

dem Verhalten lebenden und todtten Protoplasmas gegenüber der arsenigen Säure wiederholt und zwar nach verbesserter Methode. Die schon damals aufgestellte Ansicht, dass nur lebendes Protoplasma im Stande sei, die arsenige Säure zu oxydiren, hat sich wiederum bestätigt. Die jetzt auch mit untersuchte Arsensäure verhielt sich so, dass sie von todttem Gewebe kräftiger reducirt wurde, wie von lebendem, wohl desshalb, weil dem todtten Protoplasma die Fähigkeit abgeht, die aus der Arsensäure entstandene arsenige Säure von Neuem zu Arsensäure zu oxydiren.

Bonn. Pharmakologisches Institut.

### 275. L. Rügheimer: Künstliches Piperin.

[Mittheilung aus dem neuen chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 12. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die interessante Arbeit von Ladenburg<sup>1)</sup> über künstliches Atropin ermuthigte zu Versuchen, andere Alkaloïde, welche wie das genannte sich in glatter Weise spalten lassen, gleichfalls künstlich aus den Spaltungsprodukten zu regeneriren. Hr. Prof. Ladenburg hat bereits seinerseits a. a. O. Versuche in der angedeuteten Richtung in Aussicht gestellt und sich speciell solche über die Rückbildung von Piperin aus Piperinsäure und Piperidin vorbehalten, mir jedoch vor einiger Zeit auf meinen Wunsch diesen Gegenstand zur Bearbeitung gütigst überlassen wollen.

Da das Piperin ohne Zweifel den von Cahours<sup>2)</sup> dargestellten Verbindungen Benzoylpiperidin und Cumylpiperidin analog constituirt, also ein amidartiger Abkömmling der Piperinsäure von der Formel  $C_{12}H_{19}O_3.N(C_5H_{10})$  ist, so schien die Aufgabe, dasselbe aus Piperinsäure und Piperidin darzustellen, um so leichter zu lösen, als der einzuschlagende Weg von vorneherein angedeutet war. Cahours erhielt das Benzoylpiperidin und das Cumylpiperidin durch Einwirkung des entsprechenden Säurechlorids auf Piperidin, es war daher Aussicht vorhanden, Piperin aus Piperidin und Piperinsäure zu gewinnen, wenn es mir möglich war, das Chlorid der letzteren darzustellen. Nach mehrfachen vergeblichen Anläufen ist es mir gelungen, dieses Chlorid durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Piperinsäure in verwendbarer Form zu erhalten. Ich habe dasselbe bis jetzt noch nicht frei von Piperinsäure in Händen gehabt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 941.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 84, 342.

Ausführliches über die Darstellungsmethode werde ich später im Verein mit anderen Versuchen mittheilen, wenn mir die vollständige Reinigung gelungen sein wird.

Bringt man das Chlorid der Piperinsäure mit überschüssigem Piperidin, welche man beide in entwässertem Benzol gelöst hat, zusammen, so scheidet sich alsbald salzsaures Piperidin aus. Man erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade, filtrirt vom salzsauren Piperidin ab und schüttelt die Benzollösung zur Entfernung des überschüssigen Piperidins und eines färbenden basischen Körpers wiederholt mit verdünnter Salzsäure und mit Wasser durch. Bleibt die Lösung jetzt einige Zeit stehen, so krystallisirt die Piperinsäure, welche das Chlorid noch verunreinigte, zum grössten Theile aus. Man trennt durch Filtration, destillirt den grössten Theil des Benzols ab, versetzt mit Lignoïn bis zum Entstehen eines bleibenden Niederschlags, nach dessen Entfernung durch Abfiltriren man freiwillig verdunsten lässt. Das Piperin hinterbleibt in gut ausgebildeten Krystallen, welche nach nochmaligem Umkrystallisiren aus einem Gemenge von Benzol und Lignoïn bei 125—127° schmolzen und bei der Analyse folgende Zahlen lieferten:

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{19}NO_3$
C	71.94	71.58 pCt.
H	6.73	6.67 »

Durch weiteres Umkrystallisiren erhöhte sich der Schmelzpunkt auf 127—128°.

Merkwürdigerweise ist in die Lehrbücher eine von Pelletier<sup>1)</sup> herrührende, offenbar unrichtige Angabe über den Schmelzpunkt des Piperins, nach welcher er bei etwa 100° liegen soll, übergegangen. Wackenroden<sup>1)</sup> giebt 110° oder darüber an. Natürliches Piperin schmilzt nach meinen Beobachtungen bei 128—129.5°. Beide, das künstliche, wie das natürliche Piperin, erstarren nach dem Erkalten nicht wieder krystallinisch und sind in Benzol und in Alkohol leicht löslich. Ich halte sie daher für identisch.

Ich habe meine Versuche bis jetzt nur in sehr kleinem Maassstabe ausgeführt und behalte mir einen gründlicheren Vergleich von künstlichem mit natürlichem Piperin für später vor, wenn ich grössere Mengen des ersteren dargestellt haben werde. Andererseits gedenke ich Versuche zur Synthese der Piperinsäure in Angriff zu nehmen.

Kiel, Juni 1882.

<sup>1)</sup> Gmelin, Handb. VII, 492.