

eigneten spezifischen, negativen Katalysator zu verlangsamen und dadurch meßbar zu machen suchen.\* Ich will nur noch hinzufügen, daß die Hexose, welche sich bei der Gärung bildet und durch Alkoholase unter Bildung von  $\text{CO}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}$  gespalten werden kann, höchst wahrscheinlich eine Acrose ist.

Die Tatsache, daß Dextrose oder Lävulose in größerer Konzentration besser vergoren wird, als die entsprechende Menge der Triose, läßt sich leicht durch die Annahme erklären, daß bei der Spaltung der Hexose die gebildete Triose nur in kleiner Konzentration auftritt, in diesem Falle aber wird sie leicht und ebenso schnell vergoren, wie es aus oben angeführten Versuchen genügend klar hervorgeht.

Alle hier mitgeteilten experimentellen Ergebnisse, ebenso wie die entwickelten theoretischen Betrachtungen veranlassen mich, das folgende Schema des Gärungsprozesses zu geben, nach welchem dessen erste Stufe im Einklang mit festgestellten Tatsachen erklärt wird.

1.  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ ,
2.  $2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3 + 2\text{RHPO}_4 = 2\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{RPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,
3.  $2\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{RPO}_4 = \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4(\text{RPO}_4)_2$ ,
4.  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4(\text{RPO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$   
 $= \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH} + \text{CO}_2 + \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{RPO}_4 + \text{RHPO}_4$ ,
5.  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4(\text{RPO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH} + 2\text{CO}_2 + 2\text{RHPO}_4$ .

In der Zuversicht, daß sich dieses Schema mit der Zeit als richtig erweist, bleibt noch die zweite und wichtigste Stufe zu erklären — die Bildung von Kohlensäure und Alkohol —, was mir nach oben Gesagtem auch nicht hoffnungslos scheint.

Ich behalte mir vor, diese Untersuchung, ebenso wie eine ähnliche am Glycerinaldehyd, fortzusetzen.

### 385. W. Borsche: Über Tetrahydro-piperin und Tetrahydro-piperinsäure.

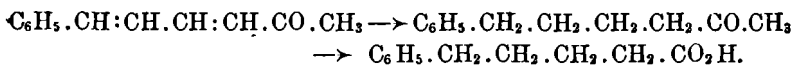
[Vorl. Mitteilung a. d. Allgemeinen Chem. Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 5. Oktober 1911.)

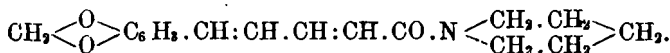
Wie ich vor kurzem in diesen Berichten<sup>1)</sup> gezeigt habe, läßt sich die bisher nur schwierig zugängliche  $\delta$ -Phenyl-valeriansäure auf verhältnismäßig bequeme Weise gewinnen, indem man Cinnamalacetone durch Schütteln mit  $\text{H}_2 + \text{Pd}$  zu Methyl- $\delta$ -phenylbutyl-

<sup>1)</sup> B. 44, 2594 [1911].

keton reduziert und letzteres der Oxydation mit Natriumhypobromitlösung unterwirft:

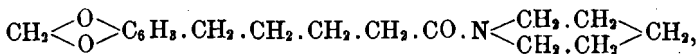


Ich habe mich jedoch bemüht, ihre Darstellung noch weiter zu vereinfachen und die dem Cinnamalacetone entsprechende Säure, die  $\beta$ -Cinnamenyl-acrylsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , direkt zu  $\delta$ -Phenylvaleriansäure zu reduzieren<sup>1)</sup>, und bin so schließlich dazu geführt worden, meine Versuche auch auf eine natürlich vorkommende Verbindung auszudehnen, die zu den Cinnamenylacrylsäuren in naher Beziehung steht, nämlich auf das im Pfeffer enthaltene Piperin, das Piperidid der 3.4-Methylendioxy-cinnamenyl-acrylsäure,



Wenn man Piperin feingepulvert in der fünffachen Menge Alkohol suspendiert, eine Kleinigkeit in Wasser aufgeschwemmtes Palladiumkolloid hinzufügt und das Gemisch mit Wasserstoffgas schüttelt, wird letzteres rapide absorbiert, bis nach einiger Zeit der die Waschflaschen passierende Gasstrom plötzlich stockt und dadurch anzeigt, daß die beiden Äthylenbindungen abgesättigt sind. Bei Anwendung von 50 g Piperin ist dieser Punkt gewöhnlich nach etwa 1½ Stunden erreicht.

Zur Isolierung des Reaktionsproduktes versetzt man die erhaltene dunkelgefärbte Lösung mit einigen Kubikzentimetern gesättigter Kochsalzlösung, erwärmt auf dem Wasserbade, bis das Palladium ausgeflockt ist, filtriert und bläst den Alkohol mit Wasserdampf ab. Im Destillationsgefäß bleibt ein schwerflüssiges, farbloses Öl zurück, das, mit Äther aufgenommen und mit geglühtem Kaliumcarbonat getrocknet, unter 16 mm Druck bei 280° siedet und sich bei der Analyse als Tetrahydropiperin =  $\delta$ -3.4-Methylendioxyphenyl-valeriansäure-piperidid



erweist:

0.2348 g Sbst.: 0.6082 g  $\text{CO}_2$ , 0.1760 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}$ . Ber. C 70.53, H 8.01.

Gef. » 70.65, » 8.38.

Die Ausbeute ist quantitativ.

<sup>1)</sup> Über diese Versuche, sowie über die Reduktion der Cinnamal-cyanessigsäure und der Cinnamal-malonsäure hoffe ich ebenfalls demnächst berichten zu können.

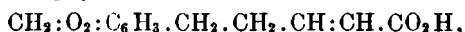
Durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge wird Tetrahydro-piperin ebenso glatt wie seine Muttersubstanz in die beiden Komponenten zerlegt, aus denen sein Molekül sich aufbaut, in Piperidin und Tetrahydro-piperinsäure. Da man es bei richtig geleiteter Reduktion sogleich in ganz reiner Form bekommt, verfährt man bei der präparativen Darstellung der letzteren am einfachsten so, daß man die vom Palladium befreite alkoholische Tetrahydropiperinlösung direkt mit Kalilauge 1:1 versetzt [auf 1 g Piperidin ungefähr 1 g Kaliumhydroxyd] und 2—3 Tage am Rückflußkühler kocht. Dann verdünnt man mit dem gleichen Volumen Wasser, entfernt Alkohol und Piperidin durch Destillation mit Wasserdampf und fällt aus der restierenden, klaren, gewöhnlich schwach bräunlich gefärbten Lösung durch Salzsäure die rohe Tetrahydropiperinsäure. Sie krystallisiert aus 50-prozentigem Alkohol in schönen, farblosen Blättchen und schmilzt exsiccator trocken bei 100—101°.

0.2563 g Subst.: 0.6093 g CO<sub>2</sub>, 0.1500 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 64.83, H 6.35.

Gef. » 64.84, » 6.55.

Tetrahydro-piperinsäure ist bereits von Fittig und Buri aus »β-Dihydro-piperinsäure«,

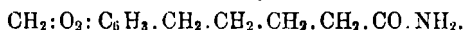


und einem Monobromderivat dieser Säure durch energische Reduktion mit Natriumamalgam gewonnen und als »Piperhydronsäure« bezeichnet worden<sup>1)</sup>. Sie geben als Schmelzpunkt ihrer Säure 96° an, haben sie aber augenscheinlich nur in kleinen Quantitäten unter den Händen gehabt.

Von Derivaten der Tetrahydropiperinsäure habe ich bisher gewonnen den Methyl ester, ein farb- und geruchloses Öl, Sdp. 16 193—195°, ferner das Chlorid. Letzteres bildet sich ohne Schwierigkeit, wenn man die gut getrocknete, rohe Tetrahydropiperinsäure mit etwas mehr als der berechneten Menge Phosphor trichlorid einige Stunden auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Es ist ein dünnflüssiges Öl, das sich von nebenbei entstandener phosphoriger Säure gut abgießen läßt. Bei einem Versuch, es durch Destillation zu reinigen, zersetzte es sich vollkommen in noch nicht näher untersuchter Weise; bei 16 mm destillierte zwischen 200—220° ein farbloses, zähes Liquidum, dessen letzte Anteile krystallin erstarrten, während im Destillationsgefäß ein dunkelbraunes, sprödes Harz zurückblieb und reichlich Salzsäure entwich. Es erwies sich aber auch in ungereinigtem Zustande für weitere präparative Verwendung durchaus geeignet.

<sup>1)</sup> A. 216, 178 [1883].

Verdünt man es mit der zehnfachen Menge trocknen Athers und leitet in die eisgekühlte Lösung trocknes Ammoniakgas ein, so beginnt nach einigen Augenblicken ein dicker, weißer Niederschlag sich abzuscheiden, ein Gemisch von Chlorammonium und Tetrahydro-piperinsäure-amid,

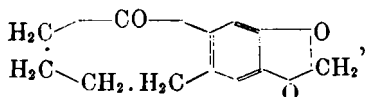


Beide werden durch Auslaugen mit kaltem Wasser getrennt und das dabei ungelöst bleibende Amid durch Krystallisation aus sehr verdünntem Methylalkohol gereinigt. Man erhält es so in weißen, atlasglänzenden Blättchen vom Schmp. 110°.

0.2744 g Sbst.: 15.6 ccm N (17°, 751 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$ . Ber. N 6.35. Gef. N 6.52.

Zur Umwandlung in Methylendioxy-benzosuberenon,



wurde das aus 22 g Tetrahydropiperinsäure gewonnene rohe Chlorid mit 100 ccm trockenem Schwefelkohlenstoff verdünnt, durch Einstellen in Eiswasser gekühlt und unter häufigem Umschütteln 14 g feingepulvertes Aluminiumchlorid in kleinen Portionen hinzugefügt. Die Mischung wurde gegen Zutritt der Luftfeuchtigkeit geschützt im lose verschlossenen Gefäß zwölf Stunden lang bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit war aus dem Aluminiumchlorid ein braunes, körniges Harz geworden, das, vorsichtig mit sehr verdünnter Salzsäure zerlegt, das Keton als schweres, kaum gefärbtes Öl lieferte. Es wurde nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat unter vermindertem Druck destilliert, und, da es sich danach noch nicht vollkommen analysenrein erwies, einstweilen durch sein Semicarbazon charakterisiert. Dieses ist auch in siedendem Alkohol nur mäßig löslich; es krystallisiert daraus in kleinen, weißen Nadeln und schmilzt bei 238—239° unter lebhafter Gasentwicklung.

0.2444 g Sbst.: 0.5316 g  $\text{CO}_2$ , 0.1292 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_2$ . Ber. C 59.71, H 5.78.

Gef. • 59.33, » 5.91.