

## BERICHTE

über die

## VERHANDLUNGEN

DER

GESELLSCHAFT FÜR BEFÖRDERUNG  
DER NATURWISSENSCHAFTEN

zu

## FREIBURG I./B.

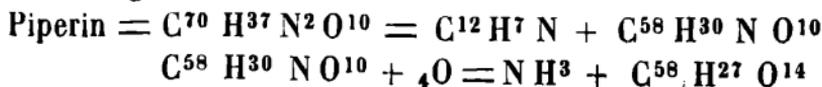


Ueber die Piperinsäure, ein Zersetzungsproduct des  
Piperins von Prof v. Babo und E. Keller.

Vor einigen Jahren erschien eine Abhandlung von Werthheim über das Piperin\*), das derselbe zum Theil gemeinschaftlich mit Rochleder untersuchte und dessen Formel er durch Analyse des Platindoppelsalzes feststellte.

Zugleich fand Werthheim, dass das Piperin durch Destillation mit Natronkalk in eine sauerstofffreie Base und eine stickstoffhaltige elektronegative Atomgruppe zerfalle, welche ihrerseits wieder bei höherer Temperatur unter Aufnahme von Sauerstoff in Ammoniak und einen stickstofffreien Körper zerlegt werden könne.

Werthheim drückte diese Vorgänge durch folgende Gleichungen aus:

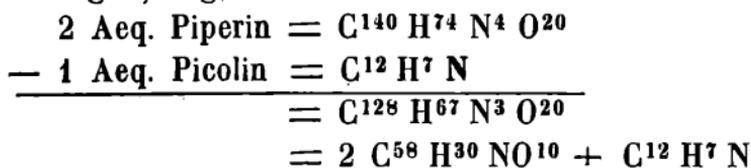


Die stickstoffhaltige Gruppe  $\text{C}^{58} \text{H}^{30} \text{N} \text{O}^{10}$  vermochte aber

---

\*) Ann. der Chem. und Pharm. LXX. 58.

Werthheim nicht zu isoliren, sondern er nimmt sie in dem Rückstand der Destillation an Kali und Picolin gebunden an, so dass also die Zersetzung, wie sie sich aus den Analysen direkt ergibt, folgende Form annehmen müsste:



Die Base  $\text{C}^{12} \text{H}^7 \text{N}$ , deren Platindoppelsalz analysirt wurde, hält er für identisch mit dem von Anderson im Steinkohlentheer aufgefundenen Picolin.

Dagegen hat Anderson\*) durch Zersetzung des Piperins mittelst Salpetersäure und Destillation des erhaltenen harzartigen Körpers mit Kali ein Alkaloid erhalten, das gleichzeitig unabhängig von Anderson auch von Cahours\*\*) durch trockene Destillation des Piperins mit Natronkalk dargestellt wurde.

Die Analysen von Anderson und Cahours führten zu der Formel  $\text{C}^{10} \text{H}^{11} \text{N}$  für das Alkaloid, das Piperidin genannt wurde. Cahours unterwarf dasselbe einer genauen Untersuchung und zeigte, dass in ihm 2 Atome Wasserstoff des Ammoniumoxyds durch Aethyl, Amyl etc. ersetzt werden können, dass es also ein Ammoniak, in dem zwei Atome Wasserstoff durch ein Radical ersetzt sind, eine Imidbase wäre. Die substituierenden Radikale konnte er nicht in bekannte Verbindungen überführen, dagegen wies er die Analogie des Körpers mit Ammoniak durch Darstellung der Salze und des Harnstoffs der reinen so wie der methylirten, äthylirten und amylyrten Base nach und stellte die dem Benzamid und Cuminamid entsprechenden Verbindungen durch Einwirkung

---

\*) Ann. der Chem. und Pharm. LXXXIV, 345.

\*\*) Jahresbericht der Chemie v. Liebig und Kopp 1852 S. 546.

von Chlorbenzoyl und Chlorcumyl dar. Man hätte denken sollen, dass Cahours zu dem gleichen Resultate wie Werthheim hätte gelangen müssen und es wäre zu wünschen, dass derselbe den Gegenstand noch einmal aufnähme, um den Widerspruch zu lösen.

Bei Gelegenheit der Untersuchung einiger Zersetzungen des Piperins, welche in diesem Sommer aufgefunden und von Keller beschrieben wurden, erhielten wir eine Reaction, welche die Natur dieses Körpers aufzuklären scheint. Dieselbe bestätigt insofern die Resultate Werthheims, als sie das Piperin als Verbindung einer elektronegativen sauerstoffhaltigen und stickstofffreien Gruppe mit einer sauerstofffreien, stickstoffhaltigen Base nachweist. Jedoch gestalten sich die Verhältnisse viel einfacher, als sie Werthheim gefunden hatte.

Behandelt man Piperin in einem Kolben, der mit einem Kühlapparate so verbunden ist, dass die Destillationsprodukte zurückfliessen, im Wasserbade mit weingeistiger Lösung von Aezkali, (1 Thl. Piperin, 3 Thl. Kalihydrat, 12—20 Thl. absoluter Alkohol) so scheiden sich nach wenigen Stunden in der sich braun färbenden Flüssigkeit feine, glänzende Schuppen aus. Gleichzeitig bemerkt man beim Oeffnen des Apparats den charakteristischen Geruch des Piperidins. Fährt man mit der angegebenen Behandlung fort, bis die Bildung der Schuppen aufhört, was bei 30 grm. Piperin etwa nach zwölf Stunden der Fall ist, so ist alles Piperin zersezt, was man daran erkennen kann, dass eine herausgenommene Probe der Flüssigkeit durch Wasser nicht mehr gefällt wird. Um die gebildeten Produkte zu scheiden, trennt man die reichlich entstandenen Crystallplättchen durch ein Seihtuch von der Mutterlauge und entfernt letztere möglichst vollständig durch die Centrifugalmaschine. Durch Destillation

der Mutterlauge, welche mit einer Vorlage und einer Woulfeschenschen Flasche, die etwas Salzsäure enthält, luftdicht verbunden ist, erhält man ferner eine starke, farblose Base in weingeistiger Lösung, welche nach Sättigung mit Salzsäure und Verdampfen in schönen, beinahe zolllangen, äusserst feinen Nadeln, wie sie Cahours und Anderson als salzsaure Verbindung des Piperidins beschrieben, crystallisirt. Dieselbe, mit Platinchlorid versetzt, liefert beim Verdunsten oder Fällen durch Alkohol ein Platindoppelsalz, dessen Platingehalt vollkommen dem des Piperidinplatinchlorids von Cahours entspricht, so dass wir, da auch die übrigen Eigenschaften der Base mit denen des Piperidins, soweit sie beschrieben sind, übereinstimmen, nicht anstehen, dieselbe für Piperidin zu halten. Der Rückstand in der Retorte enthält fast nur Aezkali, braun gefärbt durch eine harzige Materie, welche sich bei gehöriger Concentration auch theilweise als Harz abscheidet und mit dem durch Einwirkung von Aezkali auf Alkohol entstehenden Aldehydharze identisch zu sein scheint. Wenigstens zeigt dieselbe nach dem Sättigen des Aezkali mit einer Säure beim Erhitzen den charakteristischen Geruch der aus dem Aldehyd unter ähnlichen Verhältnissen entstehenden Produkte.

Die Crystalschuppen bestehen in dem Kalisalz einer stickstofffreien Säure. Es zerlegt sich also das Piperin bei dieser Behandlung einfach in eine Base und eine Säure, von denen wir letztere im Folgenden soweit zu beschreiben gedenken, als es die bisherigen, noch weiter auszudehnenden, Versuche erlauben. Wir nennen die Säure ihrer Entstehung nach

**Piperinsäure.**

Das bei der Behandlung des Piperins mit weingeistiger Kalilösung erhaltene Salz lässt sich durch Auflösen in möglichst wenig heissem Wasser und wiederholtes UmcrySTALLISIREN unter Anwendung von Thierkohle reinigen. Sollte diese

Reinigung nicht vollkommen gelingen, so versetzt man die vorher durch etwas Essigsäure neutralisirte Lösung mit einigen Tropfen essigsäuren Bleioxyds, wodurch ein schwacher, bräunlicher Niederschlag entsteht. Man erhitzt zum Kochen, filtrirt und leitet in die klare Flüssigkeit Schwefelwasserstoff, um dadurch Spuren von Blei, die gelöst geblieben waren, zu entfernen. Nach der Filtration erhält man bei richtiger Concentration eine fast reine, gelblich weisse Crystallisation des Kalisalzes; vollkommen farblos konnte dasselbe unter keiner Bedingung erhalten werden. Es wird nun in sehr viel Wasser gelöst und durch Schwefelsäure oder Salzsäure, auch Essigsäure zerlegt; es entsteht ein sehr voluminöser, gallertartiger Niederschlag, der, unter dem Microscop betrachtet, aus äusserst feinen Nadelchen besteht. Der Niederschlag ist schwefelgelb und auch er konnte nicht ganz farblos erhalten werden. Um die Säure zu reinigen, wird der Niederschlag auf dem Filter gesammelt, sorgfältig ausgewaschen und die Mutterlauge durch die Centrifugalmaschine entfernt. Eine Quantität Säure, welche etwa zwei Litre Wasser gallertartig erscheinen lässt, schwindet dabei zu einem Volumen von höchstens einem Cubikzoll zusammen. Die, am besten im luftleeren Raum über Schwefelsäure getrocknete Säure wird in möglichst wenig kochendem Alkohol gelöst und crystallisirt beim Erkalten in haarfeinen, verfilzten Nadeln, welche bisweilen eine Länge von mehreren Centimetern bei kaum messbarer Dicke besitzen. Dieselben lassen sich sehr leicht trocknen, besitzen aber auch in diesem Zustande stets eine gelbliche Farbe.

Die Säure ist in Wasser beinahe unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol (1 Thl. Säure braucht 275 Thl. absol. Alkohol), leicht in kochendem, aus dem sie beim Erkalten auscrystallisirt, schwer löslich in kaltem und erwärmtem

**Aether**; beinahe unlöslich in Schwefelkohlenstoff, ebenso in Steinöl, etwas löslicher in Benzol. Bei gewöhnlicher Temperatur fest, schmilzt sie etwa bei 150° und sublimirt theilweise bei etwa 200°; es bleibt ein brauner, geschmolzener Rückstand, während das Sublimat einen deutlichen Geruch nach Cumarin besitzt. An freier Luft erhitzt verbrennt sie unter Verbreitung eines dem des Anis sehr ähnlichen Geruchs; es bleibt eine schwer verbrennliche Kohle.

Ogleich die Lösung der Säure Lakmus kaum röthet, verbindet sie sich mit den Basen zu wohl characterisirten Salzen, aus denen sie durch Zusatz einer Säure unverändert abgeschieden werden kann.

Mit Salpetersäure in Berührung, wenn dieselbe auch sehr schwach ist, geht sie in einen orangefarbenen, bis jetzt noch nicht näher untersuchten Nitrokörper über, welcher mit Kali erhitzt denselben Geruch nach Cumarin verbreitet, den **Anderson** auch bei der gleichen Behandlung des Piperins beobachtete und einer flüchtigen Base zuschrieb\*). Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie zersetzt unter der für das Piperin

---

\*) Anm. Auch wir erhielten den gleichen auffallenden Geruch bei derselben Behandlung des Piperins. **Anderson** hält ihn für dem des Bittermandelöls ähnlich, während wir ihn dem des Cumarins nahestellen müssen. Bei Behandlung des Piperins mit salpetriger Säure und darauffolgender Destillation mit Kalilauge erhielten wir einmal ein nadelförmiges Sublimat, welches den Geruch des Cumarins vollkommen besass. Dasselbe schmolz in kochendem Wasser, löste sich leicht in Aether und Weingeist und lieferte mit Kali geschmolzen, nach Extraction des angesäuerten Rückstands mit Aether, Verdampfen des Aethers und Zusatz von Eisenchlorid, die blaue Färbung, welche die Salicylsäure characterisirt. Leider bemühten wir uns vergeblich, die fraglichen Crystalle in zur Analyse genügender Menge zu erhalten; doch deuten die Reactionen mit grosser Wahrscheinlichkeit auf Cumarin.

characteristischen blutrothen Färbung, auf welche Verkohlung folgt. Durch Chlor, Brom und Jod werden Substitutionsproducte gebildet, welche einer genaueren Untersuchung bedürfen. Mit Phosphorsuperchlorid zusammengebracht erleidet die Säure alsbald eine Zersetzung. Es entsteht ein zinnoberroth gefärbter Körper, der sich auch bei der Einwirkung von dreifach Chlorphosphor auf Piperin zu bilden scheint. Nach einigen Tagen wird das vorher feste Gemenge flüssig unter Bildung von Phosphoroxychlorid, während aus der Flüssigkeit sich zinnoberrothe Crystalle ausscheiden. Aus Mangel an Material konnte diese interessante Reaction noch nicht verfolgt werden.

Die Analyse der Säure von verschiedenen Bereitungen, sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, als bei 100° im luftleeren Raum getrocknet, gab folgende Resultate:

I. 0,2532 grm. Substanz gaben mit chromsaurem Bleioxyd und chromsaurem Kali verbrannt: 0,6210 Kohlensäure und 0,1185 Wasser.

II. 0,2262 grm. Substanz gaben 0,5481 Kohlensäure und 0,0985 Wasser.

III. 0,2227 grm. Substanz gaben 0,5450 Kohlensäure und 0,1016 Wasser.

IV. 0,1502 grm. Substanz gaben 0,3657 Kohlensäure und 0,0695 Wasser.

Diese Resultate auf Procente berechnet, ergeben:

|     | I.                                     |   | II.    |   | III.   |   | IV.    |
|-----|--|---|--------|---|--------|---|--------|
| C = | 66,88                                  | — | 66,08  | — | 66,74  | — | 66,39  |
| H = | 4,80                                   | — | 4,83   | — | 5,06   | — | 5,14   |
| O = | 28,32                                  | — | 29,09  | — | 28,20  | — | 28,47  |
|     | <hr style="border: 1px solid black;"/> |   |        |   |        |   |        |
|     | 100,00                                 |   | 100,00 |   | 100,00 |   | 100,00 |

Hiernach lassen sich folgende Formeln berechnen:

|                |         |                |         |                |         |
|----------------|---------|----------------|---------|----------------|---------|
| $C^{50} = 300$ | 66,37   | $C^{50} = 300$ | — 66,67 | $C^{26} = 156$ | — 67,24 |
| $H^{24} = 24$  | — 5,31  | $H^{22} = 22$  | — 4,89  | $H^{12} = 12$  | 5,17    |
| $O^{16} = 128$ | — 28,32 | $O^{16} = 128$ | — 28,44 | $O^8 = 64$     | — 27,59 |
| 452—100,00     |         | 450—100,00     |         | 232—100,00     |         |

Bei der grossen Anzahl von Wasserstoffatomen und der geringen procentischen Menge des Wasserstoffs gibt die Analyse keinen Aufschluss, ob in der Säure 24 oder 22 Atome Wasserstoff anzunehmen sind. Der Analogie mit anderen Säuren nach erscheint die Zahl 24 die wahrscheinlichere, während wir später zeigen werden, dass die Zersetzung des Piperins, wenn dessen Analysen richtig sind, eher auf die Zahl 22 deutet. Wir stellen deshalb beide Formeln nebeneinander. Die Formel  $C^{26} H^{12} O^8$  gibt für die Salze zu wenig mit den Resultaten der Analysen übereinstimmende Zahlen.

Um das Atomgewicht der Verbindung festzustellen, wurden einige Salze der Säure der Analyse unterworfen.

#### Piperinsaures Kali.

Die Darstellung dieses Salzes ist schon bei der Darstellung der Piperinsäure angegeben worden; jedoch kann es auch durch Auflösen der reinen Säure in einer heissen concentrirten Lösung von Aezkali erhalten werden. Es crystallisirt dann beim Erkalten in den charakteristischen Plättchen heraus, die sich durch eigenthümlichen Seidenglanz auszeichnen. Dieselben scheinen dem rhombischen Systeme anzugehören. Es ist leicht löslich in kochendem, weniger in kaltem Wasser, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Beim Trocknen verliert dasselbe kein Crystallwasser und an der Luft höher erhitzt verglimmt es sehr rasch unter Zurücklassung einer schwer verbrennlichen Kohle, wobei sich ein deutlicher Geruch nach Anis verbreitet. Ein Versuch, die den Anisgeruch verbreitende Substanz durch trockene Destillation des

Kalisalzes zu isoliren, misslang; beim Erhitzen in einer mit Vorlage versehenen Retorte gingen, obgleich 5 grm. Kalisalz dazu verwendet wurden, nur wenige Tropfen eines theerartigen Destillates über, welches den Anisgeruch nicht besass; dagegen liess sich darin durch einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan Carbolsäure nachweisen. Der grösste Theil der Substanz blieb als kohlige, mit kohlen-saurem Kali gemischte Masse zurück. Man bestimmte das Kali durch Verbrennen und Ueberführen des gebildeten kohlen-sauren Kali's in neutrales schwefelsaures Kali.

Die Analyse des reinen Salzes ergab:

I. 0,2611 grm. Substanz gaben mit chromsaurem Bleioxyd und chromsaurem Kali verbrannt: 0,5339 Kohlensäure und 0,0855 Wasser.

II. 0,2420 grm. Substanz gaben 0,5032 Kohlensäure und 0,0855 Wasser.

Die Kalibestimmungen ergaben

I. 0,2111 grm. Substanz gaben 0,0642 grm. schwefelsaures Kali = 0,03478 Kali = 16,47%.

II. 0,1947 grm. Substanz gaben 0,0645 grm. schwefelsaures Kali = 0,0348 Kali = 17,89%.

Daraus ergibt sich die procentische Zusammensetzung des Satzes folgendermassen:

|      | I.     | II.    |
|------|--------|--------|
| C =  | 55,76  | 56,70  |
| H =  | 3,64   | 3,92   |
| O =  | 24,13  | 21,49  |
| KO = | 16,47  | 17,89  |
|      | <hr/>  | <hr/>  |
|      | 100,00 | 100,00 |

Hiernach wurden die Formeln berechnet:

|                |   |       |                |   |       |
|----------------|---|-------|----------------|---|-------|
| $C^{50} = 300$ | — | 56,75 | $C^{50} = 300$ | — | 56,97 |
| $H^{22} = 22$  | — | 4,16  | $H^{20} = 20$  | — | 3,80  |
| $O^{14} = 112$ | — | 21,19 | $O^{14} = 112$ | — | 21,26 |
| $2 KO = 94,6$  | — | 17,90 | $2KO = 94,6$   | — | 17,97 |
| 528,6          |   |       | 526,6          |   |       |
| — 100,00       |   |       | 100,00         |   |       |

### Piperinsaures Natron.

Das Natronsalz wird leicht durch Auflösen der Säure in einer concentrirten Lösung von Aeznatron in der Siedhitze erhalten. Beim Erkalten fällt dasselbe als weisses Crystallpulver, dessen Form auch bei starker Vergrößerung nicht deutlich erkannt werden kann, heraus. Es ist schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser. Die wässrige Lösung wird durch Alkohol gefällt. Die Löslichkeit dieses Salzes ist so gering, dass es füglich als Reagens auf Natron benützt werden kann. Reines piperinsaures Kali gibt noch mit einer concentrirten Chlorkaliumlösung, der man etwa 2 Procent Chlornatrium zugesetzt hat, eine Trübung. Die nöthigen Vorsichtsmassregeln sind noch zu ermitteln.

### Piperinsaures Ammoniak.

Bringt man in ein möglichst concentrirtes, wässriges Ammoniak, das man vorher erhitzt hat, soviel Piperinsäure als sich darin löst, filtrirt und lässt erkalten, so crystallisirt das piperinsaure Ammoniak in farblosen, prachtvoll atlasglänzenden Schuppen heraus, die am meisten Aehnlichkeit mit Cholestearin besitzen. Unter dem Microscop lassen sich rhombische Tafeln erkennen; doch ist die Crystallisation zu verworren, um näher bestimmt werden zu können. Das Ammoniaksalz im feuchten Zustand der Luft dargeboten zersetzt sich, indem es unter Abscheidung von Säure eine hellgelbe Farbe annimmt. Wird es aber über Kalk, dem man etwas Salmiak zugesetzt hat, um eine Atmosphäre von Ammoniak zu bilden, unter einer Glocke getrocknet, so verliert es selbst über Schwefelsäure im luftleeren Raume kein Am-

moniak mehr; dagegen tritt in feuchter Luft die angeführte Zersetzung wieder ein. Wird es in einer Proberöhre auf 100° erhitzt, so beginnt bei dieser Temperatur Abscheidung von Ammoniak, die in höherer Temperatur bedeutend zunimmt, bis sich das Salz bei etwa 180° bis 200° unter Entwicklung des oben angeführten anisartigen Geruchs und Bildung von noch nicht näher untersuchten Produkten, unter denen jedoch ein Alkaloid zu sein scheint, zersetzt. Eine Entwicklung von Wasserdämpfen wurde unter der Temperatur der vollständigen Zersetzung nicht beobachtet. Setzt man das Salz längere Zeit einer Temperatur von etwa 150° aus und löst es dann in Wasser unter Zusatz von Kali, so löst es sich vollständig und durch Versetzen mit Salzsäure lässt sich die Säure unverändert abscheiden.

Zur Analyse wurde das Salz zuerst in einer Atmosphäre von Ammoniak, dann über Schwefelsäure im luftleeren Raum bei 50° getrocknet und auf die gewöhnliche Weise verbrannt. Zur Ammoniakbestimmung wurde ein Theil in absolutem Alkohol gelöst, mit Salzsäure etwas angesäuert, Platinchlorid zugesetzt, filtrirt, getrocknet und geglüht.

I. 0,2870 grm. Substanz hinterliessen nach Zusatz von Platinchlorid und Glühen: 0,1160 grm. Platin = 40,42%, entsprechend 6,96% Ammoniak.

II. 0,2640 grm. Substanz gaben 0,5980 Kohlensäure und 0,0150 Wasser, entsprechend 6,17% Wasserstoff, und nach Abzug der 3 Wasserstoffatome des Ammoniaks = 5,05%.

Es wurden also die Procente folgendermassen festgestellt:

| gefunden:              |                               | berechnet:                    |  |
|------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--|
| C = 61,77              | C <sup>50</sup> = 300 — 61,73 | C <sup>50</sup> = 300 — 61,97 |  |
| H = 5,05               | H <sup>24</sup> = 24 — 4,94   | H <sup>22</sup> = 22 — 4,54   |  |
| O = 26,22              | O <sup>16</sup> = 128 — 26,34 | O <sup>16</sup> = 128 — 26,45 |  |
| NH <sup>3</sup> = 6,96 | 2 NH <sup>3</sup> = 34 — 6,99 | 2 NH <sup>3</sup> = 34 — 7,04 |  |
| 100,00                 | 486—100,00                    | 484—100,00                    |  |

### Piperinsaurer Baryt.

Dieses Salz entsteht durch Vermischen einer reinen Lösung von piperinsaurem Kali mit Chlorbaryum oder einem andern löslichen Barytsalz als weisser Niederschlag der ein lockeres Pulver darstellt, während er unter dem Microscop betrachtet, aus sehr feinen Nadeln besteht. Dasselbe ist zwar etwas löslich in kochendem Wasser und fällt beim Erkalten wieder heraus; diese Löslichkeit kann aber nicht zu seiner Reinigung benützt werden; da sie zu gering ist (1 Thl. bedarf wenigstens 5000 Thle. Wasser zur Lösung) und hiebei eine theilweise Zersetzung des Salzes stattzufinden scheint.

Es wurde daher zur Analyse das Salz durch Vermischen einer reinen Lösung von piperinsaurem Kali mit Chlorbaryum und sorgfältiges Auswaschen des Niederschlags dargestellt. Die Analyse selbst wurde mit der im luftleeren Raume bei 100° getrockneten Substanz auf die gewöhnliche Weise ausgeführt.

I. 0,2142 grm. Substanz gaben 0,4010 Kohlensäure und 0,0730 Wasser.

II. 0,1546 grm. Substanz gaben durch Glühen mit Schwefelsäure 0,0595 grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 25,29% Baryt,

III. 0,4007 grm. Substanz gaben durch Glühen 0,1377 grm. kohlen-sauren Baryt, entsprechend 0,1154 grm. oder 26,32% Baryt.

Daher die procentische Zusammensetzung:

| gefunden:          |                               | berechnet             |         |
|--------------------|-------------------------------|-----------------------|---------|
| I.                 | II.                           |                       |         |
| C= 51,05 — 51,05   | C <sup>50</sup> = 300 — 51,09 | C <sup>50</sup> = 300 | — 51,26 |
| H= 3,78 — 3,78     | H <sup>22</sup> = 22 — 3,75   | H <sup>20</sup> = 20  | — 3,41  |
| O= 19,88 — 18,85   | O <sup>14</sup> = 112 — 19,07 | O <sup>14</sup> = 112 | — 19,14 |
| BaO= 25,29 — 26,32 | 2BaO= 153,2 26,09             | 2BaO= 153,2           | — 26,19 |
| <hr/>              | <hr/>                         | <hr/>                 | <hr/>   |
| 100,00             | 100,00                        | 587,2                 | 100,00  |
|                    |                               | 585,2                 | 100,00  |

### Piperinsaurer Kalk.

Wird eine Lösung des Kalisalzes mit Chlorcalcium vermischt, so fällt das Kalksalz in Form von feinen Nadeln heraus. Dasselbe ist in heissem Wasser etwas löslicher, als das Barytsalz, konnte aber dennoch auch durch Umcrystallisiren nicht vollkommen rein erhalten werden.

Die Analysen ergaben:

I. 50,07% Kohlenstoff, 4,10% Wasserstoff u. 12,03% Kalk.

II. 52,62% Kohlenstoff, 3,96% Wasserstoff und 21,50% Kalk, worauf sich keine Formel bauen lässt.

Piperinsaurer Strontian und piperinsaure Thonerde verhalten sich ähnlich dem Barytsalz.

Beim Versetzen des Kalisalzes mit löslichen Strontian- und Thonerdesalzen entstehen sie als voluminöse weisse Niederschläge.

### Piperinsaure Magnesia.

Das gelöste Kalisalz gibt, mit Chlormagnesium vermischt bei mässiger Verdünnung sogleich keinen Niederschlag; erst nach einigen Tagen scheiden sich feine, 1 Centimetre lange Nadeln des Magnesiasalzes aus; in concentrirten Lösungen bildeten sich diese Nadeln sogleich; jedoch erhielten wir sie nicht in zur Analyse hinreichender Menge.

Piperinsaures Zinkoxyd, erhalten durch Versetzen des Kalisalzes mit Chlorzink, bildet einen gelblichweissen, käsigen Niederschlag, der in Wasser unlöslich ist.

Piperinsaures Manganoxydul, crystallisirt in Form von kleinen, seideglänzenden Plättchen von gelblicher Farbe.

Piperinsaures Eisenoxydul entsteht als gelblich weisser Niederschlag, der sich bald oxydirt und die Farbe der Eisenoxydsalze annimmt.

**Piperinsaures Kobaltoxydul**

ist von rosenrother Farbe, ohne deutliche Crystallform.

**Piperinsaures Nikeloxyd**

bildet einen hellgrünen, voluminösen, in Wasser unlöslichen Niederschlag.

**Piperinsaures Cadmiumoxyd**

erscheint als weisser pulveriger Niederschlag.

**Piperinsaures Bleioxyd**

bildet einen gelblichen Niederschlag, der beim Erhitzen sich etwas löst, und beim Erkalten als crystallinisches Pulver weiss herausfällt.

**Piperinsaures Kupferoxyd**

wird erhalten, wenn man eine Lösung von reinem piperinsaurem Kali mit schwefelsaurem Kupferoxyd versetzt. Der Niederschlag vermehrt sich ausserordentlich durch Zufügen einiger Tropfen Ammoniak, und besteht aus sternförmigen Gruppen äusserst feiner, himmelblauer Nadelchen. Dieses Salz zeigt keine einfache Zusammensetzung; es scheint ein basisches Salz zu sein, welches am besten mit der Formel  $C^{100} H^{39} O^{23} + 9CuO$  übereinstimmt. Es wäre ein basisches Salz, in welchem 9 Atome Wasser von 2 Atomen der Säure durch 9 Atome Kupferoxyd ersetzt werden. Doch stimmt auch bei dieser Annahme die Formel nicht ganz genau mit den gefundenen Werthen. Die Analyse ergab nämlich in 0,3555gram. Substanz: 0,6475 Kohlensäure und 0,1178 Wasser und die Kupferbestimmungen ergaben 31,58 und 31,29% Kupferoxyd. Daher die Zusammensetzung:

| gefunden; |        | berechnet:  |               |
|-----------|--------|-------------|---------------|
| C =       | 49,67  | $C^{100}$ = | 600 — 50,60   |
| H =       | 3,68   | $H^{39}$ =  | 39 — 3,29     |
| O =       | 15,36  | $O^{23}$ =  | 184 — 15,56   |
| CuO =     | 31,29  | 9 CuO =     | 360 — 30,55   |
|           | <hr/>  |             | <hr/>         |
|           | 100,00 |             | 1183 — 100,00 |

### Piperinsaures Quecksilberoxydul

entsteht als weisser Niederschlag, der sich bei Zusatz von Ammoniak reducirt, und

### Piperinsaures Quecksilberoxyd

als gelblichweisser Niederschlag, der bei Zusatz von Kali in Quecksilberoxyd übergeht.

### Goldverbindung?

Beim Vermischen von möglichst neutraler Goldchloridlösung mit piperinsaurem Kali entsteht ein gelblichweisser Niederschlag, aus dem sich alsbald metallisches Gold abscheidet.

### Piperinsaures Silberoxyd.

Auch dieses Salz wird durch Fällung von piperinsaurem Kali mit salpetersaurem Silberoxyd erhalten; es stellt ein farbloses, kaum crystallinisches Pulver dar, welches sich im trockenen Zustande am Lichte nur langsam schwärzt. Es ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich. Da das piperinsaure Kali Spuren von Salzsäure enthielt, versetzte man die Lösung des Salzes zuerst mit soviel salpetersaurem Silberoxyd, dass die ganze Menge des Chlors als Chlorsilber gefällt werden musste, filtrirte ab, und versetzte nun das Filtrat mit salpetersaurem Silberoxyd. Der Niederschlag wurde ausgewaschen, bei 100° getrocknet und analysirt:

I. 0,3497 grm. Substanz gaben 0,5530 Kohlensäure und 0,0905 Wasser.

II. 0,3965 grm. Substanz gaben 0,6358 Kohlensäure und 0,1061 Wasser.

III. 0,2428 grm. Substanz gaben 0,3865 Kohlensäure und 0,0660 Wasser.

IV. 0,3497 grm. Substanz gaben durch Glühen: 0,1165 metallisches Silber, entsprechend 0,1251 Silberoxyd = 35,78% der Substanz.

V. 0,2302 grm. gaben 0,0758 metallisches Silber, entsprechend 0,8140 oder 35,36% Silberoxyd.

Daraus ergeben sich die Procente:

|       | I.                       | II.     | III.    |
|-------|--------------------------|---------|---------|
| C =   | 43,12                    | — 43,73 | — 43,41 |
| H =   | 2,87                     | — 2,97  | — 3,21  |
| O =   | 18,23                    | — 17,94 | — 18,02 |
| AgO = | 35,78                    | — 35,36 | — 35,36 |
|       | 100,00 — 100,00 — 100,00 |         |         |

Nach der angenommenen Formel sollten sich aber ergeben:

|            |              |   |       |
|------------|--------------|---|-------|
| $C^{50} =$ | 300          | — | 45,04 |
| $H^{22} =$ | 22           |   | 3,31  |
| $O^{14} =$ | 112          | — | 16,81 |
| $2 AgO =$  | 232          | — | 34,84 |
|            | 666 — 100,00 |   |       |

Diese Zahlen stimmen zu wenig mit den gefundenen Werthen überein; nimmt man aber 1 Atom Wasser mehr in diesem Salze an, so erhalten wir

|            |     |   |        |            |     |   |        |
|------------|-----|---|--------|------------|-----|---|--------|
| $C^{50} =$ | 300 | — | 43,80  | $C^{50} =$ | 300 | — | 43,98  |
| $H^{24} =$ | 24  | — | 3,55   | $H^{22} =$ | 22  | — | 3,22   |
| $O^{16} =$ | 128 | — | 18,73  | $O^{16} =$ | 128 | — | 18,77  |
| $2 AgO =$  | 232 | — | 33,92  | $2 AgO =$  | 232 | — | 34,03  |
|            | 684 |   | 100,00 |            | 682 | — | 100,00 |

Immerhin enthält das Salz mehr Silber, als der Formel entspricht, was vielleicht auf einem Rückhalte von salpetersaurem Silberoxyd, das sich nicht ganz auswaschen liess, beruht.

Schluss folgt in Nro. 15.

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Berichte über die Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau](#)

Jahr/Year: 1855

Band/Volume: [2](#)

Autor(en)/Author(s): Babo von, Keller E.

Artikel/Article: [Ueber die Piperinsäure, ein Zersetzungsproduct des Piperins 231-246](#)