der Piperinsäure schon vorhanden sei, und laßen wir einstweilen die Bildung der Protokatechusäure uns ein Beweis sein dafür, daß nur *ein* Waßerstoffatom der Benzolgruppe von der Seitenkette ersetzt sei, so

Sächsische Landesbibliothek – Staats- und Universitätsbibliothek Dresden http://digital.slub-dresden.de/ppn335115675/57 gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

können wir uns im Piperinsäure-Moleküle die Atome folgender Weise gelagert denken:

$$C^6H^3 \begin{cases} = \overset{II}{O}^2 \\ - \\ - CHH \\ - CH \\ = CH \\ - CH \\ = CH \\ - COOH \end{cases}$$

Diß könnte man ungefähr bezeichnen als Eintritt von Chinon in Sorbinsäure.

Wenn aber bei der Oxydation man gewissermaßen ein Abbrechen der mit ruhenden Verwandtschaftseinheiten überladenen Seitenkette annehmen muß, so bleibt es unerklärt, weshalb ein Stoff mit acht Kohlenstoffatomen gebildet wird, weshalb nicht dort diese Seitenkette abgespalten wird, wo ihr das erste abnorm gesättigte Kohlenstoffatom eingefügt ist, sondern wo Kohlenstoff und Kohlenstoff mit zwei Affinitäten aneinanderhängen.

Diesem Bedenken entgeht man durch eine Auffaßung, die in folgender Formel ausgedrückt wird:

$$C^6H^2 \begin{cases} = \overset{II}{O}^2 \\ - CH^3 \\ - CH \\ = CH \\ - CH \\ = CH \\ - CH \\ = CH \\ - COOH \end{cases}$$

Hiernach sehen wir wohl ein, daß das erste Produkt einer Sauerstoffeinwirkung ein Stoff von der Zusammensetzung des Pipronals sein kann, nämlich:

$$C^6H^2 \begin{cases} = \overset{II}{O}^2 \\ - CH^3 \\ - CHO \end{cases},$$

für welche Formel indes noch der Beweis zu liefern.

Nur gegen die Präexistenz chinonartigen Sauerstoffs erheben sich einige Bedenken.

Es ist bekannt, daß diese Bindung im Chinon durch Waßerstoff in statu nascendi gelöst wird. Wir haben gute Gründe anzunehmen, daß auch, wenn dem Chinon eine Seitenkette eingefügt ist, die Bindung leicht aufgehoben werden kann. Wenn uns die Pipronylsäure eine zweimal Hydroxyl enthaltende Säure liefert, weshalb dann die Pi-

Sächsische Landesbibliothek – Staats- und Universitätsbibliothek Dresden http://digital.slub-dresden.de/ppn335115675/58 gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

perinsäure nicht? — Um diß Letztere zu erklären, müste man sich zu der Ansicht zwingen, daß eine Vergrößerung des Moleküls, daß eine höhere Komplikation der Seitenkette die erwähnte, so charakteristische Eigenschaft aufhebe.

Daß aber die Piperinsäure eine dreiatomige Säure zu liefern nicht im Stande sei, steht wohl fest.

Die Hydropiperinsäure, die doch durch Waßerstoffanlagerung entstanden ist, ist einbasisch, einatomig; vergebens hat Foster versucht, eine Acetyl-Hydropiperinsäure darzustellen; auch schweflige Säure wirkt nicht, wie zu erwarten stünde, auf Piperinsäure ein. —

Dem Eintritt des Waßerstoffs in die Piperinsäure schließt sich eine gleichzeitige Lockerung der Kohlenstoffbindung an. Findet der Eintritt in die Seitenkette statt, was nach obigen Formeln wahrscheinlicher wäre, so muß man nach manchen Analogien eine beständigere Säure erwarten.

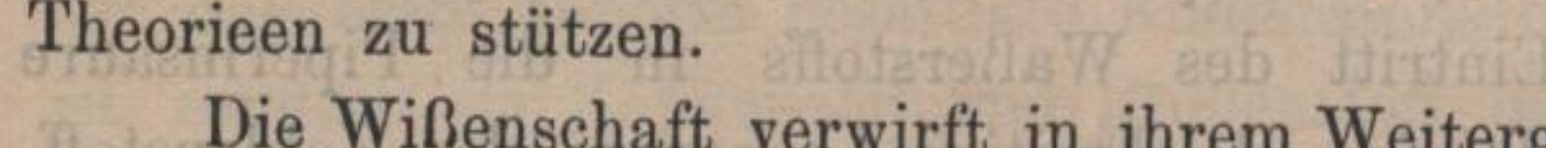
Daß aber die Hydropiperinsäure so durchaus nicht beständiger ist, läßt jenen Eintritt bezweifeln und im Gegenteil vermuten, daß sie entstehe durch Lockerung der Kohlenstoffbindung im Benzolringe, und daß sie also der Hydrophthalsäure vergleichbar sei.

Auch erklären die obigen Formeln kaum die Unbeständigkeit der Piperinsäure, die so ausnahmslos sich zeigt, sowie eine Mineralsäure gegenwärtig ist.

Diese Betrachtungen führen zur Frage, ob nicht in der Piperinsäure eine zweite (bez. dritte) Seitenkette anzunehmen sei, welche, in sich eigentümlich konstruirt und mit dem Ringe sehr locker zusammenhängend, bei der Oxydation sofort abgespalten werde, während in der andern Seitenkette nur eine Oxydation bis zu Aldehyd beginne. Als zweite Frage schließt sich an, ob nicht bei dem Abspalten jener Kette zweien benachbart gestellten Sauerstoffatomen Gelegenheit zur doppelten Bindung gegeben werde.

Sächsische Landesbibliothek – Staats- und Universitätsbibliothek Dresden http://digital.slub-dresden.de/ppn335115675/59 gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Diese Fragen laßen sich in folgende Formel zusammenfaßen:



Freilich kommen wir so dazu, anzunehmen, daß Kohlenstoff nur mit Kohlenstoff verbunden sei, was aber kaum mislich ist bei der jetzigen Auffaßung des Naphthalins. —

Aus dem jetzigen Stande der Chemie hervor ist diese Arbeit unternommen worden, die Experimente waren von den zur Zeit herrschenden Anschauungen geleitet, und die Resultate musten wiederum dazu dienen, jetzt geltende Theorieen zu stützen.

Die Wißenschaft verwirft in ihrem Weitergange unter dem Streite ihrer Jünger ganze Theorieen, ändert sie um, gestaltet neue, bis endlich nach allen Aenderungen ein Naturgesetz sich enthüllt. Dann wird leicht und gut alles empirisch Gefundene von einem Punkte aus sich überschauen laßen.

Bis diese Zeit kömmt, wird noch manche Theorie neu werden und wieder veralten.

Genaue Resultate aber bleiben und richtig geleitete Experimente behalten ihren Wert, und ich schließe damit die Hoffnung auszusprechen, daß die in dieser Arbeit verzeichneten — aller begleitenden Formeln und Theorieen entkleidet — bleibende sein werden.

Göttingen, 1869. April 3.

Chemie 1300

Sächsische Landesbibliothek – Staats- und Universitätsbibliothek Dresden http://digital.slub-dresden.de/ppn335115675/60 gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Sächsische Landesbibliothek –
Staats- und Universitätsbibliothek Dresden
http://digital.slub-dresden.de/ppn335115675/61
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Sächsische Landesbibliothek –
Staats- und Universitätsbibliothek Dresden
http://digital.slub-dresden.de/ppn335115675/62
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft