

Die Analysen der so getrockneten Substanz ergaben:

	Gefunden		Berechnet für
			$((C_2H_3)_4N)_6Fe_2C_{12} + 8H_2O$
C	52.99	53.18	53.14
H	10.19	10.04	10.08
N	18.30	—	18.69
Fe	8.63	8.98	8.30.

Wien, Laboratorium des Prof. v. Barth.

104. H. Weidel: Ueber das Berberin.

[Der kaiserl. Akademie der Wissensch. in Wien vorgelegt am 23. Mai 1878¹⁾.]
(Eingegangen am 4. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einigen Jahren habe ich Oxydationsprodukte beschrieben, welche durch die Behandlung des Cinchonins²⁾ und Cinchonidins³⁾ mit Salpetersäure entstehen.

Das Interesse, welches diese neuen Verbindungen für sich in Anspruch nehmen, bestimmte mich, ähnliche Körper dieser Art aufzusuchen und noch andere Alkaloide in den Kreis meiner Untersuchung zu ziehen.

Ich habe zunächst das Verhalten des Berberins gegen Salpetersäure studirt, obschon nach Fleitmann⁴⁾ bei der Oxydation desselben ausser einer harzigen, gelben Substanz nur Oxalsäure zu gewärtigen war.

Ich konnte mich jedoch bald überzeugen, dass bei dieser Reaction keine Oxalsäure entsteht, vielmehr eine schön krystallisirende, stickstoffhaltige Säure gebildet wird, die ich Berberonsäure nennen und deren Darstellung, Eigenschaften u. s. w. ich im Nachstehenden beschreiben will.

Zur Gewinnung dieser Säure ist es am zweckmässigsten je 100 g des reinen Alkaloids⁵⁾ in einem grossen Kolben mit der acht- bis zehnfachen Menge concentrirter Salpetersäure zu übergiessen. Das

¹⁾ Die Veröffentlichung dieser Abhandlung in den Berichten verzögerte sich mehrere Monate, weil ich erst vor Kurzem meiner activen Dienstpflicht bei der bosnischen Occupationsarmee enthoben wurde.

²⁾ Ber. d. Akad. 69, 2 Abthl., Aprilheft.

³⁾ - - - 72, - - - Octoberheft.

⁴⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 59, 160.

⁵⁾ Das verwendete Berberin gab folgende Zahlen:

		$C_{20}H_{17}NO_4$
C	71.40	71.64
H	5.26	5.04
N	4.26	4.18.

Berberin wird hierbei rasch gelöst, die Flüssigkeit nimmt eine Temperatur von 70—80° und eine intensiv dunkelrothe Farbe an. Meistens stellt sich, ohne dass man weiter zu Erwärmen nöthig hat, eine stürmisch verlaufende Reaction ein, die man durch Kühlung mässigen muss. War die Temperatur der Flüssigkeit zu niedrig, so muss bis zum Beginne dieser Einwirkung erwärmt werden. Sobald sich die Reaction mässigt, wird die Farbe der Flüssigkeit hell rothbraun und sowie das heftige Entweichen der rothen Dämpfe aufhört, erhitzt man und erhält den Kolbeninhalt unter steter Erneuerung der verdampften Salpetersäure so lange im Sieden, bis die Farbe lichtweingelb geworden ist und keine Untersalpetersäure mehr gebildet wird. Nuncmehr destillirt man den Ueberschuss der Säure ab, giesst die Flüssigkeit in eine Schale aus und dampft auf dem Wasserbade bis zur Consistenz eines dünnen Syrups ein, den man sich selbst überlässt.

Nach einigen Tagen bilden sich Krystallansätze, die dann bald die ganze Masse breiig erfüllen. Nun saugt man mit einer Pumpe die dickliche Mutterlauge von den Krystallen ab. Diese giebt noch eine gewisse Menge von Berberonsäure, wenn man sie neuerdings mit Salpetersäure behandelt. Nur ein höchst unbedeutender Rest entzieht sich der vollständigen Oxydation. Er enthält eine durch Wasser fällbare, gelbe, amorphe Substanz, die nicht näher untersucht werden konnte.

Mit demselben Erfolg kann man auch Berberin mit rother, rauchender Salpetersäure oxydiren, nur verläuft die Reaction ungleich heftiger und die Ausbeute an krystallisirter Substanz ist bedeutend geringer.

Die ausgeschiedene Krystallmasse wird zunächst aus Wasser, in welchem sie nicht allzuschwer löslich ist, umkrystallisirt, um sie von geringen Mengen einer harzigen Substanz zu trennen. Die sich nuncmehr abscheidenden Krystalle sind gelb gefärbt und müssen, da sie weder durch öfteres Umkrystallisiren noch durch Entfärben mit Thierkohle zu reinigen sind, in ein Salz verwandelt werden. Hierzu eignet sich am besten das Kalksalz, welches durch Absättigen der siedenden Lösung mit kohlen saurem Kalk erhalten wird.

Man erhält so eine krystallinische Ausscheidung (A) und eine gelb gefärbte Lösung (B), welche man durch Filtration von (A) trennt.

(A) stellt das Kalksalz der Berberonsäure dar, welches, um daraus die Säure abzuscheiden, in verdünnter Salzsäure gelöst wird. Es krystallisirt aus der etwas eingeengten Flüssigkeit die Säure in Form von glasglänzenden, harten, fast farblosen Prismen heraus, die man nochmals unter Anwendung von etwas Thierkohle umkrystallisirt. Die chlorcalciumhaltigen Mutterlauge n dampft man zur Trockene ab, extrahirt den Rückstand mit Alkohol, um noch den letzten Rest der Säure, welche in demselben fast unlöslich ist, zu gewinnen.

Das gelbgefärbte Filtrat B enthält, ausser der schon erwähnten, harzigen, theilweise löslichen Substanz noch einen durch Silbernitrat fällbaren Körper, der aus dem Silbersalz durch Zersetzen mit Salzsäure und Reinigung der aus dem Filtrate von Chlorsilber erhaltenen Rohausscheidung in Form einer zarten, wolligen, nadelförmig krystallisirten Masse gewonnen werden kann, deren Menge aber, obzwar ich mehrere hundert Gramm Berberin verarbeitet habe, nicht einmal zu einer Verbrennung hinreichend war. Endlich ist in dem Filtrate B noch ein wenig Berberonsäure zu finden.

Was die Ausbeute der letzteren betrifft, so erhielt ich aus je 100 g des Alkaloids circa 16 g reiner Säure.

Die Berberonsäure stellt ein Aggregat von farblosen, stark glänzenden, durchsichtigen, prismatischen Krystallen dar, die an der Luft liegen gelassen bald opak werden, sich schwer in kaltem, leicht aber in siedendem Wasser lösen, namentlich dann, wenn dem Wasser einige Tropfen einer Mineralsäure zugesetzt werden. Sie löst sich nur sehr schwierig und in geringer Menge in siedendem Alkohol, in Aether, Benzol und Chloroform aber gar nicht.

Die Berberonsäure hat einen rein und angenehm sauren Geschmack. Kohlensaure Salze zerlegt sie mit Leichtigkeit. Beim Erhitzen bräunt sie sich, schmilzt dann unter Aufblähen und Zersetzung, während nur ein kleiner Theil sublimirt, dabei verbreiten sich heftig reizende Dämpfe. Die Säure ist stickstoffhaltig und besitzt Krystallwasser, welches sie theilweise an der Luft, vollständig aber erst bei 105° verliert.

Die Analysen der bei 110° getrockneten Säuren gaben folgende Werthe:

	I	II	III	IV	V	VI
C	45.26	45.29	45.47	—	—	—
H	2.50	2.59	2.52	—	—	—
N	—	—	—	6.66	6.81	6.65.

Diese Zahlen stimmen auf die Formel $C_8H_5NO_6$, welche verlangt:
Gefunden im Mittel

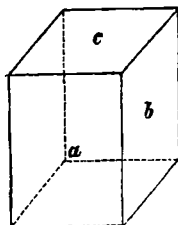
C	45.49	45.34
H	2.37	2.53
N	6.63	6.70.

Die lufttrockene Substanz enthält, wie die Bestimmungen zeigen, 2 Mol. Krystallwasser.

	I	II	$C_8H_5NO_6 + 2H_2O$
H_2O	14.57	14.48	14.57.

Die Säure mit 2 Mol. Wasser lässt sich aus verdünnten Lösungen insbesondere dann, wenn dieselben etwas Salzsäure enthalten, in

Prismen von beiläufig 1 mm Länge erhalten, welche Hr. Ditscheiner zu messen die Güte hatte.



Krystallform: triklinisch.

Beobachtete Flächen: a, b, c .

$$a : b = 93^{\circ}15'$$

$$a : c = 96 \text{ } 38$$

$$b : c = 78 \text{ } 42.$$

Beim Liegen an der Luft werden die Krystalle unter Verlust von 1 Mol. Wasser weiss und undurchsichtig, verändern sich aber nicht mehr weiter. Die Bestimmungen ergaben:

	I	II	$C_8H_6NO_3 + H_2O$
H_2O	7.93	7.83	7.86.

Für die Berberonsäure ist es charakteristisch, dass ihre wässrige Lösung, mit Eisensulfat versetzt, eine intensiv rothe Farbe, welche einen Stich ins Bläuliche zeigt, annimmt.

Sie theilt diese Reaction mit der Oxycinchomeronsäure¹⁾ und der Pyridincarbonsäure²⁾. Diese Rothfärbung wird jedoch durch die Gegenwart anderer starker Säuren verhindert.

Eine Lösung der Berberonsäure wird durch Silbersolution weiss, schleimig gefällt, der gebildete Niederschlag ist sowohl in Ammoniak als auch in verdünnter Salpetersäure löslich. Auch Kupferacetat bringt in der siedenden, wässrigen Lösung einen Niederschlag hervor, der beim Abkühlen wieder verschwindet. Die Berberonsäure giebt leicht Salze, verbindet sich aber nicht wie ähnliche stickstoffhaltige Verbindungen mit Säuren. Die aufgestellte Formel habe ich durch folgende Salze controlirt.

Kalksalz. Dasselbe wird erhalten, indem man eine neutrale Lösung des berberonsauren Ammons mit einer concentrirten Chlorcalciumlösung versetzt. Nach einiger Zeit scheiden sich aus der Flüssigkeit schöne, weisse, glänzende, kleine Nadeln des Salzes aus, welches, einmal krystallisirt, fast unlöslich ist. Das so erhaltene Salz ist identisch mit jenem, welches durch vorsichtiges Absättigen der Säure mit kohlensaurem Kalk erhalten wird. Es hat Krystallwasser, welches erst bei 150° vollständig entweicht.

Die Analysen gaben:

	I	II	III	IV	$C_8H_2Ca_2NO_6$
C	35.68	35.62	—	—	35.66
H	0.86	0.76	—	—	0.82
Ca	—	—	22.17	22.58	22.37.

¹⁾ Ber. d. k. Akad. d. Wissensch. 1874, Oktoberheft.

²⁾ Philosophic. Mag 1877, 246.

Die Wasserbestimmungen lieferten folgende Werthe:

H ₂ O	21.51	21.32	C ₈ H ₂ cd ₃ NO ₆ + 4H ₂ O
			21.14.

Cadmiumsalz. Dieses wird in atlasglänzenden, verfilzten Nadeln erhalten, wenn man eine verdünnte, heisse Lösung der Säure mit kohlensaurem Cadmium absättigt, rasch filtrirt und abdampft. Es ist sehr schwer, selbst in siedendem Wasser löslich und enthält Krystallwasser, welches bei 120° entweicht. Die Analysen gaben:

	I	II	C ₈ H ₂ cd ₂ NO ₆
C	25.31	—	25.53
H	0.67	—	0.53
Cd	—	44.42	44.68.

Das Krystallwasser wurde zu 8.93 pCt. gefunden; die Formel C₈H₂cd₃NO₆ + 2 H₂O verlangt 8.73 pCt.

Silbersalz. Weisser, krystallinischer, lichtbeständiger Niederschlag, den salpetersaures Silber in einer neutralen Lösung eines berberonsauren Salzes hervorbringt. Er ist fast unlöslich in Wasser. Bei 100° getrocknet, gab das Salz einen Silbergehalt von 60.77, C₈H₂Ag₃NO₆ fordert 60.90.

Die Berberonsäure erleidet eine für ihre Constitution bezeichnende Zersetzung, wenn man das Kalksalz derselben, mit überschüssigem Aetzkalk gemischt, der trockenen Destillation unterwirft. Hierbei bilden sich stark alkalisch riechende Dämpfe, die den charakteristischen Geruch der Dippel'schen Oele besitzen.

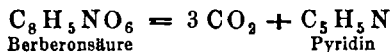
Man führt die Destillation am besten mit kleinen Quantitäten des Gemisches aus, welches man in schwer schmelzbare Glasröhren füllt, die mit einem Kühler verbunden sind. In der Vorlage condensirt sich eine wässerige Flüssigkeit von penetrantem Geruche, aus der durch Aetzkali eine ölige Base abgeschieden werden kann. Das Oel wird dann abgehoben, getrocknet und nochmals destillirt.

Leider war die Quantität desselben nicht ausreichend, um eine genaue Siedepunktsbestimmung auszuführen. Dasselbe war nach der Rectification farblos, besass alle Eigenschaften des Pyridins und gab Zahlen, welche mit den für diese Verbindung berechneten übereinstimmten.

		C ₅ H ₅ N
C	75.79	75.94
H	6.50	6.32.

Auch ein aus dem erhaltenen Produkt dargestelltes Platindoppelsalz, welches einen Platingehalt von 34.49 lieferte (berechnet 34.6 pCt.), bewies die Identität.

Die Bildung des Pyridins aus der Berberonsäure kann nach der Gleichung:



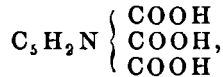
vor sich gehen.

Die Ausbeute an der Base ist jedoch keine sehr gute, da offenbar ein Theil der Säure hierbei eine tiefere Zersetzung erfährt, denn der Röhreninhalt ist schwarzgrau gefärbt und während der Destillation entweichen gasige Produkte.

Schmilzt man Berberonsäure mit Aetzkali, so entweicht Ammoniak und es tritt lebhaftere Wasserstoffentwicklung ein. Unterbricht man mit dem Aufhören des Schäumens die Operation, so nimmt man beim Absättigen den Geruch von Blausäure wahr. Aether nimmt jedoch aus der schwach röthlich gefärbten Lösung nur Essigsäure auf. Berberonsäure wird auch durch Wasserstoff, der sich aus Natriumamalgam entwickelt, verändert. Des Mangels an Material halber, konnte aber das Studium dieser Reaction nicht weiter verfolgt werden.

Hlasiwetz und von Gilm¹⁾ haben durch Verschmelzen des Berberins mit Aetzkali eine Säure von der Zusammensetzung $C_8H_8O_4$ erhalten, welche sie als Homologes der Protocatechusäure bezeichnen. Mit dieser Säure dürfte die Berberonsäure in keinem Zusammenhange stehen, denn sonst hätte wohl das Schmelzen dieser Säure mit Kali ein darauf hinweisendes Resultat ergeben. Vielmehr scheint die Berberonsäure in nächster Beziehung zur Pyridendicarbonsäure $C_8H_5NO_4$ von Devar²⁾ zu stehen, von der Ramsay³⁾ auch gefunden hat, dass sie mit Eisenvitriol eine rothe Färbung giebt.

Die Berberonsäure könnte vielleicht als Pyridintricarbonsäure,



betrachtet werden.

Ein Vergleich der Berberonsäure mit der Oxycinchomeronsäure schien mir um so nothwendiger, als die Zusammensetzung der beiden Säuren nur im Stickstoffgehalt eine wesentliche Differenz zeigt, und weil die beiden nach der Eisenreaction für identisch gehalten werden konnten.

Berberonsäure, $C_8H_8NO_6$:	Oxycinchomeronsäure, $C_{11}H_8N_2O_8$:
C 45.49	44.59
H 2.37	2.70
N 6.63	9.26.

Die Oxycinchomeronsäure zersetzt sich, wie die Berberonsäure, schon lange bevor sie noch schmilzt. Sie enthält auch Krystallwasser, welches sie bei 105° vollständig verliert. Ich muss einige Angaben nachtragen, da dieselben meiner citirten Abhandlung über das Cinchonin nicht beigegeben sind.

Der Wassergehalt betrug:

	I	II	$C_{11}H_8N_2O_8 + 2H_2O$
H_2O	11.40	10.91	10.84.

¹⁾ Ber. d. k. Akad. d. Wissenschaften 49, 1.

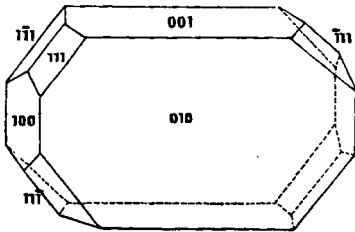
²⁾ Zeitschrift f. Chem. 1870.

³⁾ Phil. Mag. 1877, 246.

Zunächst bemühte ich mich, die Oxycinchomeronsäure auch in messbaren Krystallen zu erhalten, um auch einen krystallographischen Vergleich anzustellen. Die meist in dünnen Blättchen krystallisierende Säure kann in grossen Individuen erhalten werden, wenn man sie aus einer wässrigen Lösung, der man einige Tropfen Salzsäure zusetzt, langsam sich abscheiden lässt.

Die Oxycinchomeronsäure krystallisirt dann mit dem angegebenen Wassergehalte.

Die Messung verdanke ich ebenfalls der Freundlichkeit des Herrn Ditscheiner.



Krystallsystem: prismatisch.

$$a : b : c = 1 : 0.8772 : 0.5767.$$

Beobachtete Flächen:

100, 001, 010, 111.

Die Fläche 010 besonders stark entwickelt, so dass die übrigen Flächen nur sehr klein und die Krystalle selbst plattenförmig sind. Auch spitzen sich die Flächen 010 und $0\bar{1}0$ gegen 100 und $\bar{1}00$ keilförmig zu, so dass 010 und $\bar{1}00$ nur sehr schmal entwickelt auftreten.

Beobachtet	Berechnet
$001 : 111 = 41^{\circ}10'$	*
$010 : 111 = 60^{\circ}20'$	
$100 : 111 = \text{---}$	$64^{\circ}16'$
$111 : 1\bar{1}\bar{1} = 59^{\circ}24'$	$59^{\circ}20'$
$111 : \bar{1}\bar{1}\bar{1} = 82^{\circ}15'$	$82^{\circ}20'$
$111 : \bar{1}\bar{1}\bar{1} = \text{---}$	$51^{\circ}28'$

Das Kalksalz der Oxycinchomeronsäure, so dargestellt wie jenes der Berberonsäure, enthält ebenfalls Krystallwasser, welches erst bei 150° vollständig ausgetrieben wird. Es krystallisirt aber nur in blumenkohlartigen, verwachsenen, harten Krystallkrusten.

Die Wasserbestimmungen ergaben

	I	II	$C_{11}H_4Ca_2N_2O_8 + 7H_2O$
H_2O	25.59	25.64	25.30.

Endlich habe ich zum Vergleiche noch das Cadmiumsalz dargestellt. Man erhält dasselbe, wenn man die Lösung der Säure mit kohlenurem Cadmium absättigt, wobei das fast ganz unlösliche Salz in Form eines feinkörnigen, weissen, krystallinischen Pulvers herausfällt. Den Niederschlag erwärmt man zur Entfernung des überschüssigen Carbonats mit verdünnter Essigsäure, in welcher die Cadmium-

verbindung der Oxycinchomeronsäure unlöslich ist. Es enthält ein Molekül Wasser.

Die Bestimmungen ergaben:

		$C_{11}H_4Cd_2N_2O_8$
Cd	43.31	43.41.
		$C_{11}H_4Cd_2N_2O_8 + H_2O$
H ₂ O	12.14	12.24.

Folgende Zusammenstellung möge die Unterschiede der beiden Säuren besonders hervorheben.

	Oxycinchomeronsäure	Berberonsäure
Krystallsystem	prismatisch	triklin
Wassergehalt .	10.84 pCt. verwittert nicht	14.57 pCt. verwittert sehr bald
Kalksalz . . .	nur in blumenkohlartigen Krusten, die 25.3 pCt. H ₂ O enthalten	biegsame, feine Nadeln, welche 21.1 pCt. Wasser enthalten
Cadmiumsalz .	weisses, krystallinisches Pulver mit 12.2 pCt. H ₂ O durch essigsäures Kupfer schon in der Kälte fällbar	atlasglänzende Nadeln, enthal- ten 8.73 pCt. H ₂ O nur in der Hitze fällbar, beim Abkühlen tritt Lösung des ge- bildeten Niederschlags ein

Schwefelsaures Eisen färbt die Lösungen beider roth.

Ich will zum Schlusse noch hervorheben, dass das bemerkenswertheste Verhalten aller durch die Oxydation bisher aus den Alkaloiden erhaltenen, stickstoffhaltigen Säuren (mit Ausnahme der Chinol- und Cinchoninsäure, welche Chinolin geben) darin besteht, bei der trockenen Destillation ihrer Kalksalze Pyridin zu liefern. Offenbar wird man einen Einblick in die Natur dieser Säuren erst dann gewinnen können, wenn die Constitution der Pyridinbasen mehr aufgeheilt sein wird.

Zu diesem Behufe habe ich bereits eine Untersuchung dieser Letzteren und des sogenannten animalischen Theers auf breitester Basis begonnen, soweit sich nicht Ramsay dieses Gebiet vorbehalten hat.

Wien, Laboratorium des Prof. v. Barth.

105. L. Barth u. J. Schreder: Ueber die Einwirkung von schmelzendem Aetznatron auf Phenol und die Synthese des Phloroglucins.
[Der Kaiserl. Akad. der Wissenschaften in Wien vorgelegt am 6. Febr. 1879.]
(Eingegangen am 4. März 1879; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als vor einigen Jahren der Eine von uns die Einwirkung von schmelzendem Kali auf Benzoesäure studirte, machte er die Beobachtung, dass bei dem Versuche, das Kali durch Natron zu substituiren, der Verlauf des Processes sich anders gestalte. Die Beobachtung