

**85. Erwin Ott und Otto Lüdemann¹⁾: Pfefferstoffe,
III.: Über das Chavicin des schwarzen Pfeffers (II.).**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Münster i. W.]

(Eingegangen am 6. November 1923.)

In der letzten Mitteilung²⁾ wurde für das Chavicin des Pfefferharzes beim Abbau durch Verseifung aus den Spaltungsstücken eine dem Piperin geometrisch-isomere Formel abgeleitet. Die Reinigung des als Ausgangsmaterial verwendeten Chavicins konnte wegen seiner Nicht-krystallisierbarkeit und seiner Schwerflüchtigkeit, die auch eine Destillation im Hochvakuum (wobei es bei derselben Temperatur wie das Piperin (Sdp._{0.25} 245—260°), aber unter erheblich stärkerer Zersetzung als dieses überdestilliert) als sehr unsichere Reinigungsoperation erscheinen läßt, nur durch Behandlung mit Lösungsmitteln erfolgen, wobei Reste von Wachsarten mit ähnlichen Löslichkeitsverhältnissen nicht völlig entfernt werden konnten, so daß die Analysenzahlen für Kohlenstoff und Wasserstoff noch erheblich außerhalb der Fehlergrenzen lagen. Nachdem aber trotzdem aus dem Abbau die Raumisomerie von Piperin und Chavicin erkennbar geworden war, lag es nahe, das Chavicin nunmehr hinsichtlich seiner chemischen Eigenschaften mit dem Piperin genauer zu vergleichen, insbesondere festzustellen, ob das Chavicin auch die beim Piperin von P. Pfeiffer³⁾ genauer untersuchten Molekülverbindungen mit manchen anorganischen Salzen, wie Quecksilber- und Zinnhalogeniden, einzugehen die Fähigkeit besitzt. Da durch die Überführung in derartige Molekülverbindungen die Löslichkeit der Komponenten stark verringert wird, konnte damit auch eine Trennung des Chavicins von den letzten Verunreinigungen eintreten, sofern diese nicht zur Bildung solcher Molekülverbindungen befähigt sind. Auf diese Möglichkeit hat inzwischen auch H. Rheinboldt in einer auf Anregung von P. Pfeiffer durchgeführten Untersuchung über die Reinigung des Piperins über seine Zinnbromid-Verbindung hingewiesen⁴⁾.

Das Chavicin tritt nun in der Tat wie das Piperin mit Schwermetallsalzen zu Molekülverbindungen zusammen, von denen wir die Zinnbromid-Verbindung hergestellt haben. Dieselbe ist, der größeren Löslichkeit des Chavicins gegenüber dem Piperin entsprechend, im Gegensatz zu der des Piperins auch in wenig Benzol löslich, sie fällt aber beim Zusatz von trockenem Äther als zähes Harz, das dunkler als das Roh-Chavicin gefärbt ist, aus. Durch Wiederauflösen desselben in Benzol (nach Abtrennen von der Benzol-Äther-Mutterlauge) und Wiederausfällen mit Äther wurde die Reinigungsoperation wiederholt und die Doppelverbindung alsdann zerlegt. Die Analyse des so zurückgewonnenen Chavicins läßt nun deutlich die Isomerie mit dem Piperin erkennen.

Wenn wir in der letzten Mitteilung das Chavicin als den vorzugsweise wirksamen Bestandteil des schwarzen Pfeffers bezeichnen, so beziehen wir uns dabei auf den Vergleich mit Piperin im reinen Zustand ohne Zusatz von Lösungs- oder Dispersionsmitteln, wie aus unseren Angaben mit genügender Deutlichkeit ersichtlich ist.

¹⁾ Dissertation, Münster 1923.

²⁾ B. 55, 2653 [1922].

³⁾ A. 383, 150 [1911].

⁴⁾ B. 56, 1229 Anm. 8 [1923].

Die vermeintlichen verschiedenen Ansichten der verschiedenen Bearbeiter⁵⁾ über den vorzugsweise wirksamen Bestandteil der indischen Pfefferarten, beruhen lediglich auf der Definition, was unter »vorzugsweise wirksam« verstanden werden soll, da die anderen Bearbeiter sich mit auf Dispersionsmitteln verteilterm Piperin beschäftigen. Übrigens stand ihnen Chavicin zum Vergleich nicht zur Verfügung.

Beschreibung der Versuche.

10 g Chavicin, das auf dem in der ersten Mitteilung angegebenen Wege gereinigt war, wurden in 40 ccm reinem Benzol unter schwachem Erwärmen gelöst. Zu der abgekühlten Lösung wurde eine Lösung von 6 g Zinntetrabromid in 10 ccm Benzol zugefügt, wobei deutliche Erwärmung und Dunkelfärbung eintrat, aber im Gegensatz zum Piperin kein Niederschlag entstand. Durch Zusatz von 28 ccm trockenem Äther wird eine zähflüssige, dunkler als das Ausgangsmaterial gefärbte Harzmasse abgeschieden, die sich im Scheidetrichter oder durch Dekantieren von der ebenfalls sehr dunkel gefärbten Benzol-Äther-Mutterlauge trennen ließ. Die abgetrennte Doppelverbindung wurde nochmals in wenig Benzol gelöst und durch Zusatz von Äther wieder abgeschieden. Zur Zerlegung wurde die Molekülverbindung in Weingeist gelöst und Ammoniakgas im Überschuß eingeleitet. Nach dem Absaugen vom Zinn-Niederschlag wurde das Filtrat im Vakuum eingedampft, und der Rückstand zur Abtrennung vom Ammoniumbromid mit Benzol ausgezogen. Die filtrierten Auszüge hinterlassen beim Eindampfen im Vakuum und Trocknen im Hochvakuum bei 100° Chavicin in einer Ausbeute von 5 g.

Die Analyse desselben lieferte die folgenden Werte, denen zum Vergleich die der letzten Mitteilung entnommenen Analysenzahlen für das als Ausgangsmaterial angewandte Roh-Chavicin beigelegt sind:

0.1449 g Sbst.: 0.3828 g CO₂, 0.0863 g H₂O. — 0.2192 g Sbst.: nach Kjeldahl⁶⁾ 7.4 ccm $\frac{n}{10}$ -NH₃, gemessen durch $\frac{n}{10}$ -HCl.

C₁₇H₁₉O₃N. Ber. C 71.55, H 6.71, N 4.91.

Gef. » 72.05, » 6.67, » 4.73.

Roh-Chavicin: » » 73.31, » 9.66, » 4.71.

Das auf diese Weise gereinigte Chavicin liefert beim Verseifen mit alkohol. Alkalilösungen neben Isochavicinsäure, Piperidin und unverändertem Ausgangsmaterial keine Nebenprodukte. Die bei der Verseifung von Roh-Chavicin in der ersten Mitteilung erwähnte Bildung von Wachsalkoholen und Fettsäure findet gar nicht statt. Ein der Verseifung stets entgehender Teil des Ausgangsmaterials erweist sich bei der Aufarbeitung nach Abtrennung der gebildeten Säure und des Piperidins sofort als ganz rein:

0.1537 g Sbst.: 0.4017 g CO₂, 0.0943 g H₂O.

C₁₇H₁₉O₃N. Ber. C 71.55, H 6.71. Gef. C 71.30, H 6.86.

⁵⁾ H. Staudinger und H. Schneider, B. 56, 699 [1923]. — H. Rheinboldt, B. 56, 1228 [1923].

⁶⁾ Nach der Methode von Dumas fallen die Werte um 0.8–1% zu tief aus, da stets Bildung stickstoffhaltiger Kohle eintritt, auch bei der Methode von Kjeldahl dauerte die Zerstörung der Substanz durch Schwefelsäure und Quecksilber 120 Stdn., und trotzdem waren Spuren von Pyridin am Geruch noch erkennbar bei der alkalischen Destillation. Chavicin löst sich genau wie Piperin leicht in kalter, konz. Schwefelsäure mit rötlich brauner Farbe auf. Bei den Kohlenstoff-Bestimmungen ist mehrstündiges Glühen im Sauerstoff-Strom erforderlich.

Beim Versuch, das über die Zinnbromid-Verbindung gereinigte Chavicin im Hochvakuum einer schnell arbeitenden Kapsel-Luftpumpe⁷⁾ zu destillieren, gingen von 4 g etwa 2 g rötlichbraun gefärbtes, sehr dickflüssiges, scharfschmeckendes Öl beim Sdp._{0.25} 245—260° (abgekürztes Thermometer) unter ziemlich starker Zersetzung über, der Kolbenrückstand war stark weiter verharzt.

Eine Analyse des Destillats zeigte an, daß das Präparat, abgesehen von einer geringen Aufhellung in der Farbe, wieder unreiner geworden war (Gef. C + 2.69%, H — 0.7%). Es war auch deutlich etwas dünnflüssiger. Es wurde daher wieder über die Zinnbromid-Verbindung gereinigt und erwies sich dann als analysenrein.

0.0902 g Sbst.: 0.2363 g CO₂. 0.1418 g Sbst.: 0.0833 g H₂O.

C₁₇H₁₉O₃N. Ber. C 71.55, H 6.71. Gef. C 71.30, H 6.58.

36. Erich Krause: Über intensiv gefärbtes Triphenylborylnatrium, ein merkwürdiges Analogon zum Triphenylmethyl-natrium (Vorläufige Mitteilung).

[Aus d. Anorgan.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Berlin.

(Eingegangen am 28. November 1923.)

Das vor einiger Zeit von E. Krause und R. Nitsche¹⁾ isolierte Bortriphenyl zeigt ein außerordentlich interessantes Verhalten gegenüber Natriummetall. Preßt man in ein mit Stickstoff gefülltes Glasrohr, das eine gesättigte, absolut-ätherische Lösung von reinstem, aus Äther umkrystallisiertem Bortriphenyl²⁾ über noch ungelösten Bortriphenyl-Kristallen enthält, Natriumdraht und schmilzt das Gefäß zu, so färbt sich das blanke Metall schon nach wenigen Sekunden prächtig goldglänzend. Gleich darauf wird auch die Flüssigkeit leuchtend gelb. Die Farbe vertieft sich nach kurzem Schütteln über intensiv rotgelb nach dunkelrubinrot und ist schließlich so kräftig, daß man sogar durch wenige Millimeter dicke Schichten nur bei starker Beleuchtung durchblicken kann. In der Aufsicht sieht die Flüssigkeit schwarzgrün aus; dünne Schichten (auf dem beim Umschwenken benetzten Glas des Gefäßes) erscheinen in der Durchsicht tief grüngelb³⁾. Unterdes bemerkt man, daß von dem als Bodenkörper vorhandenen Bortriphenyl weitere Anteile gelöst werden; gleichzeitig scheiden sich aus der immer mehr an dem Einwirkungsprodukt angereicherten Flüssigkeit, zuerst besonders am Natriumdraht, in reichlicher Menge orangegelbe Kristalle aus. Unter dem Mikroskop erblickt man gelbe, gut ausgebildete Prismen.

Das neuartige Natriumboryl« ist ganz enorm sauerstoffempfindlich. Schon die geringsten Spuren Luft bewirken sofortige Entfärbung. Man kann

⁷⁾ angeschafft aus Mitteln der van't Hoff-Stiftung, vergl. B. 55, 2130 [1922]; Quecksilber-Hochvakuum-pumpen sind wegen der eintretenden Gasentwicklung hier nicht verwendbar.

¹⁾ B. 55, 1261 [1922].

²⁾ Für das aus Äther umkrystallisierte Präparat ergab sich ein etwas höherer Schmelzpunkt als für das nur durch 2-malige Destillation gereinigte: Schmp. 142° (unkorr.).

³⁾ Beim Lichte elektrischer Halbwattlampen; bei Tageslicht dunkelgrün, ähnlich Chromoxyd.