

N<sup>ro</sup> 15.

SEPTEMBER.

1856.

# BERICHTE

über die

## VERHANDLUNGEN

DER

### GESELLSCHAFT FÜR BEFÖRDERUNG DER NATURWISSENSCHAFTEN

zu

## FREIBURG I./B.



Schluss des Aufsatzes in Nro. 14.

#### Piperinsaures Piperidin.

bildet sich durch Auflösen der reinen Säure in einer concentrirten wässrigen Piperidinlösung in der Hitze; in concentrirteren Lösungen scheidet sich das Salz als dichter Crystallbrei ab, bei grösserer Verdünnung in Form von blättrigen farblosen Crystallen von prachtvoller Seidenglanze. Auch dieses Salz verliert bei längerem Stehenlassen an der Luft oder über Schwefelsäure einen kleinen Theil seines Piperidins, wie das Ammoniaksalz sein Ammoniak verliert, so dass es sich dann nicht mehr vollständig in Wasser löst, und an der Oberfläche eine gelbliche Farbe annimmt. Beim Erhitzen bis 120° schmilzt das Salz, ohne eine Veränderung der Zusammensetzung zu erleiden; über dieser Temperatur entwickelt sich Piperidin und ohngefähr bei der gleichen Temperatur, wie das Ammoniaksalz, zersetzt sich auch das Piperidinsalz vollständig. Wird das Salz längere Zeit einer Temperatur von 150° ausgesetzt, so wird es theilweise in Wasser unlöslich; dagegen löst es sich augenblicklich in Aezkali und bei Zusatz einer Säure fällt die Piperinsäure unverändert heraus.

Es gelang auf diesem Wege nicht, ein Amid darzustellen. Behandelt man das Salz mit fünffach Chlorphosphor, so erhält man, wie bei reinem Piperin, oder auch der Piperinsäure, eine zuerst orangegelbe, dann unter Erhitzung zinnüberroth werdende Masse, welche beim Auflösen in Wasser einen der Säure ähnlichen Körper abscheidet. Derselbe löst sich in Kali unter Piperidingeruch und bei Zusatz von Salzsäure fällt ein gelber, der Piperinsäure ähnlicher Körper heraus. Wir hatten gehofft, auf diesem Wege ein Amid der Piperinsäure, vielleicht Piperin zu erhalten, was also nicht gelang.

Behufs der Bestimmung der Menge des Piperidins wurde das Salz in absolutem Alkohol, da das Platindoppelsalz in diesem so gut wie unlöslich ist, unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure gelöst, mit Platinchlorid versetzt, filtrirt, getrocknet und geglüht. Die Elementaranalyse wurde erst 8 Tage später, während welcher Zeit das Salz über Schwefelsäure gestanden hatte und etwas gelb geworden war, vorgenommen, wesshalb die Menge des Kohlenstoffs etwas zu gering gefunden wurde.

Es gaben nämlich:

0,4487 grm. Substanz 1,0840 Kohlensäure, entsprechend 66,11% Kohlenstoff, und 0,2945 Wasser, entsprechend 7,29% Wasserstoff.

0,2770 grm. Substanz gaben 0,0860 Platin, entsprechend 26,75% Piperidin.

		berechnet:			gefunden:
C <sup>70</sup> = 420	—	67.69	C <sup>70</sup> = 420	—	67,52
H <sup>44</sup> = 44	—	7,12	H <sup>46</sup> = 46	—	7,39
O <sup>16</sup> = 128	—	20.66	O <sup>16</sup> = 128	—	20,58
N <sup>2</sup> = 28	—	4,53	N <sup>2</sup> = 28	—	4,51
		620 — 100,00			622 — 100,00
1 Atom Piperinsäure	=	452( <sup>450</sup> )	—	72,67	—
2 Atome Piperidin	=	170	—	27,33	— 26,75
				622( <sup>620</sup> )	— 100,00

Die Resultate würden genauer mit der Berechnung stimmen, wenn man in dem Salze 1 Atom Wasser mehr annehmen würde. Die Formel  $C^{70} H^{46} O^{16} N^2 + HO$  fordert nämlich 65, 82% Kohlenstoff, 7,21% Wasserstoff und 26,64% Piperidin. Da aber dasselbe beim Trocknen kein Wasser verliert, halten wir diese Annahme nicht für gerechtfertigt.

#### Piperinsaures Aethyloxyd

wird erhalten, wenn man Jodäthyl längere Zeit auf piperinsaures Kali in der Siedhitze einwirken lässt; die Bildung erfolgt schwierig und wird durch Zusatz von absolutem Alkohol sehr befördert. Um den Aether abzuschneiden, versetzt man, nachdem das überschüssige Jodäthyl verdunstet ist, die weingeistige Flüssigkeit mit viel Wasser und fügt etwa das doppelte Volum der angewandten alkoholischen Lösung Aether hinzu. Es bilden sich zwei Schichten, deren Trennung durch Zusatz von einigen Tropfen Aetzkali erleichtert wird. Das piperinsaure Aethyloxyd bleibt in Aether gelöst; man trennt die ätherische Lösung durch die Pipette von der wässrigen Flüssigkeit, wäscht dieselbe mit etwas Wasser ab und lässt den Aether verdunsten.

Der piperinsaure Aether bleibt in farblosen Crystalschuppen zurück. Derselbe scheint, soweit wir bei der geringen Menge von Material beobachten konnten, nicht flüchtig zu sein, sondern zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Verbreitung eines abscheulichen Akroleingeruchs.

Der Schmelzpunkt liegt bei 70—72°.

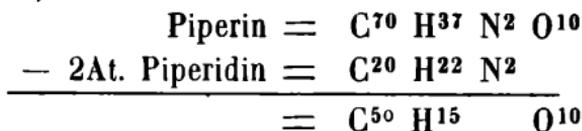
Die Analysen dieser verschiedenen Salze scheinen uns die Formel  $C^{50} H^{24} O^{16}$  oder  $C^{50} H^{22} O^{16}$  zu begründen. Ob  $H^{22}$  oder  $H^{24}$  der wahre Ausdruck für den Wasserstoffgehalt ist, kann wohl nur durch das weitere Studium der

Umsetzungen der Säure entschieden werden. Die einzige noch ausserdem aus den Analysen möglicherweise abzuleitende Formel  $C^{26} H^{12} O^8$  weicht zu sehr von den erhaltenen Resultaten ab, als dass sie in Betracht kommen könnte. Die Schwierigkeit bei der Reinigung der Salze ist gewiss der Grund der bei einigen nicht vollständigen Uebereinstimmung der Analysen mit der Berechnung. Dieselbe liegt darin, dass man zum Auswaschen nur Wasser anwenden kann, da Säuren und Alkohol deren Zusammensetzung ändern.

Wir haben unsern Berechnungen die Annahme zu Grunde gelegt, dass die Säure eine zweibasische sei, weil, wenn man sie als einbasisch betrachtet, der Kohlenstoff durch die ungerade Zahl 25 repräsentirt würde, und wir die Ansicht theilen, dass der Kohlenstoff nur in geraden Atomzahlen in organischen Verbindungen auftrete; wir müssen aber gestehen, dass kein weiterer Grund für die zweibasische Natur der Säure spricht.

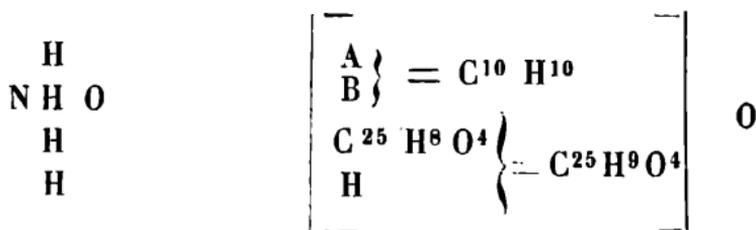
Nimmt man die Formel  $C^{50} H^{22} O^{16}$  als den richtigen Ausdruck der Zusammensetzung der Säure an, so stellt sich eine sehr einfache Beziehung derselben zum Piperin heraus.

Zieht man nämlich von einem Atom Piperin unter Voraussetzung der Richtigkeit der von Werthheim für dasselbe aufgestellten Formel  $C^{70} H^{37} N^2 O^{10}$  zwei Atome Piperidin ab, so erhält man:

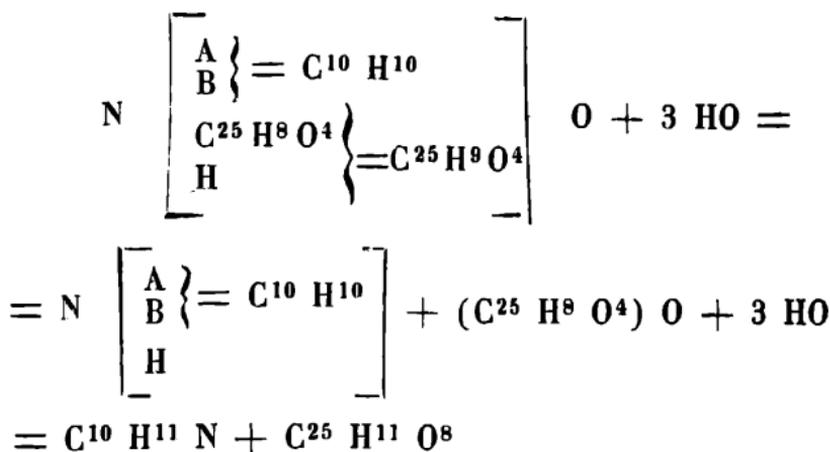


Hat der Körper bei seinem Zerfallen 6 Atome Wasser aufgenommen, so drückt dieser Rest die Zusammensetzung der Piperinsäure minus 1 Atom Wasserstoff aus:  $C^{50} H^{15} O^{10} + 6 HO = C^{50} H^{22} O^{16} - H$ . Abstrahirt man von dem einen Atom Wasserstoff, so erscheint demnach das

Piperin als Imid des piperinsäuren Piperidins, welches selbst wieder als Basis auftreten kann. Es lässt sich als Ammoniumoxyd betrachten, in welchem 2 Atome Wasserstoff durch die noch unbekannt Radikale des Piperidins ersetzt sind, während die beiden andern Atome Wasserstoff durch die Wasserstoffverbindung des Radikals der Säure  $C^{25} H^9 O^4$  substituirt werden. Die Säure selbst entsteht daraus durch Aufnahme von 3 Atomen Wasser und 1 Atom Sauerstoff des Ammoniumoxyds. Es lässt sich also die Zusammensetzung des Piperins durch folgende Bezeichnung ausdrücken, wobei wir durch A und B die beiden unbekannt Radikale des Piperidins, deren Summe  $C^{10} H^{10}$  ist, bezeichnen :



Die Zersetzung durch weingeistiges Kali wird dann einfach folgende :



Da wir die Säure als zweibasische betrachten, so muss der ganze Ausdruck verdoppelt werden, was schon deshalb

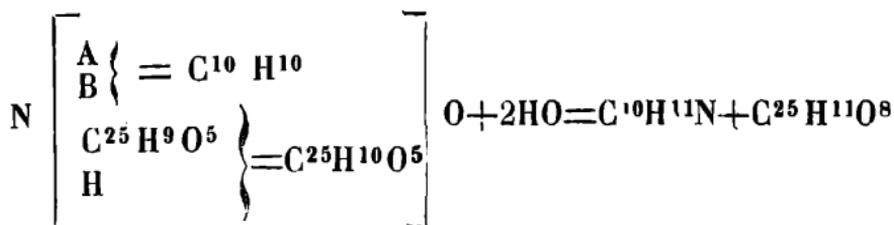
nothwendig ist, weil die Formel des Piperins nicht  $C^{35} H^{19} NO^5$ , sondern  $C^{70} H^{38} N^2 O^{10}$  ist.

Hiebei ist angenommen, dass das Piperin 1 Atom Wasserstoff mehr enthalte, als Werthheim darin annimmt. Diess wird nicht unwahrscheinlich, wenn man bedenkt, dass sich Werthheim's Formel nur auf die Analysen des Platindoppelsalzes stützt; dass derselbe bei mehreren dieser Analysen sogar über 4 Atome Wasserstoff, in Procenten ausgedrückt, mehr erhielt, als seine Formel fordert. Werthheim erhielt nämlich Schwankungen von 5,05 bis 5,48%, während 1 Atom Wasserstoff durch 0,134 repräsentirt wird und 37 Atome 4,93 Wasserstoff fordern. Wir stellen die beiden Berechnungen neben einander:

$C^{70}$ — 54,46	$C^{70}$ — 420 — 54,40
$H^{38}$ — 4,93	$H^{39}$ — 39 — 5,05
Pt — 12,79	Pt — 98,6 — 12,77
$N^2$ — 3,68	$N^2$ — 28 — 3,62
$Cl^3$ — 13,77	$Cl^3$ — 106,5 — 13,79
$O^{10}$ — 10,37	$O^{10}$ — 80 — 10,37
100,00	772,1 — 100,00

Hiezu kommt, dass in der Werthheim'schen Formel die Summe des Stickstoffs und des Wasserstoffs nicht durch eine gerade Zahl ausgedrückt wird, was mit den Ansichten vieler Chemiker nicht übereinstimmt.

Noch einfacher gestaltet sich die Zersetzung, wenn man die mit den Analysen Regnault's und Laurent's vollständig übereinstimmende Formel  $C^{70} H^{40} N^2 O^{12}$  für das Piperin zu Grunde legt. Man hat dann den Typus  $2 NH^4 O$  bei den obengewählten Bezeichnungen in folgender Weise repräsentirt.



Wir geben der letzteren Ansicht ihrer Einfachheit wegen den Vorzug.

Es lässt sich endlich nicht läugnen, dass die Zersetzung sich auch in der Weise ausdrücken liesse, dass hiebei eine Wasserstoffaufnahme stattfände, wofür allerdings die Bildung des Benzoylalkohols aus Bittermandelöl durch die Einwirkung des weingeistigen Kali's eine Analogie bieten würde; die Bildung von Aldehydharz könnte damit in Zusammenhang stehen.

Die Entscheidung dieser Frage muss fernerer Untersuchungen vorbehalten bleiben. Dieselbe könnte gelöst werden, wenn es gelänge, das Piperin aus dem piperinsauren Piperidin zu regeneriren und zu diesem Zweck namentlich wurde dieses Salz, wie oben beschrieben, einer höhern Temperatur ausgesetzt und mit Phosphorchlorid behandelt. Ferner vermischte man das durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Piperinsäure erhaltene Produkt mit Piperidin und hiebei bildete sich ein noch näher zu untersuchender Körper, der wenigstens in den Löslichkeitsverhältnissen dem Piperin sehr nahe steht; er ist nämlich unlöslich in Wasser und Kalilauge, löslich in concentrirter Salzsäure, sowie in Alkohol und Aether.

Vergleicht man mit der Piperinsäure die von Wertheim erhaltenen Körper, so erscheint es wahrscheinlich dass bei der Einwirkung des Kalihydrats in hoher Temperatur die Piperinsäure, die sich gewiss zuerst abschied, eine weitere Zersetzung erlitten hat, und dass sein stickstoff-

haltiger Körper ein Uebergangsprodukt von zufälligen Eigenschaften ist.

Die Behandlung der Alkaloïde mit weingeistigem Kali scheint uns ein wichtiges Mittel darzubieten, um über deren Constitution Aufschluss zu erhalten. Vorläufige Versuche mit andern Alkaloïden, namentlich Cinchonin, zeigen, dass bei deren Zersetzung durch weingeistige Kalilösung andere Resultate erhalten werden, als durch das Schmelzen derselben mit Alkalien. Da die Einwirkung eine weniger eingreifende ist, so lässt sich hoffen, dass auch die Produkte in einfacherer Beziehung zu den Körpern, aus denen sie entstanden sind, stehen werden.

Notizen von Prof. v. Babo.

### Klemmhahn und Glaspincette.

Der Nutzen des von Mohr erfundenen Quetschhahns ist von allen Seiten vollkommen anerkannt. Dennoch dürfte aber ein grosser Theil der ihn benutzenden Chemiker einen Nachtheil empfunden haben, der in der Anwendung des Messings zum Zusammenklemmen der Kautschukröhre liegt.

Sehr häufig verliert nämlich dasselbe die gehörige Elasticität, was besonders leicht bei Titration mit Quecksilberlösung, z. B. bei Liebig's Harnstoffbestimmung eintritt.

Einen Klemmhahn, der vortrefflich schliesst, und dessen Bequemlichkeit Jedem einleuchtet, der ihn einmal in der Hand gehabt hat, kann man sich sehr leicht selbst auf folgende Weise anfertigen: Man nimmt zwei flache Glasstäbe von  $1\frac{1}{2}$  bis  $2''$  Breite, etwa  $\frac{3}{4}$  bis  $1''$  Dicke und  $2\frac{1}{2}''$  Länge, biegt jeden derselben etwa  $\frac{3}{4}''$  vom einen

Ende, dessen Kanten man vorher durch Schmelzen abrundet, entfernt so nach aussen, dass die hiedurch gebildeten kürzeren Schenkel beider, wenn die längeren mit den Flächen aneinander liegen, einen Winkel von etwa 20° bilden. Nun schiebt man über die längeren aufeinander liegenden Schenkel eine dickwandige, sie fest zusammenschliessende Kautschukröhre von etwa  $\frac{3}{4}$ " Länge als Feder bis an die Biegung, und der Klemmhahn ist fertig.

Drückt man die von einander abstehenden Schenkel gegen einander, so öffnen sich die beiden anderen, die man über die Kautschukröhre geschlossen werden soll, bis an die als Feder dienende Röhre hinschiebt. Der über sie hervorragende Theil der Glasstäbe dient dann dazu, den Hahn im Gleichgewicht zu erhalten.

Sollte auch durch eine hinreichend starke Kautschukfeder der Hahn nicht luftdicht geschlossen werden, was dann eintritt, wenn man eine zu dicke Kautschukröhre comprimiren will, so genügt es, zwischen die Glasstäbchen und die Kautschukfeder von der Seite der abstehenden Schenkel aus einen dünnen etwa 1" langen Holzkeil einzuschieben, der die langen Schenkel, wenn sie über die zu comprimirende Kautschukröhre geschoben sind, parallel stellt. Man kann auch statt dessen dem einen Glasstab da, wo er aus der Feder austritt, eine schwache Biegung nach innen geben, wodurch der Zweck ebenso vollständig erreicht wird.

Eine sehr bequeme Glaspincette, welche namentlich zum Herausnehmen von Crystallen oder anderen festen Körpern aus ätzenden Flüssigkeiten, ohne dass man dieselben abzugießen braucht, dient, stellt man sich auf dieselbe Weise her aus zwei einige Zoll langen etwa  $\frac{1}{2}$ " breiten Glasstreifen, wie sie bei dem Schneiden des Tafel-

glases abfallen und deren Kanten man mit einer Feile abrundet. Man braucht dieselben nicht zu biegen. Man schiebt nur über das eine Ende der aufeinanderliegenden Streifen ein Stück Kautschukröhre von geeigneter Stärke und etwa 1" Länge, das als Feder dient, und drückt dieselben durch ein dünnes Hölzchen, das man quer vor die Feder schiebt, auseinander. Die Pincette bleibt dann offen und wird durch Druck geschlossen. Schiebt man die Feder dagegen etwas mehr gegen die Mitte der Glasstreifen vor, so dass die Enden des Glases wie bei dem Klemmhahn vorstehen, und schiebt das Hölzchen hinter die Feder so verhält sie sich wie der Klemmhahn, d. h. sie wird durch Druck auf die kurzen Schenkel geöffnet. Den Spitzen der Pincette gibt man am besten vor der Lampè die Gestalt kleiner Löffelchen. Aehnliche, etwas breitere Pincetten eignen sich ganz besonders zum Anfassen des aus den photographischen Bädern zu nehmenden Papiers

---

### Analyse eines Meteorsteins.

Der Güte des Herrn R. Schleiden zu Trojes in Mexico verdanke ich ein Stück eines Meteorsteins, das Herr K. Spuler der Analyse unterwarf. Es besitzt ein Gewicht von 237 Gramm und eine ziemlich unregelmässig eiförmige Gestalt. Die Oberfläche ist mit einer dicken schwarzen Rostschichte bedeckt. Das specifische Gewicht des ganzen Stücks beträgt 7,05 bei sehr beträchtlicher Härte.

Dasselbe stammt nach der Angabe des Herrn Schleiden aus der Umgegend von Sizipilec im Thale von Toluca, wo sich das Vorkommen ähnlicher Stücke über ein ziemliches Terrain erstreckt und dieselben von den Indianern häufig beim Pflügen aus der Erde gewühlt werden.

Behufs der Analyse wurde ein Stückchen ausgesägt, polirt, und so von allen unwesentlichen Bestandtheilen befreit. Dasselbe wurde in Königswasser gelöst, wobei nur einige unwägbare Plättchen, wahrscheinlich von Phosphoreisen herrührend, ungelöst blieben. Beim Abdampfen zur Trockne zur Abscheidung der Kieselerde blieb kein unlöslicher Rückstand. Da die qualitative Analyse nur Nickel, Eisen und Kobalt und eine kaum nachzuweisende Spur von Mangan ergeben hatte, wurde das Eisen in der salzsauren Lösung durch bernsteinsaures Ammoniak von den andern Metallen getrennt und als Oxyd gewogen. Da die Menge des Mangans zu gering war, um quantitativ bestimmt werden zu können, dampfte man das Filtrat ein und glühte den Rückstand im Wasserstoffstrom. Der gewogene Rückstand aus Kobalt und Nickel bestehend, wurde in Salzsäure gelöst und mit Cyankalium im Ueberschuss erwärmt, sodann das Nickel durch Quecksilberoxyd ausgefällt, abfiltrirt, getrocknet, in Wasserstoff geglüht, und gewogen. Durch Abzug des erhaltenen Nikels von der Summe des Gewichts des Nikels und des Kobalts erhielt man das Gewicht des letzteren.

Die Analyse ergab:

Fe	=	91,898
Ni	=	6,322
Co	=	1,586
		99,806

### Ueber Darstellung von Sauerstoffgas.

So vortheilhaft die Darstellung des Sauerstoffs aus chlorsaurem Kali ist, so hat sie doch, wenn es sich um grössere Mengen handelt, einen wesentlichen Uebelstand. Durch das Schäumen der geschmolzenen Masse werden

nämlich, öfters Tropfen des beinahe glühenden Salzes an die oberen kälteren Theile der Retorte geworfen und hiedurch ein Zerspringen dieser bewirkt. Bei dem häufig angewendeten Zusatz von Braunstein, tritt diess weniger leicht ein; dagegen entwickelt sich das Gas bei grösseren Mengen oft so stürmisch, dass die Retorte unter Explosion zersprengt wird. Böttger schreibt diess einer Bildung von Oxydationsstufen des Chlors zu, während ich die Erscheinung mehrmals unter Umständen beobachtete, unter denen die zu stürmische Entwicklung des Gases jedenfalls die einzige Ursache war. Sie trat nur dann ein, wenn zu enge Röhren oder gehemmter Abfluss des Wassers aus dem Gasometer und grössere Mengen des sich zersetzenden Gemisches den Druck im Inneren der Retorte zu sehr steigerten. Der Geruch des Chlors wurde nie dabei beobachtet.

Man umgeht diesen Uebelstand, wenn man dem chlorsauren Kali eine hinreichende Quantität Kochsalz zusetzt. Unter allen Mischungen fand ich die aus 20 Theilen Kochsalz, 10 chlorsaurem Kali, und 1 gutem Braunstein am vortheilhaftesten. In der Regel erhält man fast genau die berechnete Menge und zwar auf ein Kilogramm chlorsaures Kali etwa zehn Kubikfuss Sauerstoffgas. Das Kochsalz wirkt dabei auf doppelte Weise: einestheils als Verdünnungsmittel und anderestheils, indem ein Theil der bei der Zersetzung des chlorsauren Kalis freiwerdenden Wärme durch partielle Schmelzung des Kochsalzes latent gemacht und somit die durch diese bedingte Steigerung der Temperatur im Inneren des Gemisches und die zu stürmische Entwicklung des Gases gehemmt wird. Für Mengen von 2—3 Kubikfuss genügt eine Glasretorte von etwa  $\frac{3}{4}$  Litre Inhalt. Für grössere ist eine Retorte von Gusseisen vorzuziehen.

---

# 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): unbekannt unbekannt

Artikel/Article: [Piperinsaures Piperidin 247-258](#)