

unlösliche Säure, von der Zusammensetzung $C_{16}H_7NO_6$ übergeht, welche hiernach als *Azoanisylsäure* bezeichnet werden kann.

Auch die *Nitrotoluylsäure* und die *Nitrocuminsäure* zeigen gegen Natriumamalgam ein ähnliches Verhalten, wie die Nitrobenzoësäure; die durch Reduction daraus entstehenden Azosäuren, habe ich indessen nicht genauer untersucht.

Wesentlich verschieden davon ist das Verhalten der Bi- und Trinitrosäuren gegen Natriumamalgam. Die *Binitrobenzoësäure* färbt sich auf Zusatz von Natriumamalgam in wässriger Lösung augenblicklich tiefbraun und entwickelt *Ammoniak*. Durch Säuren wird, nach beendigter Einwirkung, ein brauner amorpher Niederschlag abgetrennt.

In ähnlicher Weise verhalten sich die *Trinitrophenylsäure* und die *Chrysamminsäure*, doch bedarf die hierbei stattfindende, jedenfalls verwickeltere Zersetzung noch einer genaueren Untersuchung.

XXIV.

Beiträge zur Kenntniss des Piperidins.

Von

Theodor Wertheim.

(Im Auszuge a. d. Sitzungsber. d. K. Akad. d. Wissensch. zu Wien.
Jan. u. Febr. 1863.)

I.

Unterwirft man den alkoholischen Auszug des Pfeffersamens der Destillation unter Zusatz eines Ueberschusses von Aetzkali, so wird das Piperin, unter Bildung einer entsprechenden Menge von Piperidin zersetzt und man erhält, indem man den Weingeist abdestillirt und hierauf die Destillation unter Zusatz von Wasser noch einige Zeit fortsetzt, ein fast farbloses stark alkalisch reagirendes Destillat, wel-

ches neben dem entstandenen Piperidin und viel Ammoniak nur noch eine kleine Menge von ätherischem Pfefferöl enthält. — Sättigt man die überdestillirte Flüssigkeit mit Salzsäure oder Schwefelsäure und dampft sie im Wasserbade zur Trockne ein, so bleibt eine nur wenig gefärbte Salzmasse zurück, aus welcher absoluter Weingeist das Piperidinsalz aufnimmt, während er das Ammoniaksalz grösstentheils ungelöst zurücklässt. — Die weingeistige Lösung des Piperidinsalzes wird im Wasserbade eingedampft. Der trockene Salzrückstand erscheint nun von adhärirendem Pfefferöl gelb bis braungelb gefärbt. Man befreit ihn von dem grössten Theile dieser Verunreinigung, indem man ihn in möglichst wenig Wasser auflöst und die concentrirte wässerige Lösung auf ein mit Wasser benetztes Filtrum bringt. — Der kleine Rückhalt an Pfefferöl, der in die filtrirte Flüssigkeit folgt, wird dadurch beseitigt, dass man die Lösung unter mehrmaliger Erneuerung des Wassers im Wasserbade erwärmt und schliesslich zur Trockne bringt. Sobald der Geruch nach Pfefferöl verschwunden ist, wird das Piperidinsalz neuerdings in Wasser gelöst, die Basis durch Zusatz von Aetzkali abgeschieden und die von der alkalischen Flüssigkeit abgehobene ölartige Schichte der Rectification unterworfen.

28 Kilogramm schwarzer und weisser Pfeffersamen, zu gleichen Theilen gemischt gaben, auf die angeführte Weise behandelt, 350 Grm. reines Piperidin.

Die Vermuthung, dass das Piperidin sich gegen salpetrige Säure ähnlich wie das Coniin verhalten werde (dies. Journ. LXXXVI, 265) bestätigte sich trotz der grössten äusseren Aehnlichkeit im Verlaufe der Reaction nicht. — Der Körper, welcher durch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Piperidin gebildet wird, steht vielmehr in einer einfacheren und ursprünglicheren Beziehung zum Piperidin als das Azoconydrin zum Coniin.

Das Kölbchen, welches zur Aufnahme des Piperidins bestimmt ist, wird zwischen zwei leere Kölbchen von derselben Grösse eingeschaltet.

Das innere Kölbchen dient zur Aufnahme der Flüssigkeit im Falle des Zurücksteigens, das äussere zu ihrer Auf-

nahme im Falle des Ueberschäumens. Diese Vorsicht erscheint bei dem energischen Charakter der Reaction dringend angezeigt. Eben desshalb leitet man auch die Entwicklung der salpetrigen Säure besonders im Anfange ziemlich langsam und lässt ferner die Entwicklungsröhre nicht in die Flüssigkeit eintauchen, sondern einige Linien über der Oberfläche derselben münden. — Nimmt dann auch in dem Maasse als sich die Flüssigkeit dem Sättigungspunkte nähert, das Volum derselben zu, so dass das Niveau derselben endlich über die Mündung der Gasentwicklungsröhre emporsteigt, so ist doch dann bereits das stürmischste Stadium der Reaction vorüber und eine allzu starke Erwärmung kaum mehr zu besorgen. — Um diese jedoch unter allen Umständen mit Sicherheit zu verhüten, hält man während der ganzen Dauer der Operation kaltes Wasser zur Abkühlung des mittleren und äusseren Kölbchens bereit. Während der Sättigung des Piperidins mit salpetriger Säure treten allmählich dieselben Farbenveränderungen der Flüssigkeit ein, die ich auch bei der gleichen Behandlung des Coniins bemerkt hatte und sobald die vollständige Sättigung erreicht ist, hat sie ebenfalls eine dunkelsmaragdgrüne Farbe angenommen. Entfernt man alsdann den Ueberschuss mechanisch absorbirter salpetriger Säure, indem man mehrere Stunden hindurch und schliesslich bei 30—40° C. einen Strom von Kohlensäure hindurchleitet, so bleibt zuletzt eine hell weingelbe Flüssigkeit von ölarziger Consistenz und stechend saurem aber zugleich aromatischem Geruche zurück. 30 Grm. angewendetes Piperidin hinterliessen bei einem solchen Versuche etwas mehr als 51 Grm. dieser Flüssigkeit.

Die weitere Behandlung derselben zum Zwecke der Reindarstellung ihres Hauptbestandtheiles wurde bei verschiedenen Proben in etwas verschiedener Weise ausgeführt.

a) Die stark saure Flüssigkeit wurde mit ihrem gleichen Volum Wasser versetzt, und hierauf unter sorgfältiger Abkühlung tropfenweise concentrirte Kalilauge bis zur Sättigung hinzugefügt; hierbei schied sich ein aromatisch riechender, ölarziger Körper von dunkel gelbrother Farbe in grosser Menge aus. Die auf der concentrirten Kalilösung

schwimmende Oelschichte wurde nun mittelst der Pipette abgehoben, mit ihrem doppelten Volum sehr verdünnter Salzsäure anhaltend geschüttelt und nachdem sie sich unter der sauren Flüssigkeit wieder klar abgesetzt hatte, für sich gesammelt und über basischem Chlorcalcium getrocknet. Der vollständig getrocknete Körper wurde nun unterhalb seines Siedpunktes bei 160—180° C. im Oelbade destillirt und das blassgelb gefärbte Destillat, da es eine sehr geringe alkalische Reaction zeigte, mit einer kleinen Quantität Wasser, zu dem ein Tropfen concentrirter Salzsäure gesetzt worden war, anhaltend geschüttelt und schliesslich neuerdings über Chlorcalcium getrocknet. Die weiter unten mit 1 und 2 bezeichneten Analysen wurden mit Substanz von dieser Bereitung ausgeführt.

b) Bei einer zweiten Partie wurde, nachdem das von der Aetzkalilösung abgehobene öltartige Product unter Zusatz von sehr wenig Wasser anhaltend mit glasiger Phosphorsäure geschüttelt worden war, die Rectification im Wasserstoffstrome bei 150 bis 170° C. vorgenommen. Die unter 3 angeführte Analyse wurde mit Substanz von dieser Bereitung ausgeführt. Ein Theil des so dargestellten Productes wurde aber durch anhaltendes Schütteln mit einer hinreichenden Menge Wasser in wässrige Lösung übergeführt und aus derselben neuerdings durch Zusatz von Kochsalz abgeschieden. Das von der concentrirten Kochsalzlösung abgehobene Oel wurde sodann abermals mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Die Analyse 4 wurde mit Substanz von dieser Bereitung vorgenommen.

c) Eine dritte Partie endlich wurde wie die erste behandelt, nur dass die von der Kalilösung abgehobene öltartige Flüssigkeit sogleich mit glasiger Phosphorsäure geschüttelt und nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen über Chlorcalcium im Kohlensäurestrom bei 160° C. rectificirt wurde. Die Analyse 5 wurde mit Substanz von dieser letzten Bereitung ausgeführt.

Das reine Product besitzt folgende Eigenschaften:

Es ist blassweingelb gefärbt und riecht nicht unangenehm aromatisch; der Geruch hat eine unverkennbare Aehn-

lichkeit mit dem des Azoconydrins. Sein Geschmack ist brennend gewürzhaft und hintennach ein wenig bitter; es zeigt weder eine saure, noch eine alkalische Reaction; es ist in Wasser ziemlich löslich, beträchtlich löslicher in verdünnten Säuren, äusserst leicht löslich in concentrirter Salzsäure, so wie in concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure; aus seinen Lösungen in concentrirten Mineralsäuren wird es, wenn möglichst wenig Säure zur Auflösung angewendet wurde, durch Zusatz von Wasser wieder grösstentheils ausgeschieden; eben so scheidet es Kochsalz aus der wässrigen Lösung ab. Dass es aus seinen sauren Lösungen durch Zusatz von Aetzkali abgeschieden wird, geht schon aus der Bereitungsweise hervor. Das specifische Gewicht wurde bei 15,5° C. = 1,0659 gefunden. Erhitzt man den Körper in einem Oelbade auf 160 bis 180° C., so verflüchtigt er sich ziemlich rasch, ohne sich dabei zu verändern. Steigert man die Temperatur auf 200°, so wird bei unveränderter Färbung des Destillates die Flüssigkeit in der Retorte weit dunkler; doch geht der ölarartige Körper auch bei dieser Temperatur beinahe bis auf den letzten Tropfen unzersetzt über. Bei 240° beginnt die Flüssigkeit zu kochen, wird aber dabei tief braunroth, nimmt einen veränderten Geruch und eine merklich alkalische Reaction an; die hierbei stattfindende Zersetzung geht jedoch offenbar nur sehr allmählich vor sich; denn selbst nach längerem Kochen genügt ein verhältnissmässig sehr geringer Zusatz von Salzsäure, um die alkalische Reaction und mit ihr zugleich den veränderten Geruch wieder völlig zu beseitigen.

Die Elementaranalyse gab folgende Resultate:

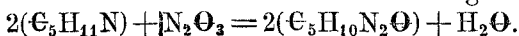
| | Gefunden. | | | | Berechnet. | |
|---|-----------|-------|-------|--------|------------|--------|
| | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | |
| C | 52,64 | 52,55 | 52,17 | 52,42 | 52,03 | 52,63 |
| H | 9,04 | 8,96 | 9,11 | 9,01 | 8,77 | 8,77 |
| N | — | — | — | 24,51 | — | 24,56 |
| O | — | — | — | 14,06 | — | 14,04 |
| | — | — | — | 100,00 | — | 100,00 |

Die Berechnung ergibt als einfachsten Ausdruck der Zusammensetzung des untersuchten Körpers die Formel $C_5H_{10}N_2O$, welche durch die Bestimmung der Dampfdichte controlirt und bestätigt wurde, wobei ich dasselbe Verfah-

ren angewendet wie bei Bestimmung der Dampfdichte des Azoconydrins.

Die Dampfdichte der untersuchten Substanz ergab sich = 4,04. Nimmt man aber im Aequivalent des Körpers 4 Vol. an, so führt das erhaltene Resultat für denselben zu der weiter oben aufgestellten Formel; denn die hiernach berechnete Dampfdichte ist = 3,94*).

Vergleicht man nun die Formel $C_5H_{10}N_2O$ mit der Formel des Piperidins $C_5H_{11}N$, so ergibt sich nachstehendes höchst einfaches Schema seiner Entstehung:



Die Bildung der Salpetersäure, die bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Piperidin gleichfalls in reichlicher Menge entsteht, erklärt sich als secundäre Reaction zwischen dem entstandenen Wasser und der damit in Berührung kommenden salpetrigen Säure. — Man kann aber auch die Reaction mittelst eines einzigen Schemas veranschaulichen,



Das zuerst gegebene Schema zeigt eine Beziehung zwischen den beiden Körpern, die durch entscheidende Thatsachen bestätigt wird. — Man braucht sich nämlich nur das Eine Aequivalent vertretbaren Wasserstoffes, welches das Piperidinmolekül noch enthält, durch NO vertreten zu denken, um die Formel des neuen Körpers zu erhalten.

In der That kann man in der unmittelbarsten Weise das Molekül NO dieses Körpers wieder durch H ersetzen und so aus demselben Piperidin regeneriren.

*) In der weiter oben citirten Abhandlung über das Coniin wurde die theoretische Dampfdichte des Conylens = 3,56 angegeben; allein bei der Aufstellung dieser Zahl ist ein Rechnungsfehler unterlaufen; denn die theoretische Dampfdichte des Conylens ist = 3,80.

Vergleicht man nach dieser Berichtigung die gefundenen Dampfdichten des Conylens, des Azoconydrins und der in Rede stehenden Substanz mit den berechneten, so stellt sich überall eine sehr präcise Uebereinstimmung heraus.

Grösserer Sicherheit wegen wird der Verf. den bis jetzt von ihm benutzten Glasballon durch ein Eisenblechgefäss von geeigneter Form ersetzen.

1. Löst man den neuen Körper in mässig verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf und wirft in diese Mischung granulirtes Zink, so erhitzt sich die Flüssigkeit, ohne dass eine Wasserstoffentwicklung stattfindet. Dabei verschwindet allmählich die saure Reaction des Gemisches bis auf einen sehr geringen Rückhalt. Bringt man nun neuerdings verdünnte Chlorwasserstoffsäure hinzu, so wiederholt sich der ganze Vorgang, und es tritt nicht eher Wasserstoffentwicklung ein, bis der aromatische Geruch der Mischung fast vollständig verschwunden ist.

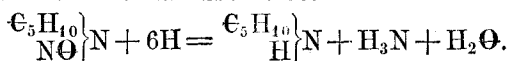
Die von dem ungelöst gebliebenen Zink abfiltrirte Flüssigkeit enthält eine reichliche Menge Zink aufgelöst. Uebersättigt man sie mit Aetzkali, so scheidet sich auf der Oberfläche der alkalischen Lösung ölartiges Piperidin aus; versetzt man die vom ungelösten Zink abfiltrirte stark saure Flüssigkeit mit einer wässrigen Lösung von Platinchlorid, so fällt ein krystallinischer Niederschlag zu Boden, der sich als Platinsalmiak erwies.

Um das Piperidinplatinsalz aus der sauren wässrigen Lösung zu gewinnen, wurde dieselbe bei gelinder Wärme auf ein geringes Volum verdunstet, von der kleinen Menge nachträglich ausgeschiedenen Platinsalmiaks abermals abfiltrirt, hierauf durch Zusatz von Aetzkali im Ueberschusse unter sorgfältiger Abkühlung zersetzt, endlich mit ihrem mehrfachen Volum Aether übergossen und anhaltend geschüttelt. Die klar abgeschiedene ätherische Schichte wurde abgehoben und der Destillation unterworfen. Das übergegangene ätherische Destillat, besonders die später übergegangenen Partien desselben zeigten eine stark alkalische Reaction und die geringe Menge rückständiger Flüssigkeit, die nach dem Abdestilliren des Aethers im Retörtchen erhalten war, bot den charakteristischen Geruch des Piperidins im höchsten Grade dar. Die Destillation wurde nunmehr im Wasserbade bei 100° C. fortgesetzt, so lange etwas überging und das Destillat so genau als möglich mit Salzsäure gesättigt; die neutrale Flüssigkeit wurde alsdann, um eine kleine Quantität unzersetzt gebliebener aromatischer Substanz zu entfernen, unter mehrmaligem Zusatz von Wasser im Wasserbade zur Trockne gebracht, der trockene

Salzrückstand in einem grossen Ueberschusse von Weingeist und Aether gelöst und mittelst weingeistiger Lösung von Platinchlorid gefällt. Hierdurch wurde ein goldgelber aus haarförmig verfilzten Krystallnadelchen bestehender Niederschlag in bedeutender Menge erhalten, der mit Weingeist und Aether gewaschen und bei 100° getrocknet nachstehendes Verhalten darbot.

Eine sehr kleine Quantität desselben zersetzte sich beim Glühen auf dem Platinbleche unter starkem Aufblähen und entsprechender Verkohlung; hierbei verbreitete sich der charakteristische Geruch der Zersetzungsproducte des Piperidinplatinchlorides. Die Analyse ergab 33,61 p.C. Platin, während die Rechnung für Piperidinplatinchlorid 33,96 p.C. fordert.

Es ist somit das untersuchte Platindoppelsalz Piperidinplatinchlorid und die Einwirkung des im Entstehungszustande befindlichen Wasserstoffes auf das Molekül $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\Theta$ besteht darin, dass derselbe an die Stelle von $\text{N}\Theta$ tritt und letzteres in Ammoniak überführt:



Demgemäss muss die aromatische Substanz, die durch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Piperidin erhalten wird, als Piperidin betrachtet werden, in welchem das eine Aequivalent vertretbaren Wasserstoffes durch das 1atomige Radical der salpetrigen Säure $\text{N}\Theta$ ersetzt worden ist und sie erhält hiernach den Namen *Stickoxydpiperidin*, oder, wenn man für dieses Radical die von Weltzien vorgeschlagene Bezeichnung Nitroxyl gebrauchen will, den Namen *Nitroxylpiperidin*.

2. Lässt man Chlorwasserstoffgas bei 100° C. auf Stickoxydpiperidin einwirken, so findet die Regeneration des Piperidins ebenfalls statt. Um den Verlauf dieser Reaction genauer zu ermitteln, wurden folgende Versuche angestellt.

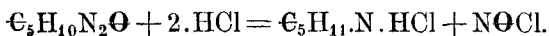
a) 12 Grm. Stickoxydpiperidin wurden in einem Kölbchen 12 Stunden hindurch mit Chlorwasserstoffgas behandelt. Hierbei erstarrte die Flüssigkeit nach einiger Zeit unter Erwärmung zu einem farblosen Krystallbrei, der nach länger

fortgesetzter Einwirkung des Chlorwasserstoffgases sich wieder vollständig verflüssigte. Als aber unter fortwährendem Einleiten von Chlorwasserstoffgas das Kölbchen im Wasserbade auf 100° C. erwärmt wurde, entwickelte sich gelbgefärbtes Gas in reichlicher Menge, während der flüssige Inhalt des Kölbchens neuerdings zu einer Krystallmasse erstarrte. Diese Krystallmasse wurde hierauf in Weingeist gelöst, die filtrirte Lösung im Wasserbade zur Trockne gebracht und der schwach gelb gefärbte trockne Salzurückstand so lange mit wasserfreiem Aether, worin er nur wenig löslich ist, gewaschen, als der ablaufende Aether noch eine gelbliche Färbung zeigte. Auf diese Weise wurde eine vollkommen farblose Krystallmasse erhalten, die, unter der Glocke der Luftpumpe getrocknet, bei der Elementaranalyse folgende Resultate gab:

| | Gefunden. | | Berechnet. |
|----|-----------|-------|------------|
| | 1. | 2. | |
| C | 49,69 | — | 49,38 |
| H | 10,08 | — | 9,88 |
| N | 11,02 | — | 11,52 |
| Cl | 29,21 | 28,92 | 29,22 |
| | <hr/> | | |
| | 100,00 | | 100,00 |

Die Berechnung repräsentirt die Zusammensetzung des chlorwasserstoffsäuren Piperidins.

Das oben erwähnte gelbe Gas erwies sich als chlorsalpetrige Säure. Dasselbe entsteht nach folgendem Schema für die ganze Zersetzung des Stickoxydpiperidins durch Chlorwasserstoff.



Das Stickoxydpiperidin besitzt noch sehr schwache basische Eigenschaften.

1. Leitet man Salzsäuregas bei gewöhnlicher Temperatur über eine dünn ausgebreitete Schichte von Stickoxydpiperidin, so findet unter Erwärmung eine reichliche Absorption derselben Statt und nach längerem Darüberleiten erstarrt die Mischung zu einer vollkommen farblosen strahlig krystallinischen Masse.

Setzt man nach diesem Zeitpunkte das Einleiten des Salzsäuregases noch andauernd fort, so beobachtet man eine zunehmende Schmelzung der erwähnten Krystallisation und schliesslich wird die ganze Masse wieder zu einer sy-

rupdicken Flüssigkeit. Sowohl die Krystallisation wie die Schmelzung deuten hiebei das Zustandekommen von fixen Verbindungen des Stickoxydpiperidins mit der Salzsäure an; nur sind diese Verbindungen so locker, dass sie schon durch blossen Wasserzusatz unter Abscheidung von ölartigem Stickoxydpiperidin vollständig zersetzt werden.

In 100 Gewichtstheilen der salzsauren Verbindung finden sich 39,09 p.C. HCl. — Die Formel $C_5H_{10}N_2O \cdot 2.HCl$ fordert aber 39,04 p.C. — Man kann somit kaum zweifeln, dass man es hier in der That mit einer wengleich sehr losen Verbindung von dieser Zusammensetzungsweise zu thun habe. Was die Krystalle betrifft, die im ersten Stadium der Absorption gebildet werden, so entspricht ihre Zusammensetzung wahrscheinlich der Formel $C_5H_{10}NH_2O.Cl$. Der Versuch der Darstellung eines Platindoppelsalzes hatte keinen Erfolg.

Der Verf. gedenkt das Stickoxydpiperidin zunächst der Einwirkung kräftiger Reductionsmittel zu unterwerfen.

XXV.

Ueber das Pikrotoxin

Von

Dr. Ludwig Barth.

(Im Auszuge a. d. Sitzungsber. d. K. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Juni, Juli 1863.)

Die bisherigen Untersuchungen des Pikrotoxins lassen über seine Natur noch keine bestimmte Ansicht zu. Gleichwohl scheint es schon wegen seiner giftigen Eigenschaften, die bei stickstofffreien Substanzen so selten sind (das *Antiarin* Mulder's ist neben dem Pikrotoxin ziemlich der einzige bekannte Körper dieser Art), einiges Interesse zu bieten.