

Über die Berberonsäure und deren Zersetzungsproducte.

Von **Hugo Fürth**.

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Juni 1881.)

Durch die Oxydation des Berberins mit Salpetersäure erhielt Weidel (Ber. d. k. Akad. LXXVIII, II. Abth., Juniheft) eine Säure, welche er nach ihrer Zusammensetzung, ihren Salzen und ihrem Zerfalle bei der Destillation mit Kalk als Pyridinricarbonsäure betrachtete und die er Berberonsäure nannte. Von den nach dieser Auffassung möglichen drei Salzreihen hatte Weidel nur die neutralen Salze untersucht; es schien daher geboten, die Kenntniss der Berberonsäure in dieser Richtung zu erweitern und, wo möglich, auch durch neue Zersetzungsproducte diese Säure schärfer zu charakterisiren.

Im Nachstehenden soll über die Resultate berichtet werden, welche ich bei einer in diesem Sinne angestellten Untersuchung, deren Ausführung mir von Herrn Dr. Weidel überlassen wurde, erhielt. Die Darstellung und Reinigung der Säure wurde im Allgemeinen nach den, in der erwähnten Abhandlung gegebenen Vorschriften ausgeführt und auch so ziemlich die gleiche Ausbeute erzielt.

Dass meine Säure Berberonsäure war, bestätigte die Analyse. 0·3287 Grm. der bei 110° getrockneten Substanz gaben 0·5463 Grm. CO₂ und 0·0763 Grm. H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₈ H ₅ NO ₆ .
C . . .	45·33	45·49
H . . .	2·32	2·37

H₂O Bestimmung:

0·3542 Grm. Substanz gaben bei 110° 0·0286 H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_5NO_6 + H_2O$
$H_2O \dots$	8.07	7.86

Die Säure gab mit Eisenvitriol eine bluthrothe Färbung — nach längerem Stehen setzt sich ein braunschwarzer Rückstand ab —; essigsäures Kupfer erzeugte in sehr concentrirter oder siedend heisser Lösung einen bläulichgrünen Niederschlag, der sich in der Kälte wieder löste; Silbernitrat eine weisse, undeutlich krystallinische Fällung; essigsäures Blei einen weissen, pulverigen, weder im Überschuss des Fällungsmittels, noch in Wasser löslichen Niederschlag.

Die vollkommen reine Säure (erhalten durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure) wird, im Capillarröhrchen erhitzt, bei 215° roth und schmilzt bei 243° ; nicht völlig reine Substanz zeigt einen niederen Schmelzpunkt und schmilzt meist zwischen 236° und 239° .

Ähnlich wie andere Pyridincarbonensäuren geht auch die Berberonsäure mit Salzsäure eine krystallinische Verbindung ein. Dieselbe zersetzt sich schon bei 100° . Ihre Krystalle sind nicht messbar; die Verbindung wurde einer näheren Untersuchung nicht unterzogen.

Um den Beweis zu erbringen, dass die Berberonsäure wirklich eine dreibasische Säure ist, wurde die Reihe der drei möglichen Kalisalze, die sich durch schöne Krystallisation auszeichnen, dargestellt; dies geschah in der Weise, dass zu der trockenen, vollkommen reinen Säure die jedesmal berechnete Menge chemisch reiner Kalilauge ¹ zugesetzt wurde.

Neutrales Kaliumsalz ($C_8H_2K_3NO_6$).

Die wässrige Lösung des neutralen Salzes, selbst bis zur Syrupconsistenz eingeeengt, krystallisirt nicht; erst auf Zusatz von verdünntem Alkohol geräth die Masse zu einem Krystallbrei. Dieser wird von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt, und aus 50%igem Alkohol umkrystallisirt; nach einiger Zeit scheiden sich grosse Krystalle ab. Das neutrale Kalisalz ist

¹ Aus metallischem Kalium bereitet.

schon in kaltem Wasser leicht löslich, in absolutem Alkohol ganz unlöslich; es reagirt neutral. Das Salz krystallisirt in grossen harten und glänzenden Prismen, die einen Stich ins Gelbliche besitzen; die Krystalle sind schlecht ausgebildet und sehr zerfliesslich, daher zu einer krystallographischen Bestimmung nicht geeignet.

Das Salz enthält $4\frac{1}{2}$ Moleküle Krystallwasser, von welchen es den grössten Theil verhältnissmässig leicht abgibt, das letzte Molekül aber wird hartnäckig zurückgehalten und entweicht erst bei Temperaturen über 200° .

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

- I. 0.2346 Grm. der bei 205° getrockneten Substanz gaben
0.2555 Grm. CO_2 und 0.0192 Grm. H_2O .
- II. 0.2751 Grm. Substanz gaben 9.95 CC. N bei 22.8° C. und
749.4 Mm.
- III. 0.3425 Grm. Substanz gaben 0.2746 K_2SO_4 .

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_2\text{K}_3\text{NO}_6$
	I.	II.	III.	
C . . .	29.66	—	—	29.51
H . . .	0.89	—	—	0.61
N . . .	—	4.11	—	4.30
K . . .	—	—	35.94	36.00

Wasserbestimmung: 0.4291 Grm. der lufttrockenen Substanz gaben bei 205° 0.0866 Grm. H_2O .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_2\text{K}_3\text{NO}_6 + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$
H_2O	20.18	19.95

Das einfach saure Kaliumsalz ($\text{C}_8\text{H}_3\text{K}_2\text{NO}_6$)

krystallisirt aus der wässerigen Lösung in schönen weissen und glänzenden rhombischen Tafeln.

Es ist in kaltem Wasser wenig, leicht aber in heissem löslich, von Alkohol wird es nicht aufgenommen.

Das einfach saure Kalisalz krystallisirt mit drei Molekülen Wasser, von denen es ein Molekül bei längerem Liegen an der Luft, die beiden andern bei 150° verliert.

Die ausgeführten Bestimmungen ergaben folgende Werthe:

- I. 0·3008 Grm. Substanz gaben 0·3665 Grm. CO₂ und 0·0379 Grm. H₂O.
 II. 0·2411 Grm. Substanz gaben 10·8 CC. N bei 20·6° C. und 738·6 Mm.
 III. 0·4147 Grm. Substanz gaben 0·2500 Grm. K₂SO₄.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für C ₈ H ₃ K ₂ NO ₆
	I.	II.	III.	
C. . . .	33·22	—	—	33·42
H . . .	1·22	—	—	1·04
N . . .	—	5·08	—	4·87
K . . .	—	—	27·07	27·22

Wasserbestimmung: 0·4092 Grm. eben lufttrocken gewordener Substanz gaben bei 150° 0·0625 Grm. H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₈ H ₃ K ₂ NO ₆ + 3H ₂ O
H ₂ O. . . .	15·11	15·82

Nach mehrtägigem Liegen an der Luft verloren 0·6624 Grm. Substanz bei 150° noch 0·0742 Grm. H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₈ H ₃ K ₂ NO ₆ + 2H ₂ O
H ₂ O. . . .	11·20	11·11

Das zweifach saure Kaliumsalz (C₈H₄KNO₆)

krystallisirt in gelblichen, harten, schön glänzenden Nadeln und ist in kaltem Wasser wenig, in heissem leicht löslich, in Alkohol unlöslich. Das Salz enthält 1½ Moleküle H₂O, welche bei 160° entweichen.

Die Analysen gaben folgende Resultate:

- I. 0.2956 Grm. Substanz gaben 0.4142 CO_2 und 0.0394 Grm. H_2O .
 II. 0.2113 Grm. Substanz gaben 10.1 CC. N bei 21° C. und 740.7 Mm.
 III. 0.2308 Grm. Substanz gaben 0.0815 Grm. K_2SO_4 .
 IV. 0.2485 Grm. Substanz gaben 0.0860 Grm. K_2SO_4 .

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_4\text{KNO}_6$
	I.	II.	III.	IV.	
C. . . .	38.21	—	—	—	38.53
H . . .	1.48	—	—	—	1.60
N . . .	—	5.29	—	—	5.62
K . . .	—	—	15.81	15.53	15.66

Wasserbestimmung: 0.2740 Grm. der lufttrockenen Substanz gaben bei 160° 0.0255 Grm. H_2O .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_4\text{KNO}_6 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$
H_2O	9.30	9.77

Die drei Kalisalze geben die bluthrothe Eisenreaction der Berberonsäure.

Wenn die Auffassung der Berberonsäure als Tricarboxyridinsäure schon durch diese Reihe der beschriebenen Salze ihre Bestätigung fand, so schliessen die beim Erhitzen der freien Säure und ihrer sauren Salze entstehenden Producte jeden Zweifel in dieser Hinsicht aus.

Zersetzung der Berberonsäure bei 215°.

Trockene Berberonsäure wurde in einer Retorte unter Einleiten von Wasserstoff im Ölbade erhitzt.

Bei 215° tritt, unter Bräunung der Substanz, Zersetzung ein und als nach Verlauf einiger Stunden die Operation unterbrochen ward, zeigte sich der schwarzgraue Rückstand in der Retorte als

verunreinigte, im Übrigen aber unveränderte Berberonsäure, während sich am oberen Theile der Retorte ein Sublimat von feinen weissen Nadeln angesammelt hatte.

Dieses Sublimat wurde unter Anwendung von wenig Thierkohle umkrystallisirt und erwies sich als eine Säure, deren Schmelzpunkt bei 228° lag.

Die Säure gab mit essigsaurem Kupfer einen lichtblaugrünen, im Überschuss von Wasser unlöslichen Niederschlag, mit salpetersaurem Silber eine weisse Fällung, wogegen Eisenvitriol und essigsaures Blei ohne Reaction waren.

Diese Eigenschaften, sowie der Schmelzpunkt wiesen auf ihre Identität mit Nicotinsäure hin.

Ein aus dieser Säure dargestelltes Platindoppelsalz, welches sowohl krystallographisch, als analytisch untersucht wurde, stellte diese Annahme ausser Zweifel.

Platinbestimmung: 0.2043 Grm. Substanz gaben 0.0605 Grm. Pt.

	In 100 Theilen:	
	Gefunden	Berechnet für $2(C_6H_5NO_2 + HCl) + PtCl_4$
Pt.	29.61	29.98

H₂O-bestimmung: 0.2154 Grm. gaben 0.0182 Grm. H₂O.

	In 100 Theilen:	
	Gefunden	Berechnet für $2(C_6H_5NO_2 + HCl) + PtCl_4 + H_2O$
H ₂ O.	5.49	5.18

Die krystallographische Bestimmung dieses Platindoppelsalzes hat Herr Dr. Březina ausgeführt und theilt mir hierüber freundlichst mit:

	Salzs. Pt-Doppelsalz d. Nicotinsäure	Pt verb. aus d. Zersetzungs- producte d. Berberonsäure	
<i>ac</i>	100.001	73° 55	74° 2
<i>ae</i>	100.011	82° 4	81° 53
<i>a\bar{p}</i>	100.111	67° 7	67° 27
<i>pp'</i>	111.111	72° 48	72° 33

Zersetzung der Berberonsäure beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt.

Beim Erhitzen der Berberonsäure in einer indifferenten Gasatmosphäre auf eine über ihrem Schmelzpunkte gelegene Temperatur bilden sich reichliche Mengen eines weissen krystallinischen Sublimats, wobei auch Pyridingeruch wahrgenommen wird.

Die Operation nimmt man am besten in einer kleinen Retorte vor. Die bis auf eine unbedeutende Quantität kohligem Rückstandes sich verflüchtigende Substanz erstarrt im Retortenhals in Form weisser Krusten.

Das Sublimat wird behufs weiterer Reinigung (Entfernung des beigemengten Pyridins) in Wasser gelöst und mit essigsäurem Kupfer versetzt. Beim Erwärmen fällt ein dichter, hellgrüner, krystallinischer Niederschlag heraus, der abfiltrirt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt wurde; die eingedampfte Lösung ward der Krystallisation überlassen.

Die ausgeschiedenen Krystalle wurden umkrystallisirt und mit Thierkohle entfärbt.

Die so erhaltene Säure schmilzt bei 307° und alle ihre Eigenschaften lassen sie als Isonicotinsäure (Skraup's γ -Pyridin-carbonsäure) erkennen.

Die Platinbestimmung des dargestellten Platindoppelsalzes lieferte die Bestätigung. 0.1925 Grm. Substanz gaben 0.0580 Grm. Pt.

In 100 Theilen:		
	Gefunden	Berechnet für $2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{HCl}) + \text{PtCl}_4$
Pt. . . .	30.12	29.98

Wasserbestimmung: 0.2142 Grm. Substanz gaben 0.0114 Grm. H_2O .

In 100 Theilen:		
	Gefunden	Berechnet für $2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{HCl}) + \text{PtCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$
H_2O	5.32	5.18

Blieb schon nach dem Mitgetheilten kein Zweifel mehr, dass diese Säure mit der Isonicotinsäure identisch ist, so wurde

dies noch durch einen von Herrn Dr. Březina ausgeführten krystallographischen Vergleich bewiesen.

Die Messung konnte nur an minder guten Krystallen ausgeführt werden, welche durch Spuren von Kaliumplatinchlorid verunreinigt waren.

Dies ist wohl auch der Grund, dass die Messungen nicht jenen Grad von Uebereinstimmung zeigen, der bei völlig reiner Substanz erzielt worden wäre.

Herr Dr. Březina erhielt folgende Resultate:

		Rohe Messung auf Flächenschimmer:	
		Isonicotinsäure	Pt. verb. des Zersetzungs- productes d. Berberonsäure
<i>cd</i>	001.101	73° 27	73° 33
<i>df</i>	101.101	75° 54	76° 9
<i>cf</i>	001.101	30° 40	33° 4
<i>ce'</i>	011.011	66° 32	64° 40

Da die Abspaltung von nur einer Carboxylgruppe durch Erhitzen der Berberonsäure nicht erzielt worden war, so habe ich versucht, das einfach saure Kalisalz einer analogen Behandlung zu unterziehen.

Das Erhitzen des trockenen Salzes nahm ich wieder in einer Retorte vor, durch welche während der Operation ein Wasserstoffstrom langsam geleitet wurde.

Die Retorte wurde im Ölbade erhitzt und war mit einer mit Schwefelsäure gefüllten Vorlage¹, mit einem Chlorcalciumrohre und einem gewogenen Kaliapparate verbunden.

Die Zersetzung des Salzes begann bei 250° und gab sich durch Bildung eines krystallinischen Sublimates zu erkennen.

Erst bei 285° trat eine continuirliche Gasentwicklung (Kohlensäure) ein, die durch geraume Zeit anhält.

Durch wiederholtes Wägen des Kaliapparates wurde das Ende der Reaction bestimmt und als dieser an Gewicht nicht mehr zunahm, wurde die Operation unterbrochen und durch

¹ Diese Vorlage war bestimmt, das eventuell entweichende Pyridin zurückzuhalten.

Absprengen des Retortenhalses das darin angesammelte Sublimat (a) von dem schwarzgrauen Retorteninhalte getrennt.

Der Rückstand wurde nun in heissem Wasser aufgenommen, von den anhaftenden schwarzen, unlöslichen Flocken durch Filtration getrennt und diese vollkommen neutrale Lösung mit Silbernitrat gefällt.

Der Silberniederschlag ward durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus der vom Schwefelsilber befreiten Lösung krystallisirte eine Substanz, die ich als unveränderte Berberonsäure erkannte.

Sie zeigte alle Reactionen dieser Säure und die Analyse lieferte die Bestätigung hiefür.

0.2840 Grm. Substanz gaben 0.4691 Grm. CO_2 und 0.0634 Grm. H_2O .

In 100 Theilen:

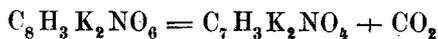
	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_6$
C	45.03	45.49
H	2.46	2.37

Das Sublimat (a) gab nach der Reinigung eine bei 227° bis 228° schmelzende Säure, die unstreitig als Nicotinsäure anzusprechen war, da alle Eigenschaften mit denen dieser Säure übereinstimmten.

Die mit Schwefelsäure gefüllte Vorlage endlich enthielt erhebliche Mengen von Pyridin.

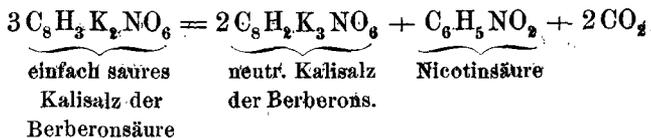
Ich erhielt aus 9.4380 Grm. Salz 1.2160 Grm. Kohlensäure.

Die Gleichung



würde für die angegebene Salzmenge 1.4457 Grm. Kohlensäure verlangen.

Da aber 1.2160 Grm. Kohlensäure gefunden wurden, jedoch keine Pyridindicarbonsäure gebildet war, wohl aber neben unveränderter Berberonsäure, Nicotinsäure und Pyridin entstanden, so scheint die Annahme gerechtfertigt, dass die Zersetzung des Salzes im Sinne der folgenden Gleichung vor sich gegangen ist:



für welche sich die Menge Kohlensäure aus der Salzmenge zu 0.9639 Grm. berechnen würde.

Offenbar verdankt das bei der Operation auftretende Pyridin seine Entstehung der Zersetzung eines Theiles der Nicotinsäure, der zufolge auch die Menge der erhaltenen Kohlensäure, und zwar in dem Masse, als diese Zersetzung vollständiger ist, vergrößert wird.

Weder aus der freien Berberonsäure, noch aus dem einfach sauern Kalisalz¹ war es mir gelungen, durch Erhitzen eine Pyridindicarbonsäure zu erhalten, obgleich sich eine derartige Kohlensäureabspaltung in allen analogen Fällen ohne Schwierigkeit vollzieht.

Ich habe in dieser Richtung vielfache Versuche unternommen, stets aber nur eine Monocarbonsäure erhalten, so dass ich schon alle Hoffnung aufgab, von der Berberonsäure zu einer Dicarbonsäure zu gelangen.

Erst in jüngster Zeit wurde ich durch eine vorläufige Mittheilung von Hoogewerff und van Dorp² über eine neue Methode, durch Kochen der Pyridincarbonensäuren mit Eisessig Kohlensäureabspaltung zu bewirken, veranlasst, von dieser Methode in dem mir vorliegenden Falle Gebrauch zu machen. Bei dieser Gelegenheit bemerke ich ausdrücklich, dass ich mit meinem Versuche in keiner Weise in das Untersuchungsgebiet der Herren Hoogewerff und van Dorp einzugreifen beabsichtige und ich werde nur für den Fall, als diese Forscher ihre Untersuchungen auf die Berberonsäure nicht ausdehnen sollten, die aus dieser bei der von ihnen entdeckten Reaction entstehende Dicarbonsäure einem eingehendern Studium unterwerfen.

Circa 3 Grm. reiner und trockener Berberonsäure wurden versuchsweise mit Eisessig 12 Stunden lang am Rückflusskühler

¹ Auch das Natronsalz wurde der gleichen Behandlung unterzogen, ohne jedoch ein anderes Resultat zu liefern.

² Ber. d. d. chem. Ges. 1881, 974.

gekocht¹; nach dieser Zeit blieb nach dem Verdampfen des Eisessigs ein krystallinischer Rückstand, welcher vornehmlich aus unveränderter Berberonsäure bestand, daneben war noch eine minimale Menge einer andern Substanz wahrzunehmen.

Der Schmelzpunkt dieses Gemenges war etwas höher, als der der Berberonsäure und die Intensität der Eisenreaction entschieden beeinträchtigt. Um einer voraussichtlich langwierigen Trennung der beiden Substanzen zu entgehen, habe ich, da augenscheinlich die Einwirkungstemperatur des Eisessigs in diesem Falle zu niedrig war, das Gemenge bei höherer Temperatur (im zugeschmolzenen Rohre) mit diesem behandelt.

In der That fand bei 140° eine Reaction statt, welche nach drei Stunden vollendet war.

Beim Öffnen der abgekühlten, von Krystallen bedeckten Röhre konnte ein, durch die im Rohre angehäuften freie Kohlensäure hervorgerufener, merklicher Druck constatirt werden.

Der Röhreninhalt wurde in einer Schale am Wasserbade eingedampft. Der aus heissem Wasser umkrystallisirte Rückstand gab keine Eisenreaction, demnach war Berberonsäure nicht mehr vorhanden. Die wiederholt, auch unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirte Substanz stellt ein Aggregat von feinen, weissen, glanzlosen Krystallen dar, die sich unter dem Mikroskope als nadelförmige Prismen erkennen liessen.

Die Verbindung hat einen stark und rein sauern Geschmack und krystallisirt ohne Wasser.

Sie ist in kaltem Wasser wenig, in heissem sehr leicht löslich, von kaltem Alkohol wird sie gar nicht, von heissem äusserst schwierig aufgenommen.

Eine wässrige Lösung der Säure gibt mit Silbernitrat einen weissen, flockigen, ziemlich lichtbeständigen Niederschlag; durch essigsäures Blei entsteht eine weisse, flockige Fällung, welche sich weder im Wasser, noch im Überschusse des Fällungsmittels löst. Essigsäures Kupfer, der siedend heissen Lösung zugesetzt, bewirkt einen hellgrünblauen, flockigen Niederschlag, der in der Kälte sofort wieder verschwindet. Eisenvitriol verändert die Säure nicht.

¹ Ohne merkliche Kohlensäureentwicklung.

Den Schmelzpunkt der Säure habe ich bei 263° gefunden; minder reine Substanz schmilzt schon bei weit niedrigeren Temperaturen.

Die Säure hat, namentlich in feuchtem Zustande, die Eigenschaft, sich beim Liegen an der Luft zu röthen.

Die Zahlen, welche bei der Analyse erhalten wurden, stimmen mit den für eine Dicarbonsäure berechneten vollkommen überein.

0.2104 Grm. Substanz gaben 0.3892 Grm. CO₂ und 0.0619 Grm. H₂O.

0.1426 Grm. Substanz gaben 10.9 CC. N bei 19°5 C. und 750.2 Mm.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₇ H ₅ NO ₄
C	50.42	50.29
H	3.26	2.99
N	8.84	8.48

Eine weitere Bestätigung fand die Formel durch die Analyse eines aus der Säure dargestellten sauren Kalisalzes.

Das Salz wurde in derselben Weise bereitet, wie bei der Berberonsäure angegeben ist. Beim Abdampfen der Lösung verblieb ein bräunlicher, syrupöser Rückstand, ähnlich, wie beim neutralen Kalisalze der Berberonsäure. Hier, wie dort, fielen auf Zusatz von Alkohol sternförmig gruppirte, feine, weisse Nadeln heraus, die abgesaugt und aus 50%igem Alkohol umkrystallisirt wurden.

Das saure Kalisalz der Dicarbonsäure ist schon in kaltem Wasser, ausserordentlich leicht in heissem Wasser löslich, in absolutem Alkohol fast unlöslich.

Es krystallisirt in zu Krusten verwachsenen, glanzlosen Nadeln und enthält ein Molekül Wasser, das bei 140° leicht und vollständig entweicht.

Das saure Kalisalz hat mit der Säure die Eigenschaft gemein, sich beim Liegen an der Luft zu röthen.

Kalibestimmung: 0.1940 Grm. Substanz gaben 0.0808 Grm. K₂SO₄.

In 100 Theilen:

	<u>Gefunden</u>	<u>Berechnet für $C_7H_4KNO_4$</u>
K. . . .	18·65	18·57

Wasserbestimmung: 0·2145 Grm. der Substanz gaben bei 140° 0·0262 Grm. H_2O .

In 100 Theilen:

	<u>Gefunden</u>	<u>Berechnet für $C_7H_4KNO_4 + H_2O$</u>
H_2O	9·55	8·06

Diese aus der Berberonsäure erhaltene Dicarbonsäure ist wohl die sechste, also letzte der möglichen Pyridindicarbonsäuren, vorausgesetzt, dass die von Böttinger vor Kurzem beschriebene sich nicht als identisch mit einer der schon bekannten erweist.

Es scheint mir nicht ungeeignet, einen kurzen tabellarischen Vergleich der Pyridindicarbonsäuren in ihren Löslichkeitsverhältnissen und Hauptreactionen an dieser Stelle einzuschalten: (Siehe Seite 430 und 431.)

Wie ich eingangs gezeigt habe, kann durch verschiedenartiges Erhitzen der Berberonsäure sowohl Nicotinsäure, als auch Isonicotinsäure entstehen.

Möglicherweise konnte durch die Einwirkung höherer Temperaturen auf

das zweifach saure Kalisalz der Berberonsäure

die dritte Pyridinmonocarbonsäure, die Picolinsäure, erhalten werden. Bei einem Versuche, den ich, hierauf abzielend, anstellte, habe ich das trockene Salz bei 275° erhitzt, bei welcher Temperatur wirklich eine lebhaft Kohlensäureentwicklung stattfand.

Nach Beendigung der Zersetzung wurde die aus dem grauschwarzen Rückstand mit heissem Wasser erhaltene Lösung mit Kupferacetat versetzt.

Das gebildete Kupfersalz wurde durch Schwefelwasserstoff zersetzt, vom Schwefelkupfer abfiltrirt und die Lösung der Krystallisation überlassen.

Die ausgeschiedene Säure gab keine Eisenreaction und krystallisirt ohne Wasser.

Nach entsprechender Reinigung erwies sie sich als die bei 307° schmelzende Isonicotinsäure (γ -Pyridincarbonsäure).

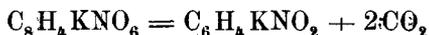
Die Analyse lieferte die Bestätigung.

0·2153 Grm. Substanz gaben 0·4588 Grm. CO₂ und 0·0849 Grm. H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₆ H ₅ NO ₂
C	58·11	58·53
H	4·36	4·06

Die Zersetzung war im Sinne der Gleichung



erfolgt, doch war die erhoffte Picolinsäure nicht erhalten worden.

Fasst man die Ergebnisse meiner Untersuchungen zusammen, so gelangt man zu folgenden Resultaten:

1. Die Berberonsäure ist unbestreitbar eine Pyridintri-carbonsäure und gibt demgemäss drei Reihen von Salzen.

2. Durch Erhitzen der Berberonsäure auf 215° oder durch Erhitzen ihres einfach sauren Kalisalzes auf 285° entsteht neben kleineren Mengen von Pyridin Nicotinsäure.

3. Durch Erhitzen der Berberonsäure über ihren Schmelzpunkt oder durch Erhitzen ihres zweifach sauren Salzes auf 275° wird Isonicotinsäure (γ -Pyridincarbonsäure) gebildet.

4. Durch Einwirkung von Eisessig bei 140° entsteht unter Abspaltung eines Kohlensäuremoleküls eine Pyridindicarbonsäure.

Eine eventuelle eingehendere Untersuchung der aus Berberonsäure entstehenden Dicarbonsäure und ihrer Zersetzungsproducte soll erst in späterer Zeit — nach Beendigung der einschlägigen Arbeiten von Hoogenwerff und van Dorp in Angriff genommen werden.

	Lutidinsäure	Chinolin- säure	Böttlinger's Säure	Isocinchoneron- säure	Cinchononsäure	Dicarbonensäure aus der Berberonsäure
Schmelzpunkt	220°	222—225°	234—235·5°	236°	249—251° (253°)	263°
Wasser	in kaltem schwer, in heissem leicht löslich	in kaltem löst sie sich schwer, beim Erwär- men reich- licher	in kaltem und heis- sem Wasser fast un- löslich	selbst in heissem Wasser sehr schwer löslich	in kaltem unlöslich, in heissem löst sie sich spurenweise	in kaltem weniger, in heissem sehr leicht löslich.
Silber- nitrat	fällt gelati- nös weiss	flockiger, gallertartiger Niederschlag	wird flockig, amorph gefällt	pulverig weisser Niederschlag	wird weiss, deutlich krystallinisch gefällt	flockiger, weisser Niederschlag.
Bleiacetat	weisser, weder im Wasser, noch im Über- schuss des Fällungsmit- tels löslicher Niederschlag		weisse krystallini- sche Fällung, unlös- lich in siedendem Bleisigg	weisser krystallini- scher Niederschlag, der in Wasser theil- weise, im Über- schuss des Fällungs- mittels leicht lös- lich ist	ein weisser, flocki- ger, in Wasser fast unlöslicher Nieder- schlag, der sich aber im Überschuss des Fällungsmittels lösliche Fällung.	Eine weisse, flockige, weder in Wasser, noch im Überschuss des Fällungsmittels lösliche Fällung.

V e r t e i l e n

<p>V e r h a l t e n e e e e e</p>	<p>Kupfer- acetat</p>	<p>lichblauer, undeutlich krystallini- scher Nieder- schlag</p>	<p>lichtblaue, schwer lös- liche Flocken</p>	<p>bewirkt auch beim Kochen keine Fäl- lung, die concen- trirte Lösung des mit Kupferacetat versetzten Ammo- niaksalzes scheidet einen blauen kry- stallinischen Nieder- schlag ab</p>	<p>erzeugt bei anhal- tendem Kochen einen lichtblauvio- letten Niederschlag von krystallinischem Aussehen</p>	<p>schon in der Kälte eine Fällung, die jedoch in einem kleinen Überschuss des Fällungsmittels löslich ist; beim Erwärmen ein grüner Niederschlag, der beim langsamen Erkalten krystalli- nisch wird</p>	<p>in der siedend- heissen Lösung ent- steht ein lichtblau- grüner flockiger Niederschlag, der sich in der Kälte sofort wieder löst.</p>
<p>Eisen- sulfat</p>	<p>bluthrothe Färbung, nach einigem Stehen braun- rother Nieder- schlag</p>	<p>röthlich- gelbe Farbe</p>	<p>gelblichrothe Reaction</p>	<p>bräunlichgelbe Färbung</p>	<p>keine Eisenreaction</p>	<p>keine Färbung.</p>	
<p>Krystall- wasser</p>	<p>Krystalle mit 1 Molekül Wasser</p>	<p>kein Krystall- wasser</p>	<p>krystallisirt mit 2 Molekülen Wasser</p>	<p>1, unter Umständen 1½ Moleküle Wasser</p>	<p>krystallisirt ohne Wasser</p>	<p>kein Krystallwasser.</p>	