

Dies sonderbare Verhalten der Chlormethylate der  $\gamma$ -Picolins wie des  $\alpha$ - $\gamma$ -Lutidins verdient weiter verfolgt zu werden, macht es ja doch den Eindruck, als ob dies Verhalten durch die *p*-Stellung des einen Methyls gegenüber dem Stickstoff bedingt sei. Ist das der Fall, so wäre diese Reaction unter manchen Umständen werthvoll zur Entscheidung der Constitution einer Base.

**Laborat. der »Chemischen Fabrik Lindenhof, C. Weyl & Co.«  
Mannheim.**

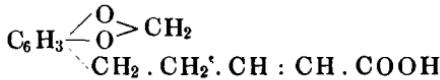
## 91. C. Regel: Ueber die Oxydation der Hydropiperinsäuren.

(Eingegangen am 18. Februar.)

Die Untersuchungen, welche über  $\alpha$ - und  $\beta$ -Hydropiperinsäure von Fittig und Buri<sup>1)</sup> und zuletzt von Fittig und Weinstein<sup>2)</sup> veröffentlicht worden sind, gestatten, nach den eigenen Worten letzterer, noch keinen ganz klaren Einblick in die Constitution dieser beiden isomeren Säuren, sie machen es indess wahrscheinlich, dass der  $\alpha$ -Säure

die Formel  $C_6H_3\begin{array}{c} O \\ \diagdown \\ O \end{array}>CH_2$  zukommt,  
 $CH_2 . CH : CH . CH_2 . COOH$

wogegen für die  $\beta$ -Säure die Formel



zukommt,

sich als einigermassen wahrscheinlich zeigt; die entwickelten Formeln werden jedoch keineswegs als bewiesen betrachtet.

Von Herrn Prof. Fittig wurde mir daher vorgeschlagen, mit diesen in mancher Beziehung interessanten<sup>3)</sup> Säuren nachstehende Oxydationsversuche vorzunehmen in der Hoffnung, hierbei für die Structur der Seitenketten neue Anhaltspunkte zu gewinnen.

## I. Oxydation der $\alpha$ -Hydropiperinsäure.

Die verwendete  $\alpha$ -Hydropiperinsäure wurde, nach der Angabe von Buri, durch Reduction von piperinsaurem Kalium mittelst Natrium-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 216, 171.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 227, 31.

3) Brom wird nur von der  $\alpha$ -Säure addirt, dagegen wird in der  $\beta$ -Säure ein Atom Wasserstoff des Benzolkernes durch Brom substituirt; Wasserstoff lagert sich nur an die  $\beta$ -Säure an; beim Erhitzen mit Kalilauge geht die  $\alpha$ -Säure in die  $\beta$ -Säure über.

amalgam, unter beständigem Zusatz von Salzsäure bis zur neutralen Reaction, dargestellt und nach Weinstein mit Ligroin und Chloroform gereinigt; sie schmilzt bei 78°.

Es kam zunächst darauf an, die Oxydation recht vorsichtig zu leiten, um eine vollständige Aboxydation der Seitenkette nach Möglichkeit zu verhindern. Bei den verschiedenen Versuchen wurde mit je 4, 3, 2, 1 und 0.7 Theilen Kaliumpermanganat in 2prozentiger wässriger Lösung auf je ein Theil Säure in alkalischer Lösung (Kaliumcarbonat, Natronhydrat) sehr verschiedener Stärke reagirt. In Folge des bedeutenden Wärmeeffectes wurde die Chamäleonlösung nur tropfenweise und unter beständigem Abköhlen mit Eiswasser ganz allmählich hinzugeben. Zuerst färbte sich die Flüssigkeit grün, darauf (unter Ausscheidung eines schwarzbraunen Manganniederschlages) goldgelb; zugleich verbreitete sich ein stark aromatischer Geruch.

Wurde das Gemenge der Destillation mit heißen Wasserdämpfen unterworfen, so ging Piperonal (Schmelzpunkt 37°) über, dem der intensive Geruch eigen war.

Die vom Manganniederschlage abfiltrirte und alsdann sehr stark eingedampfte Flüssigkeit wurde (gewöhnlich noch warm) mit Salzsäure oder Schwefelsäure in einem Ueberschusse versetzt; hierbei schied sich stets ein braunes, harzig-öliges Product aus, welches bis zum folgenden Tage in der Regel vollkommen erstarrte und von der Flüssigkeit leicht getrennt werden konnte.

Mit Chloroform behandelt hinterliess dieses harzige Product einen unlöslichen Rückstand, welcher sich als Piperonylsäure (Schmelzpunkt 227°) erwies. Vom gelösten Theile des Productes wurde das Chloroform abgedampft und der Rückstand mit heißem Ligroin behandelt; hierbei ging Piperonal in Lösung oder eventuell auch noch unveränderte  $\alpha$ -Säure. Der in Ligroin unlösliche Rückstand wurde hierauf wiederholt mit heißem Wasser behandelt, aus welchem sich beim Abköhlen stets erst ölige Tropfen abschieden, die nach einiger Zeit krystallinisch erstarrten; erst hierauf schied sich der übrige, weit geringere Theil desselben Körpers in Krystallen aus, welche bei 104.5° schmolzen und in wässriger Lösung auf Lakmus vollständig neutral reagirten.

Die von dem harzig ausgeschiedenen Producte abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Aether ausgeschüttelt und das Extract, nach Verdampfen des Aethers, desgleichen mit Chloroform behandelt. Der von letzterem nicht gelöste Rückstand erwies sich als Oxalsäure, in der Lösung aber fand sich ebenfalls der neutrale Körper (Schmelzpunkt 104.5°) vor, jedoch der weit geringere Theil desselben.

Nach flüchtigen Fettsäuren wurde weder bei den Versuchen mit  $\alpha$ -Säure, noch bei denen mit  $\beta$ -Säure besonders gesucht, da die Auf-

merksamkeit auf das Auftreten von Derivaten der Piperonylsäure gerichtet war.

Bei dem Verhältniss von 1 Theil Säure zu 0.7 Theilen Kaliumpermanganat war theilweise noch unveränderte  $\alpha$ -Säure vorhanden, bei dem Verhältniss von 1:1 jedoch keine mehr. In beiden letztergenannten Fällen hatte sich in stark alkalischer Lösung weder Piperonylsäure noch Oxalsäure in grösserer Menge gebildet. Sonst waren die Oxydationsproducte immer die gleichen, jedoch wurde der beim Ansäuern sich ausscheidende neutrale Körper bei dem Mengenverhältniss von 1 Theil Kaliumpermanganat (in 2 prozentiger Lösung) zu 1 Theil Säure am reichlichsten gebildet, und zwar in stark alkalischer Lösung der letzteren, nämlich auf 1 g Säure — 0.7 g Natronhydrat (was etwa dem Vierfachen der zur Neutralisation erforderlichen Menge entspricht) und 85 ccm Wasser. Bei näherer Untersuchung erwies sich dieser Körper als ein Oxylacton.

Oxypiperhydrolacton vom Schmelzpunkt 104.5°,  $C_{12}H_{12}O_5$ .

In Kalilauge löste sich das Oxylacton bei gelindem Erwärmen leicht. Bei halbstündigem Kochen mit Baryumcarbonat wurde es jedoch nur unvollständig in das Baryumsalz übergeführt; beim Abkühlen schied sich ein Theil des Körpers wieder unverändert aus der Lösung aus. Baryumhydroxyd führte die wässrige Lösung desselben schnell und vollständig in das Baryumsalz über.

Am besten liess sich dieses Oxylacton rein darstellen, wenn man, unmittelbar nachdem dasselbe durch Chloroform aufgenommen worden, dieses letztere wieder verdampfte und den Rückstand in einer grossen Quantität warmen Aethers löste. Der in ihm ziemlich schwer lösliche Körper schied sich dann, bei raschem Abkühlen, in kleinen, kurzen Krystallen aus, die nach mehrfach wiederholtem Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel vollständig rein und farblos erhalten werden konnten.

Aus wässriger Lösung scheidet sich das Oxylacton theils in farblosen, glänzenden, festen, langen Nadeln aus, theils bei schnellem Abkühlen, wie erwähnt, in öligen Tropfen, um erst nachher krystallinisch zu erstarren.

Löst man das Oxylacton in Chloroform und giesst sorgfältig etwa die dreifache Menge Ligroin (Siedepunkt 70—90°) hinzu, in welch' letzterem es unlöslich ist, so bildet sich über der ersten Schicht sofort eine milchig-getrübte zweite Schicht; in dem Maasse, wie sich beide Flüssigkeiten langsam miteinander mischen, scheiden sich dann ganz allmählich prachtvolle, glänzende, feste, lange Nadeln aus, die mitunter  $1\frac{1}{2}$  Zoll Länge erreichten.

In Schwefelkohlenstoff ist dieser Körper unlöslich; in Alkohol und Benzol löst er sich leicht.

Zu drei Verbrennungen wurde die Substanz erst aus Aether und dann aus Chloroform und Ligroin verschiedentlich umkristallisiert:

I.	0.1275 g	Substanz	lieferten	0.2852 g	Kohlensäure	und	0.0595 g	Wasser.
II.	0.1466 »	»	»	0.3272 »	»	»	0.0696 »	»
III.	0.1731 »	»	»	0.3858 »	»	»	0.0794 »	»
			Gefunden				Ber. für $C_{12}H_{12}O_5$	
	I.		II.		III.			
C	61.00		60.87		60.79		61.02 pCt.	
H	5.18		5.27		5.11		5.09 »	

Die für diesen lactonartigen Körper sich ergebende Formel  $C_{12}H_{12}O_5$  liess für die entsprechende freie Säure auf die Formel  $C_{12}H_{14}O_6$  schliessen, was durch eine weiter unten anzuführende Verbrennung, sowie durch die Analysen der entsprechenden Salze bestätigt wurde. Letztere Formel ist um 2 Sauerstoffatome reicher als die den Hydro-piperinsäuren entsprechende gesättigte Piperhydronsäure  $C_{12}H_{14}O_4$ ; somit ist sie als eine Dioxy-piperhydronsäure zu betrachten und möge das ihr entsprechende Lacton als Oxypiperhydrolacton<sup>1)</sup> bezeichnet werden.

Brom reagiert auf das in Chloroform gelöste Oxylacton unter Entwicklung von Bromwasserstoff und unter Ausscheidung eines in glänzenden Nadeln krystallisirenden Productes, welches nicht näher untersucht worden ist.

#### Dioxy-piperhydronsäure vom Schmelzpunkt 123°, $C_{12}H_{14}O_6$ .

Die Darstellung der freien Säure gelang mir auf folgende Weise. Es wurde reines Oxypiperhydrolacton in einer kleinen Quantität concentrirter Kalilauge bei gelindem Erwärmern gelöst, darauf mittelst Kältemischung die Lösung nahezu bis zum Gefrierpunkt abgekühlt und mit Schwefelsäure (in ganz geringem Ueberschusse) versetzt. Nach wenigen Minuten begann bei fortgesetzter Abkühlung die Bildung äusserst feiner, weisser Krystalle; dieselben wurden sofort auf dem Filter von der Mutterlauge getrennt und noch einige Mal mit kaltem Wasser ausgewaschen; ein beträchtlicher Theil der sehr leicht löslichen Substanz pflegte bierbei in Lösung zu geben. Die krystallinische Substanz wurde sodann in einer möglichst kleinen Menge lauwarmen Wassers gelöst und unter gleich darauf folgender abermaliger starker Abkühlung mit Kältemischung wieder auskrystallisiert. Mit Wasser ausgewaschen und hierauf an der Luft getrocknet, schmolz die so gewonnene Säure bei 123°.

#### Elementaranalyse:

0.1981 g Substanz lieferten 0.4118 g Kohlensäure und 0.1009 g Wasser.

<sup>1)</sup> Das entsprechende »Piperhydrolacton« ist von Weinstein (Ann. Chem. Pharm. 227, 38) dargestellt worden.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{14}O_6$
C	56.69	56.69 pCt.
H	5.66	5.51 »

**Baryumsalz,  $(C_{12}H_{13}O_6)_2 Ba$ .** Löst man das Oxypiperhydrolacton in heissem Wasser, fügt Baryumhydroxyd bis zum Eintritt alkalischer Reaction hinzu und fällt den Ueberschuss durch Einleiten von Kohlensäure aus, so erhält man, nach dem Behandeln mit recht viel siedendem Wasser, das sehr schwer lösliche Baryumsalz der Dioxy-piperhydronsäure gelöst; dampft man darauf die Lösung etwas ein, so scheidet sich beim Abkühlen das Salz in weissen, kugelförmigen Körnern aus, die sich entweder zu charakteristischen, rosettenartigen Aggregaten vereinigen oder tafelförmig aneinanderlegen. Das lufttrockene Salz verlor, auf  $140^\circ$  erhitzt, nicht an Gewicht.

#### Analyse:

- I. 0.2175 g des Salzes gaben 0.0786 g Baryumsulfat.
- II. 0.2045 g des Salzes gaben 0.0740 g Baryumsulfat.

	Gefunden	Ber. für $(C_{12}H_{13}O_6)_2 Ba$
I.		
Ba	21.25	21.28
		21.31 pCt.
II.		

**Silbersalz,  $(C_{12}H_{13}O_6) Ag$ .** Versetzt man das in heissem Wasser gelöste Baryumsalz mit Silbernitrat, so scheiden sich beim Abkühlen Bündel von farblosen, glänzenden, feinen Nadeln aus, die sich nach einiger Zeit bräunlich färben. In heissem Wasser unter theilweiseer Zersetzung nochmals gelöst und dann filtrirt, krystallisierte das Salz beim Abkühlen farblos aus und wurde alsbald zur Analyse verwendet.

0.1842 g des Salzes lieferten 0.0551 g Silber.

	Gefunden	Ber. für $(C_{12}H_{13}O_6) Ag$
Ag	29.91	29.92 pCt.

Lufttrockene Dioxy-piperhydronsäure verlor weder bei  $90^\circ$ , noch im Exsiccator (während zweier Tage) an Gewicht und behielt den Schmelzpunkt  $123^\circ$  bei. Wurde die Säure dagegen auf einem Uhrglase vorsichtig bis zum Schmelzen erhitzt, so spaltete sich sofort Wasser ab und das wieder krystallinisch erstarre Product zeigte den constanten Schmelzpunkt  $104.5^\circ$ . Demnach findet hierbei eine glatte Umwandlung in Oxylacton statt.

Wurde einerseits Dioxy-piperhydronsäure, anderseits Oxypiperhydrolacton anhalternd mit viel Wasser gekocht, so änderte sich nach und nach beiderseits der Schmelzpunkt und liess sich schliesslich nicht mehr in engeren Grenzen fixiren (derselbe wurde von Zeit zu Zeit nach Eindampfen der Lösungen und hierauf erfolgtem krystallinischen Erstarren des Productes bestimmt). Die Lösung der Dioxy-

säure reagirte nach  $2\frac{1}{2}$  stündigem Kochen noch stark sauer<sup>1)</sup>, während die Lösung des Oxylactons im Laufe der ersten Stunde noch neutral reagirte, nach 2 stündigem Kochen aber ganz schwach sauer und nach  $3\frac{1}{2}$  stündigem deutlich sauer. Es ist klar, dass hierbei in ersterem Falle die Säure zum Theil und ganz allmählich in das Lacton und in dem letzteren Falle das Lacton ebenso in die Säure übergeht, und darf wohl angenommen werden, dass sich schliesslich in beiden Fällen bei fortgesetztem Kochen zwischen Säure und Lacton ein Gleichgewichtszustand herzustellen pflegt, wie solcher bereits für andere Lactone nachgewiesen ist.

Löst man Dioxyppiperhydronsäure in Wasser, setzt einige wenige Tropfen Salzsäure oder Schwefelsäure hinzu und lässt die Lösung bei gewöhnlicher Zimmertemperatur stehen, so findet man am nächsten Tage schöne Krystalle von Oxypiperhydrolacton ausgeschieden. Zusatz einer grösseren Menge Säure und gleichzeitiges Erhitzen der Lösung beschleunigt diese Umwandlung, indem in diesem Falle bereits sofort nach dem Abkühlen Oxylacton in schönen Krystallen ausgeschieden wird.

## II. Oxydation der $\beta$ -Hydropiperinsäure.

Ein Theil der  $\alpha$ -Säure wurde, nach Buri, durch mehrtägiges Erhitzen mit 10 prozentiger Natronlauge in die  $\beta$ -Säure übergeführt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Die zur Untersuchung verwendete  $\beta$ -Säure schmolz bei  $131^{\circ}$ .

Die Oxydation dieser Säure wurde in ähnlicher Weise wie die der  $\alpha$ -Säure ausgeführt. Auf je 1 Theil  $\beta$ -Säure wurden je 2 und je 1.5 Theile Kaliumpermanganat in 2 prozentiger wässriger Lösung verwendet. Ferner kamen auf ein Gramm Säure 50 ccm Wasser und soviel Natriumcarbonat, dass die Lösung ganz schwach alkalisch reagirte. Die Operation selbst wurde mit derselben Vorsicht, unter beständigem Abkühlen, durchgeführt. Aus der vom Manganniederschlag abfiltrirten, goldgelben, nach Piperonal riechenden Flüssigkeit wurde, nach starkem Eindampfen derselben, durch Salzsäure desgleichen ein harzig-öliges, hernach erstarrendes Product ausgeschieden. Die von demselben abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Aether ausgeschüttelt und das Extract mit dem bereits ausgeschiedenen harzigen Product vereinigt. Hierauf folgte Behandlung mit Chloroform.

Der in Chloroform unlösliche Rückstand wurde von Aether nur ganz allmählich, nach langem Erwärmen mit einer sehr grossen

<sup>1)</sup> Wesentlich verschieden verhält sich die entsprechende von Weinstein (Ann. Pharm. 227, 40) dargestellte Monoxyppiperhydronsäure, welche letztere bereits nach viertelständigem Sieden vollständig, bis zu neutraler Reaction, zersetzt worden war.

Quantität desselben, gelöst. Dampfte man dann den Aether ein wenig ab, so schieden sich beim Abkühlen Krystalle einer Säure vom Schmelzpunkt  $165^{\circ}$  aus.

Der durch Chloroform gelöste Theil der harzigen Ausscheidung enthielt ebenfalls eine Säure, deren Isolirung grössere Schwierigkeiten machte: durch Umkristallisiren der freien Säure oder des Calciumsalzes aus Wasser oder verdünntem Alkohol konnte sie nicht vollständig gereinigt werden. Die Säure wurde daher in möglichst wenig Aether, von dem sie äusserst leicht aufgenommen wird, gelöst und durch Filtriren von dem fast ebenso leicht löslichen unbedeutenden Rückstand getrennt; diese Operation wurde mehrmals wiederholt. Sodann wurde die Säure durch Kochen mit kohlensaurem Calcium in das betreffende Salz übergeführt und dieses, trocken zerrieben, mehrfach mit Aether ausgezogen; das in letzterem sehr leicht lösliche Piperonal wurde hierdurch entfernt. Die durch Salzsäure wieder freigemachte Säure wurde dann in heissem bei  $70-90^{\circ}$  übergehendem Ligroin gelöst, worauf sie sich beim Abkühlen in Krystallen vom Schmelzpunkt  $85^{\circ}$  ausschied.

Bei dem Mengenverhältniss von 1 Theil der  $\beta$ -Säure zu 2 Theilen Kaliumpermanganat trat weder die bei  $165^{\circ}$  schmelzende, noch die bei  $85^{\circ}$  schmelzende Säure in besonders überwiegender Menge auf; beim Verhältniss von 1 : 1.5 hatte sich dagegen die erstere Säure ohne Vergleich weit reichlicher als die letztere gebildet.

Durch die in Folgendem mitgetheilten Untersuchungen wurde die eine Säure (Schmelzpunkt  $165^{\circ}$ ) ebenfalls als eine Dioxy piperhydron-säure erkannt, während sich die andere Säure (Schmelzpunkt  $85^{\circ}$ ) als Methylenhydrokaffeesäure erwies.

#### Dioxy piperhydronsäure vom Schmelzpunkt $165^{\circ}$ , $C_{12}H_{14}O_6$ .

Diese Säure ist in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Ligroin und Chloroform, sowie in kaltem Wasser und in Aether sehr schwer oder unlöslich, in Alkohol und heissem Wasser dagegen leicht löslich.

Aus Aether nochmals umkristallisiert wurde sie in strahlenförmig gruppirten, vollständig farblosen, festen Nadeln erhalten und zur Analyse verwendet:

I. 0.1916 g Substanz lieferten 0.3972 g Kohlensäure und 0.0956 g Wasser.

II. 0.1685 g      »      »      0.3496 g      »      » 0.0839 g      »

	Gefunden		Ber. für $C_{12}H_{14}O_6$
	I.	II.	
C	56.54	56.59	56.69 pCt.
H	5.54	5.53	5.51    »

Calciumsalz,  $(C_{12}H_{13}O_6)_2Ca + H_2O$ . Dieses Salz wurde durch Kochen der in Wasser gelösten Säure mit kohlensaurem Calcium er-

halten und scheidet sich beim Abkühlen der filtrirten Lösung in kleinen, kugelförmigen Körnern aus, die sich mitunter zu rosettenartigen Aggregaten vereinigen.

### Analyse:

I. 0.2158 g des lufttrockenen Salzes verloren auf 140° erhitzt 0.0067 g Krystallwasser und gaben 0.0516 g Calciumsulfat.

II. 0.2097 g des Salzes verloren 0.0067 g Wasser und gaben 0.0503 g Calciumsulfat.

	Gefunden		Ber. für $(C_{12}H_{13}O_6)_2Ca + H_2O$
	I.	II.	
H <sub>2</sub> O	3.11	3.19	3.19 pCt.
Ca	7.27	7.29	7.33 →

(im wasserfreien Salz)

Silbersalz, ( $C_{12}H_{13}O_6$ ) $Ag$ . Wird eine Lösung des Calciumsalzes mit Silbernitrat versetzt, so fällt sofort ein voluminöser weisser Niederschlag aus, welcher sich in siedendem Wasser ohne Zersetzung löst; beim Abkühlen krystallisiren dann farblose, glänzende, feine Schuppen aus.

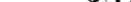
### Analyse:

0.2410 g des Salzes gaben 0.0721 g Silber.

Gefunden	Ber. für $(C_{12}H_{13}O_6)Ag$
Ag 29.92	29.92 p.Ct.

Diese Analysen lassen nicht daran zweifeln, dass die beschriebene Säure gleichfalls eine Dioxyppiperhydronsäure ist, die sich aber von der mit ihr isomeren, aus  $\alpha$ -Hydropiperinsäure dargestellten, in ihren Eigenschaften und Salzen wesentlich unterscheidet.

### Methylenhydrokaffeesäure (Piperopropionsäure)

vom Schmelzpunkt 85°, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>  
CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CO.CE.

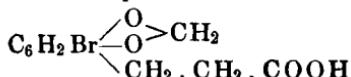
In kaltem Wasser und Ligroin ist diese Säure schwer löslich, in heißem Wasser und Ligroin leichter, in Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform und Aether ebenfalls leicht löslich.

Aus Ligroin (Schmelzpunkt 70—90°) nochmals umkristallisiert, wurde sie in farblosen, feinen Nadeln erhalten und zur Analyse verwendet:

I. 0.2025 g Substanz lieferten 0.4587 g Kohlensäure und 0.0947 g Wasser.  
 II. 0.2093 g      »      » 0.4746 g      »      » 0.0972 g      »

	Gefunden	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>
	I.	II.
C	61.78	61.86 pCt.
H	5.19	5.15 >

Hieraus ist ersichtlich, dass diese Säure identisch ist mit der von Lorenz<sup>1)</sup> durch Reduction von Methylenkaffeesäure mittelst Natriumamalgam dargestellten Methylenhydrokaffeesäure oder Methylendioxyphenylpropionsäure, für welche übrigens Lorenz den Schmelzpunkt einen Grad niedriger (84°) angiebt. Das als Brompiperopropionsäure beschriebene Bromsubstitutionsproduct ebenderselben Säure



ist von Weinstein<sup>2)</sup> bei der Oxydation von Brom- $\beta$ -hydropiperinsäure mit Kaliumpermanganat erhalten worden.

Zur Vervollständigung unserer Kenntniss dieser Säure wurden noch zwei Salze untersucht.

#### Calciumsalz, $(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4)_2\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$ .

Die wässrige Lösung der Säure wurde mit kohlensaurem Calcium gekocht und nach dem Filtriren bis zu einem sehr geringen Volumen eingedampft, worauf beim Abkühlen das Salz sich in weissen, feinen Federkristallen ausscheidet, die in warmem Wasser äusserst leicht und in kaltem nur wenig schwerer löslich sind.

Analyse:

0.2172 g des lufttrockenen Salzes verloren auf 120° erhitzt 0.0100 g Krystallwasser und lieferten 0.0658 g Calciumsulfat.

	Gefunden	Berechnet für $(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4)_2\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$
$\text{H}_2\text{O}$	4.60	4.05 pCt.
Ca (in wasserfreiem Salz.)	9.34	9.39 »

Silbersalz  $(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4)\text{Ag}$ . Eine Lösung des Calciumsalzes gab mit Silbernitrat einen voluminösen Niederschlag, der sich in heissem Wasser unzersetzt löste; beim Abkühlen schieden sich farblose, feine Federkristalle aus.

Analyse:

0.2367 g des Salzes gaben 0.0847 g Silber.

	Gefunden	Ber. für $(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4)\text{Ag}$
Ag	35.78	35.88 pCt.

Was die mitgetheilten Oxydationserscheinungen betrifft, so lässt sich die Bildung der beiden Dioxypiperhydronsäuren (bezw. des entsprechenden Oxylactons) dadurch erklären, dass sich an die doppelt gebundenen Kohlenstoffatome der Hydropiperinsäuren zunächst ein

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 758.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 227, 45.

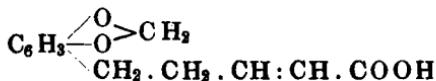
Sauerstoffatom und unmittelbar darauf an derselben Stelle noch ein Wassermolekül angelagert hat:  $C_{12}H_{12}O_4 + O + H_2O = C_{12}H_{14}O_6$ .

Für die Seitenketten der Benzolderivate dürfte ein derartiger Oxydationsprocess noch nicht beobachtet worden sein<sup>1)</sup>.

Die Bildung der Methylenhydrokaffeesäure lässt sich in der Weise auslegen, dass die Seitenkette der ungesättigten Säure eine Spaltung an der Stelle der doppelten Bindung erfahren hat; ein solcher Vorgang wurde von Prof. Fittig a priori erwartet und ist eine Analogie mit der erwähnten Bildung von Brompiperopropionsäure unverkennbar<sup>2)</sup>.

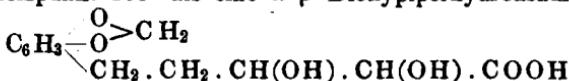
Da ferner auch die Bildung der Dioxysäuren darauf hinweist, dass der Oxydationsprocess speciell an den doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen stattgefunden hat, so dürfte es, wie mir scheint, nahe liegen, die entsprechende Dioxyppiperhydronsäure (vom Schmp. 165°) gewissermassen als ein intermediäres Oxydationsproduct zu betrachten, dessen Bildung der Spaltung der Seitenkette vorausgegangen ist.

Aus dem Mitgetheilten, sowie aus dem Umstande, dass die Dioxyppiperhydronsäure vom Schmelzpunkt 165° kein Oxylacton bildet, geht deutlich hervor, dass in der  $\beta$ -Hydropiperinsäure die doppelte Bindung nur zwischen dem dritten und vierten Kohlenstoffatom (vom Benzolkern an gerechnet) stattfinden kann und unterliegt somit deren Constitutionsformel



kaum noch einem Zweifel.

Von dieser Formel ausgehend muss die entsprechende Dioxysäure vom Schmelzpunkt 165° als eine  $\alpha$ - $\beta$ -Dioxyppiperhydronsäure



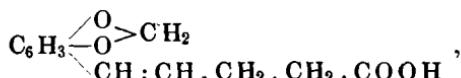
bezeichnet werden.

<sup>1)</sup> In der Fettreihe sind mehrere Fälle einer analogen Bildung von Dioxysäuren bekannt. Diesbezüglich möge hier auf die Bildung von Traubensäure bei der Oxydation von Fumarsäure (Tanatar, Diese Berichte XII, 2293; XIII, 2150) und auf die Bildung von Dioxycapronsäure bei der Oxydation von Methyläthylacrolein (Lieben u. Zeisel, Monatshefte IV, 69) hingewiesen werden.

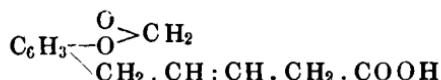
Während vorliegende, bereits 1884 begonnenen Versuche ausgeführt wurden, ist auch von A. Saytzew (Ж XVII, 417), sowie von M., K. und A. Saytzew (Ж XVIII, 328) darüber Mittheilung gemacht worden, dass eine Anlagerung von  $O + H_2O$  bei der Oxydation der »gewöhnlichen« und der »festen« Oleinsäure, sowie der Elaidinsäure (unter Bildung isomerer Dioxystearinsäuren) stattfindet.

<sup>2)</sup> Auch an die in gewisser Beziehung ähnliche Bildungsweise von Acetalphahomovanillinsäure bei der Oxydation von Aceteugenol möge hier erinnert werden.

Bezüglich der  $\alpha$ -Hydropiperinsäure zeigt die glatte Bildung des Oxypiperhydrolactons abermals, dass dem einen doppelt gebundenen Kohlenstoffatom der Seitenkette die  $\gamma$ -Stellung zukommen muss. Die Stellung des anderen doppelt gebundenen Kohlenstoffatoms dürfte jedoch noch immer einigermaassen hypothetisch bleiben, da eine desgleichen erwartete unvollständige Aboxydation der Seitenkette in diesem Falle nicht erzielt werden konnte. Dieses letztere negative Resultat, für sich allein betrachtet, schliesst zwar, wie mir scheint, die Möglichkeit nicht aus, dass in der  $\alpha$ -Hydropiperinsäure die doppelte Bindung entsprechend der Constitution der Piperinsäure stattfindet, nämlich

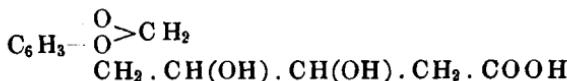


indem für diesen Fall eine partielle Aboxydation überhaupt nicht vorausgesetzt werden darf; da indess für eine solche Structur ein direchter Beweis vollständig fehlt, anderseits aber nicht ohne Grund von Fittig<sup>1)</sup> für die  $\alpha$ -Hydropiperinsäure bisher die Formel

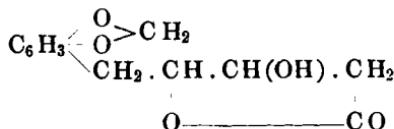


bevorzugt worden ist, so mag es vielleicht zweckmässiger sein, auch jetzt an eben dieser letzteren Formel festzuhalten.

Unter Beibehaltung dieser Formel würde die entsprechende Dioksäure vom Schmelzpunkt  $123^{\circ}$  als eine  $\beta$ - $\gamma$ -Dioxypiperhydronsäure



zu charakterisiren sein und wäre dem Oxypiperhydrolacton die Formel



zuzuschreiben.

Vorstehende Versuche wurden im Universitätslaboratorium zu Strassburg in Angriff genommen und sind später in St. Petersburg

<sup>1)</sup> Wenn das direct in das Benzol eingetretene Kohlenstoffatom noch fähig wäre Brom aufzunehmen, so müsste sich, nach Fittig und Mielek (Ann. Chem. Pharm. 172, 162), das Dibromid des ( $\alpha$ )-Hydropiperinsäure beim Erhitzen mit Basen ebenso unter Bildung von Piperonal spalten, wie dies beim Piperinsäuretetrabromid der Fall ist.

im Laboratorium der Universität und der K. Akademie der Wissenschaften weitergeführt worden.

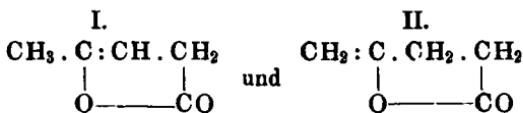
Versuche in gleicher Weise mit anderen ungesättigten Säuren werden, wie mir von Hrn. Prof. Fittig mitgetheilt worden ist, gegenwärtig in dessen Laboratorium vorgenommen.

**92. Ludwig Wolff: Ueber  $\beta$ -Bromlävulinsäure.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 18. Februar.)

Vor einiger Zeit habe ich mitgetheilt<sup>1)</sup>), dass die Lävulinsäure bei der Destillation unter Abspaltung von Wasser in zwei ungesättigte, metamere Lactone,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Angelicalacton, übergeht, für welche die Constitution



abgeleitet wurde; es blieb jedoch unbestimmt, welche der beiden Formeln dem  $\alpha$ - resp.  $\beta$ -Lacton zukommt. Diese Frage lässt sich nun lösen, sobald die Stellung des Broms in der aus  $\alpha$ -Angelicalacton leicht erhältlichen Monobromlävulinsäure ermittelt ist, da Formel I zu einer  $\beta$ -, Formel II zu einer  $\delta$ -Bromlävulinsäure führen muss, und ich habe deshalb das Verhalten der gebromten Säuren gegen kohlensaures Natrium, Wasser, Ammoniak und Anilin untersucht. —

Zu den Versuchen diente Bromlävulinsäure, die ich theils nach dem früher angegebenen Verfahren aus  $\alpha$ -Angelicalactonbromür und Wasser, theils direct aus Lävulinsäure und Brom dargestellt habe, indem ich auf die einzige Grad unter Null abgekühlte Lösung von 3 Theilen Lävulinsäure in 12 Theilen conc. Salzsäure sehr langsam 4 Theile Brom eintropfen liess. Nach 2—3 stündigem Stehen giesst man die farblose Flüssigkeit in Wasser, filtrirt von event. gebildeter Dibromlävulinsäure ab und zieht mit Aether aus. Die hellgelb gefärbte ölige Säure erstarrt bald über Schwefelsäure und wird mehrmals aus heissem Schwefelkohlenstoff umkristallisiert. Der Schmelzpunkt liegt bei 59°.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 229, 249.