

In Wasser ist es sehr schwer löslich, leicht in warmem Eisessig, Alkohol, Aether und warmer Salzsäure. In Alkalien löst es sich mit gelbrother Farbe. Durch überschüssiges Alkali wird ein gelbes Natriumsalz gefällt.

Bei der Behandlung des Isonitroso- ψ -Cumylmethyloxychinizins mit Salpetersäure wurde ein farbloser Körper gewonnen, welcher entsprechend dem bei derselben Reaktion entstehenden Knorr'schen Isonitrosomethyldioxychinizin als Isonitroso- ψ -Cumylmethyldioxychinizin zu bezeichnen ist. Nach der von Knorr angegebene Methode zur direkten Darstellung dieser Isonitrosoverbindung aus dem Methyloxychinizin gelang es mir indess nicht, diese farblose Isonitrosoverbindung zu erhalten; immer entstand die gelbe Verbindung.

Berlin, Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

143. R. Anschütz: Ueber die Pipitzahoinsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 13. März.)

Die von Herrn Mylius am Schlusse seiner Mittheilung: »Ueber das Oxyjuglon« gegebene Notiz: »Ueber die Pipitzahoinsäure«¹⁾ veranlasst mich, eine Untersuchung, die ich gern, bis sie mehr Abrundung erlangt, noch zurückgehalten hätte, schon jetzt auch in weiteren Kreisen bekannt zu machen.

Ich habe mich bereits seit längerer Zeit mit der Pipitzahoinsäure beschäftigt, auf welche ich in Folge eines von Herrn Vigener in der niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde am 3. März 1884 gehaltenen Vortrags aufmerksam geworden war. In der am 4. August abgehaltenen Sitzung habe ich der niederrheinischen Gesellschaft meine ersten Versuchsergebnisse und die darauf gestützten theoretischen Betrachtungen über die Natur der Pipitzahoinsäure mitgeteilt. Seit jenem Vortrag habe ich in Gemeinschaft mit Herrn W. Leather die Untersuchung der Pipitzahoinsäure weitergefördert, ohne dass es uns gelungen wäre, die Frage nach der Constitution völlig zu lösen. In den nachstehenden Zeilen gebe ich einen wörtlichen Abdruck des Referates über meinen am 4. August vergangenen Jahres über die Pipitzahoinsäure gehaltenen Vortrag, den ich den

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 480.

Sitzungsberichten der niederrheinischen Gesellschaft entnehme. In der darauf folgenden Abhandlung sind in Kürze die Resultate zusammengestellt, die seit jenem Vortrag von uns erhalten wurden.

Aus den Sitzungsberichten der Niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde.

Sitzung vom 4. August 1884.

Prof. Anschütz spricht über die Pipitzahoinsäure, eine Substanz, welche Herr Hof-Apotheker Vigener aus Biebrich in der Sitzung vom 3. März der niederrheinischen Gesellschaft vorgezeigt hatte. Herr Vigener erklärte damals mit Recht diesen im Jahr 1855 flüchtig von Herrn Weld¹⁾ einem Schüler Liebig's charakterisirten prachtvollen Pflanzenstoff für ein interessantes Untersuchungsobjekt und der Vortragende nahm mit Vergnügen den ihm von Herrn Vigener gemachten Vorschlag sich mit der weiteren Aufklärung der chemischen Natur der Pipitzahoinsäure zu beschäftigen an. Zu diesem Zweck stellte Herr Vigener dem Vortragenden 50 g des kostbaren Materials zur Verfügung.

Von Weld war die Substanz bereits analysirt worden und gemäss den analytischen Resultaten ertheilte Weld der Pipitzahoinsäure die Formel: $C_{15}H_{20}O_3$. Weld zeigte ferner, dass die Pipitzahoinsäure Salze zu bilden vermag, von denen er einige analysirte. Die bei den Analysen der Salze gemachten Erfahrungen stützten gleichfalls die Formel: $C_{15}H_{20}O_3$ und zeigten, dass die Pipitzahoinsäure eine einbasische Säure ist. Weitere Angaben über die chemische Natur der Pipitzahoinsäure liegen nicht vor. Die von Herrn Vigener geäusserte Vermuthung, dass die Pipitzahoinsäure in die Anthrachinongruppe gehöre, ist nicht richtig.

Die von dem Vortragenden bis jetzt erhaltenen Resultate sind folgende: Die Pipitzahoinsäure schmilzt bei 102—103°, sie lässt sich sehr leicht sublimiren, aber nicht unzersetzt destilliren, sie ist unlöslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in heissem Wasser und mit den Wasserdämpfen flüchtig. In Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol ist die Pipitzahoinsäure in der Kälte leicht löslich, schwerer löslich ist sie in kaltem Eisessig und kaltem Petroleumäther, die beide beim Erwärmen beträchtliche Mengen der Säure auflösen, daher meist als Krystallisationsmittel verwendet wurden.

Der Vortragende analysirte die Pipitzahoinsäure und veranlasste Hr. Stud. Leather eine Reihe von Analysen der Säure nach verschiedenen Methoden auszuführen. Man erhält für Kohlenstoff nur dann die richtigen Zahlen, wenn man die Verbrennung mit chrom-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. (1855) 95, 188.

saurem Blei ausführt. Das zu den Analysen verwendete pulverförmige chromsaure Blei gab beim Erhitzen für sich im Verbrennungsrohr im Sauerstoffstrom, also bei einer blinden Analyse keine Kohlensäure ab. Mit Kupferoxyd im offenen Rohr verbrannt, lieferte die Pipitzahoinsäure meist über ein halbes Procent Kohlenstoff zu wenig, dagegen wurden die Zahlen für Wasserstoff schärfer. Combinirt man die Resultate der Analysen, so erhält man scharf auf die Formel $C_{13}H_{20}O_3$ stimmende Zahlen.

Die intensiv gelbe Farbe der Pipitzahoinsäure, unter Berücksichtigung der Thatsache, dass die Pipitzahoinsäure nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthält, deutet darauf hin, dass die Pipitzahoinsäure sehr wahrscheinlich in die Gruppe der Chinone gehört.

Mischt man die Säure mit der zwanzigfachen Menge Zinkstaub und erhitzt die Mischung in einem Verbrennungsrohr zu schwacher Rothgluth, so destillirt eine leicht bewegliche, aromatisch riechende Flüssigkeit über, deren Menge ziemlich gering ist im Vergleich zur Menge der zum Versuch angewandten Substanz. Bis jetzt wurde die Flüssigkeit nicht weiter untersucht. Wäre die Pipitzahoinsäure ein Anthracenabkömmling, wogegen übrigens auch der grosse Wasserstoffgehalt spricht, so würde bei der Destillation Anthracen oder etwa Methylanthracen haben entstehen müssen.

Behandelt man die Pipitzahoinsäure mit schwefliger Säure und zwar, da sie in Wasser unlöslich ist, mit einer Lösung von schwefliger Säure in verdünntem Alkohol, so löst sich die Pipitzahoinsäure allmählich völlig auf. Die so entstehende Lösung ist nur schwach gelb gefärbt und ganz klar, die Lösung der Pipitzahoinsäure in reinem Alkohol dagegen gelbbraun. Offenbar hatte die Reduktion der Chinonsauerstoffatome der Pipitzahoinsäure stattgefunden. Destillirt man unter vermindertem Druck in einer Kohlensäureatmosphäre die verdünnte alkoholische Lösung der schwefligen Säure ab, so scheiden sich kaum gefärbte Tröpfchen aus, die indess, sobald Luft mit ihnen in Berührung kommt, braun werden. Setzt man die verdünnte alkoholische Lösung der mit schwefliger Säure reducirten Pipitzahoinsäure der Einwirkung des Sauerstoffs der Luft aus, so scheidet sich allmählich die aus dem Hydrochinon zurückgebildete Pipitzahoinsäure wieder aus. Der wenig ansprechenden Eigenschaften der Pipitzahoinsäure wegen, ferner weil die Existenz der später zu beschreibenden Anilinverbindung der Pipitzahoinsäure die Chinonnatur der letzteren völlig ausser Zweifel setzt, liess der Vortragende vorläufig die nähere Untersuchung des Reduktionsproduktes bei Seite liegen.

Schon Weld hatte gezeigt, dass die wässrigen Lösungen der Alkali- und Erdalkalisalze der Pipitzahoinsäure durch Kohlensäure zerlegt werden, was der Vortragende bestätigt fand. Aus dieser Thatsache ergibt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass die Pipitzahoin-

säure ihr drittes Sauerstoffatom in Form einer am Benzolkern stehenden Hydroxylgruppe enthält.

Die Pipitzahöinsäure gehört in die Klasse der Oxychinone.

Der Vortragende analysirte von den Salzen der Pipitzahöinsäure nur das schwer lösliche, in amorphem Zustand sich abscheidende Silbersalz. Das anfangs violettrothe Salz lässt sich sehr schwierig völlig auswaschen, es verändert sich, besonders in feuchtem Zustand rasch am Licht und wird gelbbraun. Die Analyse spricht gleichfalls zu Gunsten der Formel: $C_{15}H_{20}O_3$.

Auf Grund der angeführten Thatsachen wird man zu folgender Betrachtung geführt. Subtrahirt man von der Formel der Pipitzahöinsäure die Formel von Monoxychinon, so ergibt sich der Rest C_9H_{16} :



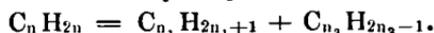
Denkt man sich in dem Oxychinon eines der drei mit dem Benzolkern verbundenen Wasserstoffatome durch einen Kohlenwasserstoffrest ersetzt, so müsste diese Seitenkette: C_9H_{17} sein. Dieser Rest C_9H_{17} enthält soviel Wasserstoffatome, dass nur zwei der neun Kohlenstoffatome mit einander in doppelter Bindung stehen können, folglich ist die Annahme eines zweiten Benzolringes in der Pipitzahöinsäure nicht möglich.

Nun sind aber in dem Oxychinon nicht ein, sondern drei am Kern stehende Wasserstoffatome möglicherweise durch Kohlenwasserstoffreste in der Pipitzahöinsäure ersetzt, d. h. es sind folgende Fälle zu unterscheiden:

1. Ein Wasserstoffatom ist durch C_9H_{17} ersetzt.
2. Zwei Wasserstoffatome sind durch C_9H_{18} ersetzt.
3. Drei Wasserstoffatome sind durch C_9H_{19} ersetzt.

Der Rest C_9H_{17} ist nach der allgemeinen Formel C_nH_{2n-1} zusammengesetzt, also der Rest eines der Aethylenreihe angehörigen Kohlenwasserstoffs. Sind zwei Wasserstoffatome durch C_9H_{18} ersetzt, so ergibt sich folgendes: Der Rest C_9H_{18} ist nach der allgemeinen Formel C_nH_{2n} zusammengesetzt, aus ihm sind zwei Seitenketten gebildet. Die einfachste Betrachtung ergibt, dass eine der Seitenketten der einwerthige Rest eines der Aethanreihe, dass die andere Seitenkette der einwerthige Rest eines der Aethylenreihe angehörigen Kohlenwasserstoffs sein muss.

$$n = n_1 + n_2 \text{ dann ist}$$



Sind drei Wasserstoffatome ersetzt, so sind aus dem nach der allgemeinen Formel C_nH_{2n+1} zusammengesetzten Rest C_9H_{19} drei Seitenketten gebildet. Die analoge Betrachtung wie oben ergibt,

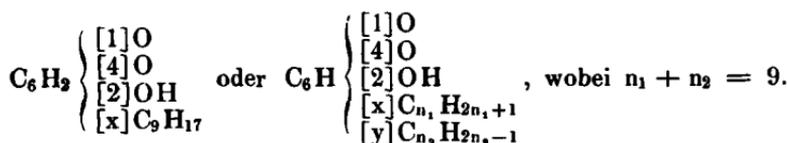
dass zwei dieser Seitenketten einwerthige Reste von Kohlenwasserstoffen der Aethanreihe sein müssen, während der dritte ein der Aethylenreihe angehöriger Kohlenwasserstoffrest ist.

$$\begin{aligned} n &= m_1 + m_2 + m_3 \\ C_n + H_{2n+1} &= C_{m_1} + C_{m_2} + C_{m_3} + H_{2m_1} + H_{2m_2} + H_{2m_3} + H \\ C_n H_{2n+1} &= C_{m_1} H_{2m_1+1} + C_{m_2} H_{2m_2+1} + C_{m_3} H_{2m_3-1}. \end{aligned}$$

Einerlei ob man ein oder zwei oder drei am Kern stehende Wasserstoffatome des Oxychinons in der Pipitzahoïnsäure durch Kohlenwasserstoffreste ersetzt annimmt, immer enthält eine Seitenkette ein doppelt gebundenes Kohlenstoffpaar.

Dass in der That die Pipitzahoïnsäure eine ungesättigte Verbindung ist, zeigt ihr Verhalten gegen Brom. Versetzt man eine Lösung von Pipitzahoïnsäure in Chloroform vorsichtig tropfenweise mit Brom, so wird anfangs jeder Tropfen Brom ohne Bromwasserstoffentwicklung unter starker Erwärmung absorbirt. Das schlecht krystallisirende Bromadditionsprodukt wurde bis jetzt nicht weiter untersucht.

Ehe man dazu übergeht, die Stellung der in der Pipitzahoïnsäure vorhandenen Seitenketten zu untersuchen, muss die Zahl derselben bekannt sein. Die Untersuchung der im Nachfolgenden beschriebenen Anilinverbindung der Pipitzahoïnsäure beweist, dass im Maximum zwei Wasserstoffatome des Oxychinons in der Pipitzahoïnsäure durch Seitenketten ersetzt sind, also der Pipitzahoïnsäure eine der folgenden Formeln zukommt:

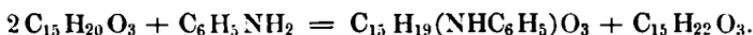


Man weiss besonders durch die Untersuchungen von Zincke und von G. Schultz, dass Chinone und Oxychinone sich leicht mit Anilin und seinen Homologen umsetzen. Die Chinone wirken bei diesen Reaktionen als Oxydationsmittel. Ein Theil des angewandten Chinons nimmt einen anderen Theil des Chinons ein, zwei oder drei am Kern stehende Wasserstoffatome weg und entzieht der Base ein Atom Wasserstoff der Amidogruppe; dadurch geht der oxydirend wirkende Theil des Chinons in das entsprechende Hydrochinon über. Es war klar, dass in der Pipitzahoïnsäure, wenn sie noch in der oben geschilderten Art mit Anilin in Reaktion zu treten vermochte, nicht die drei am Benzolkern stehenden Wasserstoffatome durch Seitenketten ersetzt sein konnten.

Die Anilinverbindung der Pipitzahoinsäure.

Die orangegelbe Lösung der Pipitzahoinsäure in Eisessig färbt sich auf Zusatz von überschüssigem Anilin tief violettroth. Nach längerem Stehen erstarrt die abgekühlte Reaktionsflüssigkeit zu einem Krystallmagma, welches aus kleinen prismatischen, violetten Nadelchen besteht. Rührt man die ganze Masse rasch in ausgekochtes Wasser, und filtrirt sofort an der Saugpumpe die in verdünnter Essigsäure fast unlösliche Anilinverbindung ab, so erhält man eine fast farblose Mutterlauge. Diese Mutterlauge enthält das bei der Reaktion entstandene der Pipitzahoinsäure entsprechende Hydrochinon, aus dem man die ursprüngliche Säure gewinnen kann, indem man längere Zeit einen kräftigen Luftstrom durch die Mutterlauge saugt. Die Pipitzahoinsäure tritt in hellgelben Krystallnadelchen auf und scheidet sich allmählich quantitativ ab. Benutzt man Eisenchlorid zur Oxydation des Hydrochinons der Pipitzahoinsäure, so werden beträchtliche Mengen derselben in chinhydrontartige Substanzen verwandelt.

Auf die eben beschriebene Weise gelang es den Process der Bildung der Anilinverbindung der Pipitzahoinsäure quantitativ zu verfolgen, was bis jetzt, soweit der Vortragende weiss, bei der Bildung keiner anderen ähnlich constituirten Verbindung eines bekannten Chinons durchgeführt werden konnte. Es ergab sich, dass gerade die Hälfte der angewandten Pipitzahoinsäure aus dem bei Reaktion entstandenen Hydrochinon dieser Säure wiedergewonnen wurde. Daraus folgt, dass ein Anilinrest in das Molekül der Pipitzahoinsäure eingetreten war, dass die Reaktion durch folgende Gleichung ausgedrückt werden kann:



Die Analyse der aus Alkohol umkrystallisirten, unzersetzt in stahlblauen Nadeln sublimirbaren Anilinverbindung führte zu Werthen, die mit den aus der eben gegebenen Formel berechneten übereinstimmen. Der Schmelzpunkt der Anilinverbindung ist der dunkeln Farbe der Substanz halber nur schwierig zu beobachten, er liegt bei 133—137°.

Behandelt man die Eisessiglösung der Anilinverbindung der Pipitzahoinsäure mit Zink, so entfärbt sie sich und aus der farblosen mit Wasser verdünnten Lösung scheiden sich allmählich unter dem Einfluss des Sauerstoffs der Luft wieder violette Flocken der Anilinverbindung ab. Offenbar liegt eine Hydrochinonbildung vor, d. h. die Chinonsauerstoffatome sind als solche noch in der Anilinverbindung unverändert vorhanden. Die Anilinverbindung löst sich selbst in verdünnter Natronlauge in der Kälte allmählich auf und aus der bräunlichen Lösung wird die unveränderte Anilinverbindung durch Kohlen-

säure wieder abgeschieden. In der Anilinverbindung ist also auch die Phenolhydroxylgruppe der Pipitzahönsäure vorhanden.

Aus dem Verhalten und der Bildung der Anilinverbindung geht hervor, dass die Pipitzahönsäure sich gegen Anilin ähnlich wie Toluochinon verhält und dass der Anilinrest ein Wasserstoffatom am Benzolkern ersetzt, also höchstens zwei Seitenketten in der Pipitzahönsäure vorhanden sein können.

Der Vortragende erwähnt noch, dass sich wie Anilin auch *o*-Toluidin gegen die Pipitzahönsäure verhält.

Schliesslich spricht der Vortragende die Hoffnung aus, dass es ihm gelingen möge, die noch gebliebenen Fragezeichen in der Constitution der Pipitzahönsäure durch weitere Untersuchungen, die er sich vorbehält, zu beseitigen.

144. R. Anschütz und W. Leather: Ueber einige Derivate der Pipitzahönsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 13. März.)

Nach unseren Versuchen enthält die »Radix Pereziae« 3.6 pCt Pipitzahönsäure. Ausser der Pipitzahönsäure sind noch andere in Alkohol lösliche Substanzen in der Wurzel vorhanden. Giesst man den concentrirten, klaren alkoholischen Auszug der fein gepulverten Wurzeln in 50° warmes Wasser, so scheidet sich die Pipitzahönsäure in goldgelben Blättchen ab. Das Filtrat ist eine hellbraun gefärbte, milchig trübe Flüssigkeit, aus der sich selbst nach Monate langem Stehen nichts Festes absetzt. Aether extrahirt aus diesem Filtrat nur nach dem Verdunsten des Aethers schwarzbraun gefärbtes Harz, welches auch beim Abdampfen des wässerig-alkoholischen Filtrates zurückbleibt. Der wenig ansprechenden Eigenschaften halber, die diese Substanz zeigt, haben wir uns bis jetzt nicht weiter mit ihr beschäftigt.

Acetyl-Pipitzahönsäure: $C_{15}H_{19}O_8(CO \cdot CH_3)$. Diese Verbindung entsteht nach längerem Erhitzen der Pipitzahönsäure mit dem doppelten ihres Gewichtes Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad. Die Acetylverbindung, deren Analysen auf die obige Formel stimmende Werthe ergab, bildet grosse, wohlausgebildete, farblose Krystalle, welche Herr Dr. Hintze die Güte hatte krystallographisch zu unter-