

angesäuert und, da nichts ausfällt, mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bleibt nichts zurück.

Ozonisation: 0.5 g Tetra-(diphenyl-vinyl)-äthan löst man in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff und leitet etwa 0.005 Mol Ozon ein. Die Lösung färbt sich dabei zunächst grasgrün, dann entfärbt sie sich und läßt das farblose Ozonid ausfallen. Man saugt dieses ab und zersetzt es durch Verreiben mit Eisessig und einigen Tropfen Wasser, worin es nach längerem Stehen in Lösung geht. Hierauf macht man die Lösung ammoniakalisch und äthert sie aus. Nach dem Verjagen des Äthers verbleiben etwa 0.2 g Benzophenon.

Reduktion mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor: 0.2 g Tetra-(diphenyl-vinyl)-äthan kocht man 3 Stdn. unter Rückfluß in 30 ccm Eisessig mit etwa 0.5 g rotem Phosphor und 2 ccm konz. Jodwasserstoffsäure. Nach dem Abfiltrieren der heißen Lösung vom Phosphor und nach dem Erkalten scheiden sich lange Nadeln ab, die bei 74—75° schmelzen und mit dem 1.1.5.5-Tetraphenyl-pentan<sup>8)</sup> keine Schmelzpunkts-Depression geben. Ausbeute 0.1 g.

#### 434. Ernst Späth und Georg Englaender: Über das Vorkommen von Piperidin im schwarzen Pfeffer.

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 19. Oktober 1935.)

W. Johnstone<sup>1)</sup> hat bei der Destillation verschiedener Pfeffersorten, darunter auch des gewöhnlichen schwarzen Pfeffers, mit Wasserdampf eine flüchtige Base erhalten, die er durch Darstellung und Analyse ihrer Platinverbindung als Piperidin identifizierte. Gegen diesen Befund hat R. Kayser<sup>2)</sup> in entschiedener Weise Stellung genommen. Bei der bloßen Wasserdampf-Destillation des schwarzen Pfeffers konnte er überhaupt kein alkalisch reagierendes Destillat feststellen, während er bei Zusatz von MgO zu der mit Wasserdampf behandelten Pfeffer-Aufschlammung wohl eine flüchtige Base auffand, sie jedoch durch Darstellung des Platinsalzes und andere analytische Ergebnisse als Ammoniak erkannte. Schließlich hat Pictet<sup>3)</sup> in zwei schönen Arbeiten den schwarzen Pfeffer einer Untersuchung unterzogen und gleichfalls eine mit Wasserdampf flüchtige Base erhalten. Sie war aber nicht identisch mit Piperidin, sondern wurde als optisch-aktives  $\beta$ -Methylpyrrolin angesehen. Durch diese widersprechenden Angaben sahen wir uns veranlaßt, eine genauere Untersuchung des schwarzen Pfeffers (*Piper nigrum*) (Singapore) vorzunehmen.

Wir destillierten fein gemahlene schwarze Pfeffer nach Zusatz von MgO mit Wasserdampf im Vakuum bei einer Badtemperatur von 35°, solange eine alkalisch reagierende Flüssigkeit überging. Durch Ansäuern mit Salzsäure und Eindampfen im Vakuum wurden Chlorhydrate erhalten, die

<sup>8)</sup> Wittig u. Obermann, B. **67**, 2058 [1934].

<sup>1)</sup> W. Johnstone, Analyst **14**, 41 [1889]; C. **1889**, I 481.

<sup>2)</sup> R. Kayser, Ztschr. öffentl. Chem. **10**, 137 [1904]; C. **1904**, II 546.

<sup>3)</sup> A. Pictet u. G. Court, B. **40**, 3776 [1907]; A. Pictet u. R. Pictet, Helv. chim. Acta **10**, 593 [1927].

im wesentlichen aus Ammoniumchlorid bestanden, die aber durch Ausziehen mit trockenem Chloroform, in welchem Chlorammonium fast unlöslich ist, in einer Ausbeute von 0.012% ein von  $(\text{NH}_4)\text{Cl}$  verschiedenes Chlorhydrat lieferten. Zur Charakterisierung der diesem Salz zugrunde liegenden Base wurde das *p*-Toluol-sulfonsäure-Derivat dargestellt. Dieses krystallisierte und schmolz nach erfolgter Reinigung bei 98.5—100°. Es war nach der Analyse und dem Misch-Schmelzpunkt mit dem *p*-Toluol-sulfonsäure-piperidid (*N*-*p*-Toluolsulfonyl-piperidin) identisch. Damit war also bewiesen, daß im schwarzen Pfeffer neben dem Piperin auch Piperidin als solches vorhanden ist.

Bei der Auswertung dieses Ergebnisses war zu beachten, daß bei der Verseifung des Piperins Piperinsäure und Piperidin gebildet werden, und es war daher zu untersuchen, ob die von uns gefundenen Mengen von Piperidin auf diesem Wege entstanden waren. Wir haben uns überzeugt, daß beim Kochen von Piperin mit einer wäßrigen Lösung von Magnesiumhydroxyd kein Piperidin auftritt, und auch Pictet hat beim Arbeiten mit einer Sodalösung ähnliche Beobachtungen gemacht. Da wir überdies bei besonders milden Bedingungen — Vakuum bei 35° Badtemperatur — arbeiteten, ferner mit einem wäßrigen Auszug des Pfeffers, der frei von Piperin war, dasselbe Resultat erhielten, darf man sicher annehmen, daß das von uns aus dem schwarzen Pfeffer isolierte Piperidin als solches, und zwar entweder als freie Base oder als einfaches Salz, in diesem Pflanzenmaterial vorhanden ist. Damit steht in bestem Einklang, daß von dem Zeitpunkte ab, bei dem das Aufhören eines alkalischen Destillates bei der Destillation des Pfeffers mit wäßriger Magnesiumhydroxyd-Lösung eintritt, auch durch Zufügen weiterer Mengen von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ein Übergehen von Piperidin nicht herbeigeführt werden kann.

Wie oben erwähnt wurde, hat bereits Johnstone<sup>1)</sup> über das Vorhandensein von Piperidin im schwarzen Pfeffer berichtet. Seine quantitativen Angaben sind aber unrichtig. Johnstone hat das alkalisch reagierende Destillat sofort mit Säure als Piperidin titriert, dabei aber übersehen, daß im Dampf-Destillat reichlich Ammoniak vorhanden ist. Dadurch ist erklärlich, daß Johnstone in der auch von uns untersuchten Pfeffersorte (*Piper nigrum*) angeblich 0.72% Piperidin fand, während wir nur eine Menge von 0.0086% nachweisen konnten, daneben aber 0.13% Ammoniak feststellten, welches, bei der Titration als Piperidin gerechnet, dem Wert Johnstones nahekommt. Daß Kayser<sup>2)</sup> neben Ammoniak kein Piperidin im Pfeffer fand, ist wahrscheinlich durch die Anwendung ungünstiger Arbeitsmethoden bei der Abtrennung der geringen Mengen Piperidin von den größeren Quantitäten Ammoniak zu erklären.

Das Vorkommen von  $\beta$ -Methyl-pyrrolin im schwarzen Pfeffer, das Pictet<sup>3)</sup> meldet, können wir zu mindestens in dem von uns untersuchten Pflanzenmaterial, das ebenso wie das von Pictet bearbeitete *Piper nigrum* (Singapore) war, nicht bestätigen. Da Hr. Kollege Pictet uns von seiner Base nichts mehr überlassen konnte, mußte ein Vergleich unterbleiben. Somit bleibt die Frage nach dem Vorkommen des optisch aktiven  $\beta$ -Methylpyrrolins im schwarzen Pfeffer offen. Wie die folgende Zusammenstellung zeigt, ist die von Pictet beschriebene Base allem Anschein nach vom Piperidin verschieden.

	Pictets Base:	Piperidin
Au-Salz .....	182	204—206
Pt-Salz .....	204	201.5
Pikrat .....	165	145—147
Pikrolonat.....	216—217	248
Opt. Aktivität .....	+2.77°	0°
	(als Chlorhydrat)	

Da das Vorkommen von einfachen Basen im Pflanzen- und Tierreich Interesse beansprucht, werden wir in der nächsten Zeit über die Isolierung einiger derartiger Proto-alkaloide berichten.

### Beschreibung der Versuche.

Es wurde schwarzer Pfeffer aus Singapore verwendet, den uns die Firma J. Voigt & Co. in Wien verschaffte. Jeweils Portionen zu 500 g des feinst gemahlene Pfeffers wurden mit 2 l destillierten Wassers aufgeschlämmt und dann ein Brei von 50 g MgO in wenig Wasser zufließen gelassen. Hierauf wurde im Vakuum bei 35° Badtemperatur destilliert, die übergehende Flüssigkeit durch einen wirksamen Kühler gut kondensiert und hinter der Vorlage noch 2 mit verd. Salzsäure beschickte Glasfilter-Waschflaschen angeschlossen, um Dämpfe leicht flüchtiger Basen völlig zu absorbieren. Die Destillation wurde so lange fortgesetzt, bis die übergehende Flüssigkeit neutral reagierte. Es wurde naturgemäß darauf Bedacht genommen, daß nach erfolgter Destillation die Pfeffer-Aufschlammung noch immer alkalische Reaktion zeigte.

Der Inhalt der Waschflaschen wurde nun zu den alkalisch reagierenden Destillaten hinzugefügt und eventuell noch Salzsäure bis zum Auftreten einer deutlich sauren Reaktion zugegeben. Diese Lösung wurde nun im Vakuum abdestilliert. Um das Wasser völlig zu entfernen, wurde Chloroform hinzugegeben, dieses abdestilliert, das mit dem Chloroform übergehende Wasser mit Chlornatrium aufgenommen und dieser Prozeß so lange fortgesetzt, bis das Chloroform vollkommen klar übergang. Der wasserfreie Rückstand wurde nun mehrmals mit Chloroform ausgekocht und so ein chloroform-lösliches Chlorhydrat vom Chlorammonium getrennt. Der nach dem Verdampfen des Chloroforms im Vakuum erhaltene Rückstand wurde in wenig Wasser gelöst, in ein mit Zu- und Ableitungsrohr versehenes Gefäß gefüllt und 2 mit Salzsäure (1:1) beschickte Glasfilter-Waschflaschen angeschlossen. Nun wurde die Lösung des Chlorhydrates mit überschüssiger gesättigter wässriger Kalilauge versetzt und die frei gemachte Base im Luftstrom bei 80° in die Waschflaschen übergetrieben. Der Inhalt der Waschflaschen wurde im Vakuum-Exsiccator zur Trockne gebracht und der Rückstand bei 70° und 10 mm von den letzten Resten Wassers befreit. Aus 2 kg Pfeffer wurden so 0.2468 g Chlorhydrat erhalten.

Es ist bemerkenswert, daß Pictet fast dieselbe Ausbeute an dem Chlorhydrat des akt.  $\beta$ -Methyl-pyrrolins erhielt.

Eine 10-proz. wäßrige Lösung des von uns dargestellten Chlorhydrates war optisch inaktiv. Zur Charakterisierung der dem Chlorhydrat zugrunde liegenden Base eignete sich besonders gut das *p*-Toluol-sulfonsäure-Derivat. 0.7739 g des erhaltenen Chlorhydrates wurden in 5 ccm Wasser gelöst, 0.72 g KOH zugefügt und dieses Gemisch mit einer Lösung von 1.215 g *p*-Toluol-sulfonsäure-chlorid in 30 ccm absol. Äther stark geschüttelt. Die abge-

trennte und getrocknete ätherische Lösung wurde in einem Destillations-Röhrchen zur Trockne gebracht und der Rückstand im Hochvakuum destilliert. Die Verbindung ging bei 0.02 mm und 140—150° Luftbad als farbloses Öl über, welches bald krystallinisch erstarrte. Schmp. nach dem Umlösen aus Methylalkohol-Wasser bei 98.5—100°. Es erfolgte keine Depression im Gemisch mit *p*-Toluol-sulfonsäure-piperidid<sup>4</sup>). Die Ausbeute war 1.213 g.

3.648 mg Sbst.: 8.070 mg CO<sub>2</sub>, 2.200 mg H<sub>2</sub>O. — 4.508 mg Sbst.: 10.015 mg CO<sub>2</sub>, 2.800 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>NS. Ber. C 60.20, H 7.16.  
Gef. „ 60.33, 60.59, „ 6.75, 6.95.

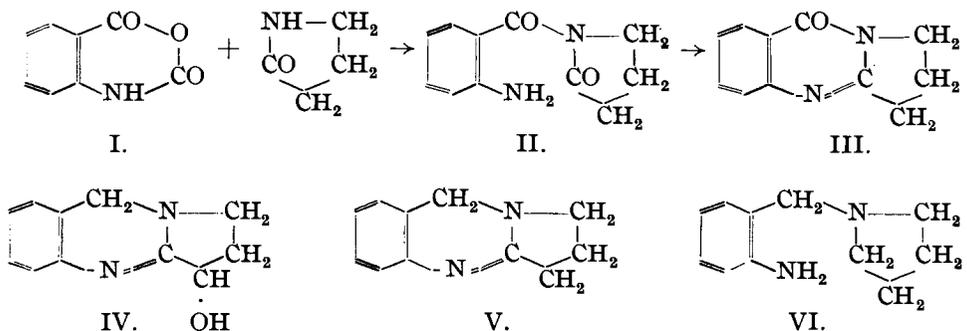
#### 435. Ernst Späth und Norbert Platzer: Über Derivate des Peganins und ihre Ring-Homologen (VIII. Mitteil. über Peganin).

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 19. Oktober 1935.)

Peganin und das damit identische<sup>1)</sup> Vasicin ist, wie wir durch Abbau-Reaktionen und durch übersichtliche Synthesen bewiesen<sup>2)</sup>, das 3-Oxy-Derivat (IV) des aus Peganin leicht erhältlichen Pegens-(9) (V). Diese letztere Base stellten wir auch synthetisch aus *N*-[*o*-Amino-benzyl]-pyrrolidon<sup>3)</sup> durch Ringschluß unter Wasser-Abspaltung dar. Morris, Hanford und Adams<sup>4)</sup> gewannen bald darauf dieselbe Verbindung V durch Reduktion des Pegen-(9)-ons-(8) (III), welches aus 2-[ $\gamma$ -Phenoxy-propyl]-4-chinazolon erhalten worden war.

Wir beschreiben nun eine neue glatte Synthese des Pegen-(9)-ons-(8), die nach dem Schema I—III verläuft:



Hierzu wird Pyrrolidon mit der äquimolekularen Menge Isatosäureanhydrid auf 120—190° erhitzt, wobei unter Abspaltung von CO<sub>2</sub> Zwischen-

<sup>4)</sup> F. M. Jaeger, Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, Wisk. Natk. Afd. **29**, 155 [1920]; C. **1921**, I 939.

<sup>1)</sup> E. Späth u. F. Kuffner, B. **67**, 868 [1934].

<sup>2)</sup> E. Späth, F. Kuffner u. N. Platzer, B. **68**, 699 [1935].

<sup>3)</sup> E. Späth, F. Kuffner u. N. Platzer, B. **68**, 497 [1935].

<sup>4)</sup> R. C. Morris, W. E. Hanford u. R. Adams, Journ. Amer. chem. Soc. **57**, 951 [1935].