

537. A. Ladenburg und M. Scholtz: Synthese der Piperinsäure und des Piperins.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

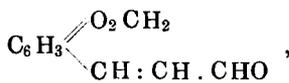
(Eingegangen am 29. October.)

Nachdem im Jahre 1885 der Eine von uns (Ladenburg)¹⁾ das Piperidin durch Destillation des salzsauren Pentamethyldiamins synthetisch gewonnen, und Rügheimer²⁾ schon vorher aus Piperidin und dem Chlorid der Piperinsäure Piperin dargestellt hatte, und nachdem nunmehr auch das Piperonal synthetisch zugänglich geworden ist³⁾, fehlte zur völligen Synthese des Piperins nur noch die Ueberführung des Piperonals in Piperinsäure. Wenn die 1874 von Fittig und Mielck⁴⁾ auf Grund des Studiums der Oxydations- und Hydrirungsproducte der Piperinsäure für dieselbe aufgestellte Formel



richtig ist, so liess sich vermuthen, dass es durch Anwendung der Chiorra-Kekulé'schen und der Bertagnini-Perkin'schen Reaction gelingen würde, vom Piperonal zur Piperinsäure zu gelangen.

Nachdem der Versuch, Piperonal mit Crotonaldehyd zu condensiren, um so den Aldehyd der Piperinsäure zu gewinnen, erfolglos geblieben war, versuchten wir zunächst, zum Piperonylacrolein,



zu gelangen, um dieses durch nochmalige Condensation mit Essigsäure in Piperinsäure überzuführen. Zu diesem Zwecke wurden 10 g Piperonal mit 15 g Acetaldehyd, 900 g Wasser und 10 g einer 10procentigen Natronlauge 48 Stunden unter öfterem Umschütteln mässig erwärmt. Es entsteht hierbei in der Flüssigkeit alsbald eine milchige Trübung, während sich ein gelbes, später braun werdendes Oel abscheidet. Das Oel wird durch Ausschütteln mit Aether von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und nach dem Abdampfen des Aethers der Destillation im Vacuum unterworfen. Bei 20 mm Druck geht bis 180° ein gelbes Oel über, welches zum grössten Theil aus unverändertem Piperonal besteht, das sich in kurzer Zeit in grossen Krystallen abscheidet. Der von 180 — 190° übergehende Antheil erstarrt alsbald zu einer gelben Krystallmasse, welche das Piperonylacrolein darstellt.

1) Diese Berichte 18, 2956 u. 3100. 2) Diese Berichte 15, 1390.

3) Degener, Journ. f. prakt. Chem. 20, 308; Tiemann und Koppe, diese Berichte 14, 2015; Wegscheider, Monatshefte für Chemie 14, 382.

4) Ann. d. Chem. 172, 134.

Aus Alkohol umkrystallisirt bildet dasselbe gelbe Blättchen von schwachem, aromatischen Geruch, welche bei 70° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_8O_3$.

Procente: C 68.18, H 4.54.

Gef. » » 68.29, 68.03, » 4.77, 4.72.

Das Phenylhydrazon des Piperonylacroleins erhält man beim Vermischen alkoholischer Lösungen des Aldehyds mit Phenylhydrazin in molecularem Verhältniss. Nach kurzer Zeit beginnt eine reichliche Ausscheidung gelber Krystalle, welche, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 160° schmelzen. Frisch dargestellt ist das Hydrazon von hellgelber Farbe, färbt sich aber, dem Lichte ausgesetzt, in wenigen Tagen an der Oberfläche braun.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_8O_2 : N_2HC_6H_5$.

Procente: C 72.18, H 5.26, N 10.52.

Gef. » » 72.29, » 5.52, » 10.47.

Das Anilid, auf dieselbe Weise gewonnen, stellt hellgelbe, lichtbeständige Nadeln dar, welche bei 118° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_8O_2 : NC_6H_5$.

Procente: C 76.49, H 5.17, N 5.57.

Gef. » » 76.77, » 5.41, » 5.78.

Zur Ueberführung des Piperonylacroleins in Piperinsäure wurde ein Theil desselben mit einem Theil geschmolzenen essigsäuren Natrons und vier Theilen Essigsäureanhydrid sechs Stunden am Luftkühler in gelindem Sieden erhalten. Die nach dem Erkalten völlig erstarrte Masse löst sich in sehr verdünnter Kalilauge mit Hinterlassung eines harzigen Rückstandes. Aus der durch Kochen mit Thierkohle gereinigten Lösung wurde durch Schwefelsäure ein sehr voluminöser, gallertartiger, schwach gelb gefärbter Niederschlag gefällt. Nach dem Absaugen und Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man denselben in hellgelben, haarfeinen, verfilzten Nadeln, welche sich als Piperinsäure erwiesen.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}O_4$.

Procente C 66.05, H 4.57.

Gef. » » 66.21, 65.89, » 4.61, 4.72.

Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 215° , der der natürlichen Piperinsäure wurde von Fittig und Mielek¹⁾ bei $216 - 217^{\circ}$ gefunden. Die Säure ist beinahe unlöslich in Wasser, löst sich nur wenig in kaltem, leicht in heissem Alkohol, wenig in Aether und Benzol, gar nicht in Schwefelkohlenstoff. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt sie eine blutrothe Färbung. Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt sublimirt sie in sehr feinen Nadeln. Zum weiteren Nachweise der Identität der Säure mit Piperinsäure seien noch einige Salze beschrieben, welche mit denen einer, zum Zwecke des Vergleichs aus

¹⁾ loc. cit.

Piperin gewonnenen Säure in allen Stücken übereinstimmten. Das Kaliumsalz krystallisirt in Blättchen von eigenthümlichem Seidenglanz, löst sich leicht in heissem, weniger in kaltem Wasser. Das Natriumsalz fällt beim Erkalten seiner Lösung als weisses, in kaltem Wasser schwer lösliches Krystallpulver aus. Beide Salze werden durch Alkohol aus der wässrigen Lösung gefällt. Das Baryum-, Calcium- und Magnesiumsalz fallen beim Versetzen der Lösung des Kaliumsalzes mit den entsprechenden Reagentien als scheinbar amorphe Niederschläge, welche sich unter dem Mikroskop als aus sehr feinen Nadelchen bestehend erweisen. Das Zinksalz stellt einen gelblich-weissen, käsigen Niederschlag dar. Das Manganoxydulsalz fällt in Form glänzender, gelber Blättchen beim Versetzen der Lösung des Kaliumsalzes mit schwefelsaurem Manganoxydul. Das Kupfersalz erhält man in sternförmig gruppirten, äusserst feinen, himmelblauen Nadeln beim Versetzen der Lösung des Kaliumsalzes mit schwefelsaurem Kupfer und einigen Tropfen Ammoniak.

Die Identität der beiden Säuren dürfte hiernach als erwiesen zu betrachten sein.

538. Alfred Einhorn: Ueber die technische Darstellung des Cocaïns aus seinen Nebenalkaloiden.

(Eingegangen am 18. October.)

Die unter obigem Titel in Gemeinschaft mit Willstätter publicirte Abhandlung (diese Berichte **27**, 1523) hat Hrn. Liebermann¹⁾ veranlasst, unter anderem zu behaupten, unser Verfahren zur Abspaltung von Ecgoninester aus den Nebenalkaloiden des Cocaïns sei vor dem Reichspatentamt gescheitert. Dem gegenüber beschränke ich mich darauf, festzustellen, dass unter No. 76433 auf dieses Verfahren ein D. R.-P. verliehen worden ist, welches nur in Abhängigkeit von dem D. R.-P. No. 47602 erklärt wurde.

Diejenigen Leser, welche sich für die von Hrn. Liebermann berührten Prioritätsstreitigkeiten interessiren sollten, werden beim Durchlesen seiner und meiner in diesen Berichten, theilweise mit unseren Mitarbeitern publicirten Arbeiten leicht selbst feststellen können, welche Beiträge jeder von uns und auch die Firma C. F. Böhringer & Söhne in Waldhof zur technischen Synthese des Cocaïns geliefert hat.

¹⁾ Diese Berichte **27**, 2052.