rinformeln (s. oben) ergeben, dürfte es wohl kaum einem Zweifel unterliegen, dass die von Perrins und von Hlasiwetz aufgestellte Formel $C^{20}H^{17}NO^4$ als die richtige zu betrachten ist, umsomehr als auch die von dem Nitrate, Sulfate, Hydrochlorate, Gold- und Platindoppelsalze des Berberins zur weiteren Bestätigung obiger Formel ausgeführten Analysen damit in vollem Einklang stehen.

III. Ueber das Verhalten des Berberins gegen Kaliumpermanganat.

Von Ernst Schmidt und Carl Schilbach.

Die Untersuchung der Oxydationsproducte, welche das Berberin bei der Behandlung mit concentrirter Salpetersäure liefert, ist in umfassender Weise bereits von Weidel¹ und von Fürth² ausgeführt worden. Beide Forscher constatirten, dass das Berberin unter diesen Bedingungen eine dreibasische, stickstoffhaltige Säure, die Berberonsäure: $C^5H^3N(CO.OH)^3$, liefert, die sich durch ihr Verhalten als eine Pyridintricarbonsäure charakterisirt. Es musste daher auffallen, als bei dem Studium der Veränderungen, welche das Berberin unter dem oxydirenden Einflusse des Kaliumpermanganats erleidet, eine Untersuchung, die J. Court³ auf Veranlassung des Einen von uns ausführte, im Wesentlichen nur eine stickstofffreie Säure resultirte. Es gelang damals eine Säure von der Formel $C^{10}H^{10}O^6 + 2H^2O$ in reichlichen Mengen zu isoliren (etwa 30 Proc. vom angewendeten Berberin), welche in ihrem Verhalten manche Aehnlichkeit mit der Hemipinsäure zeigte. Zur näheren Charakterisirung dieser Verbindung, und vor Allem zur Identificirung derselben mit einer der bisher bekannten Hemipinsäuren, haben wir die Oxydation des Berberins, in Anschluss an die Court'schen Versuche, wiederholt.

Die Oxydation des Berberins durch Kaliumpermanganat geschah in alkalischer Lösung, und zwar im Wesentlichen in derselben Weise, wie dieselbe bereits von Court, auf Veranlassung des Einen von uns, zur Ausführung gelangte. Zu einer verdünnten, heissen Lösung von 20 g Berberin (*Berberinum purissimum* des Handels),

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 11, 488 u. 12, 410.

2) Monatsh. f. Chem. 2, 416.

3) Inaugural-Dissert. Freiburg 1883.

welche sich in einer geräumigen Schale auf dem Wasserbade befand, wurde eine Auflösung von 6 g Kalihydrat in 200 g Wasser unter Umrühren zugesetzt und hierauf soviel von einer heiss gesättigten Kaliumpermanganatlösung zugefügt, bis die Mischung eine deutlich rothe Färbung angenommen hatte. Bei diesem ersten Zusatze der Kaliumpermanganatlösung trat ein schwaches Aufschäumen der Flüssigkeit ein, eine Erscheinung, welche bei den späteren Permanganatzusätzen nicht mehr beobachtet wurde. Als nach einiger Zeit die erste Rothfärbung der zu oxydirenden Lösung wieder verschwand, wurde der Zusatz von Kaliumpermanganat wiederholt, der Eintritt der Entfärbung abermals abgewartet und schliesslich neue Mengen des Oxydationsmittels zugefügt. Die Oxydation des Berberins wurde als beendet betrachtet, als nach Verbrauch von circa 125 g Kaliumpermanganat sich die Rothfärbung der Mischung über eine Stunde lang beständig zeigte. In diesem Stadium wurden zur Entfernung des geringen Permanganatüberschusses der Mischung einige Tropfen Alkohol zugesetzt, wodurch sich das gebildete Mangansuperoxydhydrat leicht und vollständig aus einer nahezu farblosen Flüssigkeit abschied.

Bei einer vorläufigen Prüfung der durch wiederholtes Auskochen und Auswaschen des abgeschiedenen Mangansuperoxydhydrats gewonnenen Lösungen konnte Oxalsäure nur in sehr geringer Menge nachgewiesen werden. Dagegen fand bei der Uebersättigung der Lösung mit Schwefelsäure eine starke Kohlensäureentwicklung statt; gleichzeitig trat ein intensiver Geruch nach Salpetersäure auf.

Zur Isolirung der gebildeten Oxydationsproducte wurden die gesammten Filtrate genau mit Schwefelsäure neutralisirt und alsdann zur Trockne verdampft. Zu dieser, nach dem Zerreiben, in einer Schüttelflasche mit Aether übergossenen Salzmasse, wurde sodann mässig verdünnte Schwefelsäure im Ueberschuss zugesetzt, und die Mischung unter häufiger Erneuerung des Aethers anhaltend geschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers verblieb ein bräunlich gefärbtes Liquidum, welches bei der Aufbewahrung über Schwefelsäure alsbald Krystalle (A) in beträchtlicher Menge ausschied. Letztere wurden gesammelt und aus Wasser umkrystallirt, die Mutterlaugen dagegen von Neuem der Krystallisation überlassen. Diese Operationen haben wir so lange wiederholt, als noch Krystalle zu erhalten waren.

Wurden zu der letzten, braun gefärbten, syrupartigen Mutterlauge jener Krystalle (A) einige Tropfen kalten Wassers zugefügt,

so trat eine Trübung des Liquidums ein, die jedoch beim Erwärmen auf dem Wasserbade wieder verschwand. Ein erneuter geringer Wasserzusatz rief in der erkalteten Flüssigkeit die gleiche Erscheinung hervor, wogegen bei einem grösseren Wasserzusatz die Abscheidung einer geringen Menge eines grau-weissen, anscheinend amorphen Pulvers erfolgte. Zur weiteren Reinigung des letzteren Körpers, welcher in seinem Verhalten keine Aehnlichkeit mit der zuvor in Krystallen isolirten Verbindung (A) zeigte, wurde derselbe in heissem Wasser gelöst, die erhaltene Lösung mit Bleiacetat ausgefällt, der gut ausgewaschene Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zerlegt und die von Schwefelblei und von Schwefelwasserstoff befreite Lösung schliesslich auf ein kleines Volum eingedampft. Nach längerem Stehen dieses Liquidums schieden sich kleine, warzenförmige, stickstoffhaltige Krystalle aus, welche bei $218 - 220^{\circ} \text{C.}$ schmolzen (B).

Bei wiederholter Verarbeitung der aus dem Oxydationsproducte nach obigen Angaben gewonnenen Aetherextracte auf die Verbindungen A und B, übten die beigemengten Verunreinigungen einen sehr störenden Einfluss auf das Krystallisationsvermögen der gebildeten Producte aus. Zur Aufarbeitung der letzten Mutterlaugen, sowie auch zur Isolirung der in den Aetherextracten anderer Oxydationen überhaupt vorhandenen Producte, erwies sich daher die zur Reinigung der stickstoffhaltigen Verbindung B benutzte Methode als zweckentsprechend. In Folge dessen lösten wir bei den weiteren Versuchen das durch Ausschütteln und Abdestilliren gewonnene Aetherextract direct in Wasser auf, fällten die in dieser Lösung enthaltenen Säuren mit Bleiacetat im geringen Ueberschusse aus und zerlegten schliesslich den gut ausgewaschenen Niederschlag durch Schwefelwasserstoff. Die von Schwefelblei und von Schwefelwasserstoff befreite Flüssigkeit wurde alsdann eingedampft und über Schwefelsäure der Krystallisation überlassen.

Um jedoch Verluste, namentlich der Verbindung A, möglichst zu verhüten, wurde auch das Filtrat jenes Bleiniederschlags derartig verarbeitet, dass dasselbe zunächst durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit, dann zur Beseitigung der beigemengten Essigsäure wiederholt eingedampft und schliesslich aus der mässig verdünnten Lösung des Verdampfungsrückstandes die vorhandenen Säuren durch abermalige Fällung mit Bleiacetat abgeschieden wurden.

Die nach dem letzteren Verfahren gewonnenen Krystalle (A) sind von grösserer Reinheit, als die durch directe Krystallisation des Aetherextractes erhaltenen. In Folge dessen besitzen sie, nach dem Trocknen bei 100°C. , einen constanten Schmelzpunkt: $160\text{--}162^{\circ}\text{C.}$, wogegen die durch einfaches Umkrystallisiren gewonnenen Krystalle nicht unbeträchtliche Schwankungen im Schmelzpunkte zeigen.

Um zu constatiren, ob ausser den bisher isolirten Verbindungen A und B noch andere Körper bei der Oxydation des Berberins durch Kaliumpermanganat gebildet werden, haben wir zunächst das durch Auskochen mit Wasser völlig erschöpfte Mangansuperoxydhydrat einer weiteren Untersuchung unterworfen. Zu diesem Zweck wurde dasselbe getrocknet, zerrieben und mit Alkohol am Rückflusskühler heiss ausgezogen. Die auf diese Weise gewonnenen Auszüge hinterliessen jedoch nach dem Verdunsten nur eine geringe Menge einer braunen, krümlichen, in Chloroform löslichen Masse, aus der wir vorläufig kein gut charakterisirtes chemisches Individuum isoliren konnten.

Die mit Aether extrahirten, zuvor mit Schwefelsäure angesäuerten Salzmassen besitzen, wie bereits erwähnt, einen starken Geruch nach Salpetersäure. Auch durch die übliche Reaction mit Schwefelsäure und Eisenvitriol konnte die Gegenwart dieser Säure dargethan werden. Ein beträchtlicher Theil des in dem Berberin enthaltenen Stickstoffs war somit durch die Einwirkung des Kaliumpermanganats in alkalischer Lösung in Salpetersäure übergeführt worden. Ein anderer Theil des Stickstoffs fand sich, wie ebenfalls bereits erörtert wurde, in Gestalt des stickstoffhaltigen Oxydationsproductes B wieder. Ein weiterer Theil des Stickstoffs war in Form von Ammoniumsalz in jener Salzmasse enthalten, wenigstens entwickelte sich Ammoniak, als dieselbe nach Zusatz von Kalilauge der Destillation unterworfen wurde, wie sowohl aus der Form, als auch aus der Zusammensetzung des daraus dargestellten Platindoppelsalzes hervorging. Gleichzeitig machte sich bei dieser Destillation mit Kalilauge auch ein schwach chinolinartiger Geruch bemerkbar, ohne dass es jedoch gelang, Chinolin als solches zu isoliren oder nachzuweisen. Vielleicht ist auf die Gegenwart dieser Base auch die Rothfärbung der Salzsäure zurückzuführen, welche die bei jener Destillation mit Kalilauge entweichenden alkalischen Dämpfe beim Passiren derselben verursachen und welche in noch intensiverer Weise bei den Stickstoffbestimmungen der Berberinsalze nach Will-Varrentrapp auftritt. Bei der Oxydation selbst konnte ein Geruch

nach Ammoniak oder nach dessen Abkömmlingen nicht wahrgenommen werden. Es ist daher nicht unwahrscheinlich, dass das bei der Destillation mit Kalilauge entwickelte Ammoniak etc. nur die Spaltungsproducte einer anderen stickstoffhaltigen Verbindung sind, welche in geringer Menge in der mit Aether ausgeschüttelten Salzmasse enthalten ist. Durch Chloroform konnte jener Salzmasse, nach Zusatz von Kalilauge, nur eine geringe Menge eines Körpers entzogen werden, welcher mit Phosphomolybdänsäure eine Alkaloidreaction lieferte.

Sieht man ab von dem Kohlensäureanhydrid, der Oxalsäure, der Salpetersäure und dem Ammoniak (?), welche als Oxydationsproducte des Berberins in alkalischer Lösung durch Kaliumpermanganat gebildet werden, so wurden bisher nur zwei Verbindungen (A und B) isolirt, welche beide den Charakter von Säuren tragen.

Oxydationsproduct A. (Hemipinsäure.)

Von den Oxydationsproducten, welche bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung auf Berberin gebildet werden, ist die Verbindung A der Menge nach das wesentlichste. Wie bereits erwähnt, gelang es, davon etwa 30 Proc. vom angewendeten Berberin zu isoliren. Die neue Verbindung bildete, aus ihrem Bleisalz abgeschieden, farblose, nadel- oder tafelförmige Krystalle von saurer Reaction, welche sich in Wasser, Alkohol und Aether, besonders beim Erwärmen, leicht auflösten. Die Verbindung enthält Krystallwasser, welches dieselbe zum Theil schon beim Liegen an der Luft, vollständig bei 100° verliert. Die bei 100° getrocknete Verbindung schmilzt bei 160—161° C. zu einem farblosen Liquidum. Die Analysen lieferten folgende Zahlen:

1)	0,5078 g	Substanz verloren bei 100° C.	0,0686 g	an Gewicht.
2)	0,5629 g	„ „ „ „	0,0764 g	„ „
3)	0,5206 g	„ „ „ „	0,0704 g	„ „
4)	0,5485 g	„ „ „ „	0,0747 g	„ „
5)	0,5533 g	„ „ „ „	0,0752 g	„ „
6)	0,6897 g	„ „ „ „	0,0901 g	„ „
7)	0,8171 g	„ „ „ „	0,1053 g	„ „
8)	1,1537 g	„ „ „ „	0,1399 g	„ „
9)	0,8824 g	„ „ „ „	0,01256 g	„ „

In Procenten:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
H ² O	13,51	13,59	13,52	13,68	13,59	13,06	12,88	12,12	14,2.

Die zur Wasserbestimmung 9 verwendeten Krystalle hatten sich aus sehr concentrirter Lösung ausgeschieden.

Die Analysen der bei 100° C. getrockneten Substanz lieferten folgende Daten:

- 1) 0,2548 g Substanz ergaben 0,4943 g CO² und 0,0975 g H²O.
- 2) 0,1478 g " " 0,2852 g " " 0,0606 g "
- 3) 0,1186 g " " 0,2284 g " " 0,0479 g "
- 4) 0,302 g " " 0,5869 g " " 0,1238 g "

In Procenten:

	1.	2.	3.	4.
C	52,91	52,62	52,52	53,0
H	4,25	4,55	4,48	4,55.

Obige Werthe würden am besten auf die Formel C¹⁰H¹⁰O⁶ + 2 H²O stimmen, welche verlangt:

H ² O	13,74
C	53,09
H	4,42

Die Formel C¹⁰H¹⁰O⁶ + 2 H²O kommt der durch Oxydation des Narcotins gebildeten Hemipinsäure zu, mit welcher die aus dem Berberin durch Oxydation gewonnene Säure bei einer vorläufigen Prüfung auch in der Mehrzahl ihrer Reactionen übereinstimmt. So wurde z. B. die wässerige, sauer reagirende Lösung der aus Berberin gewonnenen Verbindung durch Bleiacetatlösung, durch Baryt- und Kalkwasser, sowie durch neutrales Eisenchlorid sofort gefällt, wogegen Silbernitratlösung erst dann einen Niederschlag hervorrief, wenn die Lösung erwärmt oder mit Ammoniak neutralisirt worden war. Durch Erhitzen mit überschüssigem Kalihydrat und wenig Wasser resultirte eine Säure, die die Reactionen der Protocatechusäure zeigte. Obschon in dem vorstehenden Verhalten die aus Berberin und aus Narcotin gewonnenen Säuren übereinstimmen, wagten wir doch nicht, ohne Weiteres beide Verbindungen zu identificiren, da der Schmelzpunkt der Berberin-Hemipinsäure mit den Angaben, welche über den Schmelzpunkt der Narcotin-Hemipinsäure in der Literatur vorliegen, nicht im Einklang steht. Der Schmelzpunkt letzterer Verbindung soll

nach Wöhler ¹	bei 180 ° C.,
„ Beckett und Wright ²	„ 182 ° C.,
„ Wegscheider ³	„ 175 ° C. und 179 ° C.

liegen. Auch die für den Gehalt an Krystallwasser gefundenen Werthe stimmen nicht ganz mit den Angaben überein, welche über die Narcotin-Hemipinsäure vorliegen, obschon nach Matthiessen und Forster⁴ letztere Säure mit 0,5 bis 2,5 Mol. Krystallwasser krystallisiren kann. In Erwägung dieser Verschiedenheiten und in Berücksichtigung des Umstandes, dass bei der Oxydation von Pflanzenbasen zu jener Zeit nur bei dem Narcotin die Bildung beträchtlicher Mengen von Hemipinsäure beobachtet war, haben wir es für angezeigt gehalten, die Berberin-Hemipinsäure mit der Narcotin-Hemipinsäure zu vergleichen, um hierdurch einen sicheren Anhalt für deren Identität, bezüglich deren Verschiedenheit zu gewinnen. Der Eine von uns (Schilbach) hat daher beträchtliche Mengen von Hemipinsäure nach den Angaben von Wöhler⁴ und von Wegscheider⁵ aus Narcotin dargestellt und diese Säure mit der aus Berberin gewonnenen Verbindung verglichen.

Darstellung der Hemipinsäure aus Narcotin.

(C. Schilbach.)

Von den verschiedenen Verfahren, welche sich in der Literatur vorfinden, um aus Narcotin Hemipinsäure zu gewinnen, schien die von Wegscheider nach Beobachtungen von Matthiessen und Forster⁶ ausgearbeitete Methode am zweckmässigsten zu sein. Nach diesem Verfahren wird Opiansäure durch Erhitzen mit sehr concentrirter Kalilauge und Eingiessen des Reactionsproductes in verdünnte Schwefelsäure in Hemipinsäure übergeführt:

Opiansäure. Hemipinsäure. Meconin.

Die zu dieser Bereitungsweise erforderliche Opiansäure wurde nach der Vorschrift von Wöhler dargestellt, indem in die siedende

1) Annal. d. Chem. 50, 17.

2) Jahresber. d. Chem. 1876, 806.

3) Monatsh. f. Ch. 3, 348.

4) Annal. d. Chem. 50, 19.

5) Monatsh. f. Chem. 4.

6) Annal. d. Chem. 86, 190.

Lösung von 20 g Narcotin in einem Gemisch von 300 g Wasser und 17 ccm Schwefelsäure 30 g bestes Braunsteinpulver eingetragen wurde. Nach Beendigung der Kohlensäureentwicklung wurde die heisse Lösung filtrirt und zum Erkalten bei Seite gestellt. Die durch directes Auskrystallisirenlassen und durch Eindampfen der Mutterlaugen gewonnenen Krystalle von Opiansäure wurden durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, unter Zusatz von etwas Thierkohle gereinigt. Die auf diese Weise gewonnene, blendend weisse Nadeln bildende Opiansäure schmolz, nach dem Trocknen bei 100 ° C., bei 140 ° C., 143 ° C. und 145 ° C. Nach Matthiessen und Forster¹ liegt der Schmelzpunkt der Opiansäure bei 140 ° C., nach Liebermann und Chojnacki² bei 145 ° C., nach Jörgensen³ bei 144,5 ° C., nach Prinz⁴ und nach Wegscheider⁵ bei 150 ° C.

Zur Ueberführung von Opiansäure in Hemipinsäure giebt Wegscheider⁶ folgende Vorschrift: „In eine kochend heisse Lösung von 10 g Aetzkali — bereitet durch Zusatz einer dem Aetzkali gleichen Menge Wassers — trage man 2 g gut getrocknete Opiansäure ein und erhitze so lange, bis Gallertbildung eingetreten ist.“ Bei hinreichend gewesener Einwirkung des Kalihydrates auf die Opiansäure giebt eine mit Schwefelsäure angesäuerte und mit Aether ausgeschüttelte Probe dieser Schmelze an letzteren Hemipinsäure ab, und der in Wasser aufgenommene Aetherrückstand zeigt die für diese Säure charakteristischen Fällungen mit Eisenchlorid-, Bleiacetat- und Silbernitratlösung. Beobachtet man diese Reactionen nicht, so muss die Kalischmelze noch etwas weiter, jedoch nicht bis zur auftretenden Bräunung erhitzt werden.

„Erwies sich die Operation als gelungen, so giesse man die Schmelze vorsichtig in soviel verdünnte Schwefelsäure, dass eine stark saure Lösung hervorgeht.“

Obiges Verfahren lieferte bei verschiedenen Versuchen recht gute Resultate. Das aus der erkalteten sauren Lösung ausgeschiedene Meconin schmolz, in Uebereinstimmung mit den Angaben Wegscheiders, bei 101—102 ° C. Die in der Literatur häufig ver-

1) Ann. d. Ch. u. Ph. 86. 190.

2) Ann. d. Ch. u. Ph. 162. 332.

3) Journ. f. pract. Ch. N. F. 2. 446.

4) Annal. d. Ch. u. Ph. 24. 356.

5) Monatsh. f. Ch. 3. 348.

6) Monatsh. f. Ch. 4. 270.

breitete Angabe, dass das Meconin bei 110° C. schmilzt, ist somit eine irrthümliche. Das für die Bestimmung des Schmelzpunktes und zur Constatirung der Reinheit zur Elementaranalyse verwendete Meconin war über Schwefelsäure getrocknet worden. Es lieferten:

$$0,206 \text{ g} = 0,4645 \text{ CO}^2 = 61,51 \text{ Proc. C}$$

$$0,0959 \text{ H}^2\text{O} = 5,16 \text{ „ H}$$

	berechnet:	gefunden:
	für $\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{O}^4$	
C	61,85	61,51
H	5,15	6,16.

Zur Isolirung der in der von dem Meconin getrennten sauren Flüssigkeit enthaltenen Hemipinsäure wurde dieselbe neutralisirt, zur Trockne verdampft und der hierbei verbleibende Rückstand, nach dem Durchfeuchten mit Schwefelsäure, wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Beim Auflösen des Aetherextractes in wenig Wasser schieden sich die letzten Reste des Meconins ab, wogegen die Hemipinsäure erst beim Verdunsten der filtrirten Lösung in Krystallen resultirte. Die auf diese Weise gewonnene Hemipinsäure wurde entweder durch Umkrystallisiren aus Wasser oder durch Ueberführung in das Bleisalz (vgl. oben) gereinigt.

Die in der angegebenen Weise gewonnene Narcotin-Hemipinsäure bildete farblose Krystalle, welche sich weder in dem Aeusseren, noch in den Reactionen, noch in der Zusammensetzung von der aus Berberin erhaltenen Hemipinsäure unterschieden. Der Schmelzpunkt derselben lag, nach dem Trocknen bei 100° C., ebenfalls bei 160 bis 161° C. Auch der Wassergehalt wurde übereinstimmend mit der Berberin-Hemipinsäure gefunden, indem die aus verdünnter Lösung ausgeschiedenen Krystalle 13,34 Proc., entsprechend 2 Mol. H^2O , an Gewicht verloren, wogegen bei den aus concentrirter Lösung gewonnenen Krystallen nur einen Gewichtsverlust von 1,12 Proc. bei 100° C. erlitten:

1) 0,7877 g verloren bei 100° C. 0,1051 g an Gewicht,

2) 0,4738 g „ „ „ 0,003 g „ „

In Procenten:

	1.	2.	berechnet für $2\text{H}^2\text{O}$
H^2O	13,34	1,12	13,74

Die Analyse der bei 100° getrockneten Hemipinsäure ergab folgende Zahlen:

- 1) 0,2061 g Substanz lieferten 0,3981 g CO^2 und 0,0834 g H^2O ,
 1) 0,2332 g " " 0,4539 g " " 0,0974 g "

In Procenten:

	Berechnet für $\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{O}^6$	1.	Gefunden 2.
C	53,09	52,67	53,08
H	4,42	4,49	4,64.

Bezüglich der Krystallform der beiden Hemipinsäuren hatte Herr Professor Dr. O. Lüdecke in Halle a/S. die Güte uns Folgendes mitzuthellen:

„Die Krystalle der Hemipinsäure sind nach v. Lang, Chem. Soc. (2) 6. 357, in beiden Formen $2\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{O}^6 + \text{H}^2\text{O}$ und $\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{O}^6 + \text{H}^2\text{O}$ monoklin. Die vorliegenden Krystalle, welche auf drei verschiedene Arten dargestellt sind, scheinen dies zu bestätigen, doch liessen sich Winkel nur an einer Varietät messen (Opiansäure). Alle drei Varietäten bilden säulenförmige Krystalle der Combination ∞P , $\infty\text{P}\infty$ des monoklinen Systems; am Ende sind sie zum Theil von gerundeten Flächen begrenzt, zum Theil verbrochen. Die Maxima Auslöschungen wurden bei allen dreien auf ∞P gegen die Kante der letzteren gleich ca. 20° gefunden; die auf $\infty\text{P}\infty$ bei den aus Berberin dargestellten zu 28° . (Eine Vergleichung dieser Werthe mit denen an den von v. Lang gemessenen Krystallen war unmöglich, da derselbe die optischen Verhältnisse nicht berücksichtigt; hingegen stimmt der an der aus Opiansäure dargestellten Hemipinsäure mit den von v. Lang gemessenen hinreichend überein.) Es ist demnach wahrscheinlich, dass alle drei Varietäten identisch sind.“

Zur weiteren Identificirung von Narcotin- und Berberin-Hemipinsäure wurden noch in den Bereich der Untersuchung gezogen: die sauren Kaliumsalze, die Silbersalze, die Anhydride und die Aethyläther beider Verbindungen.

Saures hemipinsaures Kalium: $\text{C}^{10}\text{H}^9\text{KO}^6 + 2,5\text{H}^2\text{O}$.

Zur Darstellung dieses bereits von Wegscheider¹ untersuchten Salzes wurden beliebige Mengen der beiden Säuren in Wasser gelöst, die Lösungen je in zwei gleiche Theile getheilt, der eine Theil mit Kalilauge neutralisirt und hierauf mit dem anderen gemischt. Beim freiwilligen Verdunsten resultirten in beiden Fällen wasserhelle, sechs-

1) Monatsh. f. Chem. 3. 356.

seitige, luftbeständige Tafeln mit saurer Reaction. In der Zusammensetzung und in der Krystallform beider Salze herrschte vollkommene Uebereinstimmung.

Es verloren bei 100° vom sauren hemipinsauren Kalium aus
Berberin

I. 0,3401 g 0,0497 g H^2O = 14,61 Proc.,

II. 0,2799 „ 0,0408 „ H^2O = 14,57 „ ;

Opiansäure

III. 0,378 g 0,0552 g H^2O = 14,60 Proc.

Nach dem Trocknen bei 100° C. lieferten:

I. 0,2391 g 0,0797 K^2SO^4 = 0,0357 K = 14,91 Proc.,

III. 0,3232 g 0,107 K^2SO^4 = 0,04795 K = 14,83 „ ;

Berberin. Opiansäure.

berechnet:		gefunden:	
für $C^{10}H^9O^6K + 2,5H^2O$	I.	II.	III.
H^2O	14,56	14,57	14,603;
	14,61		
berechnet:		gefunden:	
für $C^{10}H^9O^6K$	I.	II.	
K	14,77	14,91	14,83.

Als Resultat der krystallographischen Untersuchung des sauren hemipinsauren Kaliums hatte Herr Prof. Lüdiche in Halle die Güte uns Folgendes mitzutheilen: „Die Krystalle des sauren hemipinsauren Kaliums sind rhombisch; es sind Combinationen von $\infty \bar{P}\infty$ mit ∞P und mPn ; die Fläche $\infty P\infty$ ist gestreift parallel der Säulenkante, parallel derselben liegt das Maximum der Auslöschung; die vier ebenen Winkel, welche die Combinationskante von mPn mit $\infty \bar{P}\infty$ in der letzteren Ebene bilden, betragen 128° (mikroskopische Messung an den aus Opiansäure erhaltenen Krystallen); die gleichen Combinationen und Winkel wurden an den aus Berberin dargestellten Krystallen des sauren hemipinsauren Kaliums gefunden; es sind demnach beide identisch.“

Hemipinsaures Silber $C^{10}H^8Ag^2O^6$

Das hemipinsaure Silber kann leicht auf folgende Weise dargestellt werden: Die kalt gesättigte, wässrige Lösung der Hemipiansäure werde mit Ammoniak neutralisirt und alsdann mit Silbernitratlösung im geringen Ueberschusse versetzt. Der hierdurch entstandene weisse Niederschlag ist sofort zu sammeln, bei Lichtabschluss mit kleinen Mengen kalten Wassers auszuwaschen, zwischen Fliesspapier

zu pressen und bei mässiger Wärme zu trocknen. Die beiden Hemipinsäuren zeigten bei der Bildung ihres Silbersalzes ein vollständig gleiches Verhalten.

Beide Silbersalze sind in kaltem Wasser schwer löslich; von salpetersäurehaltigem oder von ammoniakhaltigem Wasser werden sie dagegen leicht gelöst. Krystallwasser ist in beiden Salzen nicht enthalten. Bei 100° C. verlor hemipinsaures Silber aus:

Berberin:		Opiansäure:	
0,30785 g	0,0003 g H ² O	0,4523 g	0,0005 g H ² O
1) 0,1528 g gaben	0,1502 g CO ²	3) 0,4026 g gaben	0,4061 g CO ²
	0,0284 g H ² O		0,0703 g H ² O
	0,0758 g Ag		0,1975 g Ag
2) 0,3032 g gaben	0,3037 g CO ²	4) 0,1556 g gaben	0,0745 g Ag
	0,0554 g H ² O	5) 0,4518 g „	0,22155 g Ag

In Procenten:

berechnet:	gefunden:				
für C ¹⁰ H ⁸ Ag ² O ⁶	1.	2.	3.	4.	5.
C 27,27	26,81	27,31	27,50	—	—
H 1,82	2,06	2,03	1,94	—	—
Ag 49,09	49,60	—	49,05	48,45	49,03.

Hemipinsäureanhydrid: C¹⁰H⁸O⁵.

Da es eine charakteristische Eigenschaft der Narcotin-Hemipinsäure ist, schon bei einer Temperatur, die wenig über der des Schmelzpunktes liegt, glatt in Hemipinsäureanhydrid überzugehen, so haben wir auch die aus Berberin gewonnene Hemipinsäure nach dieser Richtung hin untersucht. Das Hemipinsäureanhydrid wurde aus beiden Säuren, nach den Angaben von Matthiessen und Wright,¹ durch halbstündiges Erhitzen derselben auf 170° C. gewonnen.

Die Anhydridbildung fand in beiden Fällen nach folgender Gleichung statt:

Hemipinsäure

Hemipinsäureanhydrid.

Aus diesem gleichartigen Verhalten der beiden Hemipinsäuren geht hervor, dass sich in beiden Säuren die Carboxylgruppen: CO.OH, in der Orthostellung befinden.

1) Chem. Centralbl. 1870, 407.

Erhöht man die Temperatur bei dieser Operation über 170° hinaus, so bemerkt man zuweilen, dass das Anhydrid sich in langen, spiessförmigen, fast glashellen Krystallen an den kälteren Theilen des Reagenzglases ansetzt, Nadeln, die glatt bei $166/7^{\circ}$ schmelzen.

Die bei dieser Operation schliesslich erhaltene Schmelze löst man zur Isolirung des Hemipinsäureanhydrids in wenig heissem, absolutem Alkohol, filtrirt heiss und lässt die Lösung an einem kühlen, trocknen Ort erkalten. Aus dieser neutral reagirenden, eine blaue Fluorescenz zeigenden Lösung scheidet sich das Hemipinsäureanhydrid in weissen, nadelförmigen Krystallen ab. Beide Anhydride schmolzen bei 166 bis 167° C. Bei der Analyse lieferte das Hemipinsäureanhydrid aus:

Berberin,	Opiansäure,
I) $0.1893 \text{ g} = 0,4012 \text{ CO}^2$;	II) $0,2101 \text{ g} = 0,4448 \text{ CO}^2$
$0,0739 \text{ H}^2\text{O}$	$0,0777 \text{ H}^2\text{O}$,

berechnet:	gefunden:	
für $\text{C}^{10}\text{H}^8\text{O}^5$	I.	II.
C 57,69	57,79	57,73
H 3,48	4,33	4,10.

Zur weiteren Identificirung der beiden Hemipinsäureanhydride haben wir dieselben nach den Angaben von Wegscheider ¹ in Aethylhemipinsäure übergeführt. Zu diesem Behuf wurde je ein Gramm Säure-Anhydrid in 25 g Weingeist von 95 Proc. gelöst, und die filtrirte Lösung fast auf ein Drittel eingedampft. In beiden Fällen wurden wohl ausgebildete, farblose, durchsichtige Krystalle von stark saurer Reaction erhalten, welche zur weiteren Reinigung im Verein mit den aus den Mutterlaugen gewonnenen Krystallen aus Weingeist umkrystallisirt wurden.

Bei der Schmelzpunktbestimmung ergaben sich folgende Daten, und zwar von den Hemipinsäure-Aethyl-Ester aus:

Berberin:	Opiansäure:
a) Lufttrocken und zerrieben:	
$138/9^{\circ}$	136° ,
nachdem die Proben völlig wieder erkaltet waren	
$133/4^{\circ}$	$129/31^{\circ}$;

1) Monatshefte für Chemie 3.

Berberin:

Opiansäure:

b) zerrieben und über Schwefelsäure gebracht. I. Nach 18stündigem Austrocknen

142/3 °	140/1 °,
nachdem die Proben I. völlig wieder erkaltet waren	
131/2 °	130 °.

II. Nach 24stündigem Austrocknen:

142 °	141 °,
nachdem die Proben II. völlig wieder erkaltet waren:	
136/7 °	134/35 °.

III. Nach 72stündigem Austrocknen:

142 °	142 °,
Die letzteren Schmelzpunkte würden im Einklang stehen mit den bezüglichen Angaben Wegscheider's	
nachdem die Proben III. völlig wieder erkaltet waren:	
131/2 °	130 °.

c) Nach längerem Trocknen bei 100 ° schmolzen sie glatt bei:

132,5 °	132,5 °.
---------	----------

Aus den vorstehenden Schmelzpunktsbestimmungen geht zunächst hervor, dass zwischen der Aethyl-Hemipinsäure aus Narcotin und aus Berberin kein Unterschied vorhanden ist. Die bezüglichen Daten zeigen jedoch weiter, dass durch das Schmelzen, sowie durch das längere Trocknen bei 100 ° eine wesentliche Erniedrigung des Schmelzpunktes eintritt, bis letzterer bei 132,5 ° C. anlangt, also bei dem Temperaturgrade, bei welchem nach Anderson¹ die durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in alkoholische Hemipinsäurelösung darstellbare Isomere der Aethyl-Hemipinsäure schmilzt. Wenn die nach Wegscheider und nach Anderson dargestellten Aethyl-Hemipinsäuren wirklich als Isomere aufzufassen sind, so dürfte obige Beobachtung wohl in einer molecularen Umlagerung eine Erklärung finden.

Eigenthümlicher Weise stimmt der Wasserstoffgehalt der aus dem Anhydrid dargestellten Aethyl-Hemipinsäure mit den Angaben Anderson's überein.

Bei der Wasserbestimmung verloren

I. 0,1596 g 0,016 g H²O = 10,02 Proc.;

II. 0,16785 g 0,012 g H²O = 7,14 „

berechnet für C¹⁰H⁹O⁶.C²H⁵ + 1½ H²O: 9,61 Proc. H²O.

1) Annal. d. Chem. 86, 195.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindungen ergab folgende Daten:

- 1) 0,13755 g lieferten 0,2845 g CO² und 0,0723 g H²O,
- 2) 0,1494 g „ 0,3101 g „ „ 0,0754 g „

In Procenten:

Berechnet für:		Gefunden:	
C ¹⁰ H ⁹ O ⁶ . C ² H ⁵		1.	2.
C	56,69	56,41	56,60
H	5,51	5,84	5,60.

Verhalten der Hemipinsäuren gegen Salzsäure.

Obschon die vorstehenden Daten bereits zur Genüge die Identität der aus Narcotin und aus Berberin dargestellten Hemipinsäure darthun, haben wir doch noch die für Narcotin-Hemipinsäure charakteristische Spaltung durch Salzsäure ausgeführt.

Als Matthiessen und Foster¹ die Einwirkung der concentrirten und verdünnten Halogenwasserstoffsäuren des Chlors und Jods auf Opiansäure, Meconin und Hemipinsäure studirten, erhielten sie bei der Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf Hemipinsäure eine neue, von ihnen Methylhypogallussäure genannte Säure:

zugleich beobachteten sie die Bildung von Methylchlorid und Kohlensäureanhydrid. Bei einer Wiederholung dieses Versuches und bei genauerem Studium der hierbei sich vollziehenden Vorgänge fand Wegscheider², dass sich hierbei ausser den beiden letztgenannten, gasförmigen Verbindungen Iso-Vanillinsäure und Protokatechusäure bilden:

Zur Realisirung dieser Spaltung wurde je 1 g Hemipinsäure mit 2,5 ccm Salzsäure von 1,19 spec. Gew. und 7 ccm Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre 3 Stunden lang auf 160° bis 170° erhitzt. Nach dem Abkühlen enthielten die Röhren eine von sehr

1) Annal. d. Ch. u. Ph. Supl. 5. 332.

2) Monatsh. f. Chem. 4. 270.

vielen, strahlig gruppirten, feinen Krystallnadeln durchsetzte Flüssigkeit von schwach gelblicher Farbe; beim Oeffnen der Röhren entwich ein aromatisch riechendes, kohlenensäurehaltiges Gas.

Die auf einem Filter gesammelten und mit kaltem Wasser ausgewaschenen Krystalle wurden auf einem Thonteller abgesaugt; in gleicher Weise wurde mit den aus Mutterlaugen gewonnenen Krystallen verfahren.

Die Mutterlaugen zeigten alle die für die Protokatechusäure charakteristischen Reactionen; sie wurden durch Eisenchloridlösung grün gefärbt, auf Zusatz sehr verdünnter Lösung von kohlensaurem Natrium blau, bald darauf in roth übergehend. Nach der Neutralisation entstand durch Ferrosulfatlösung eine violette, nach Ammoniakzusatz eine rothe Farbe. Die erhaltenen Krystalle wurden noch einmal aus kochendem Wasser, unter Zusatz von etwas Thierkohle, umkrystallisirt. Dieselben enthielten kein Krystallwasser, trotzdem wurden sie sowohl zur Schmelzpunktbestimmung, als auch für die Elementaranalyse zuvor bei 100° — 105° getrocknet.

Iso-Vanillinsäure aus

Berberin

Narcotin

bei 240° 242°

gleichmässig schmelzend, lieferten:

I. 0,2013 g = 0,4217 CO²
0,0895 H²O

II. 0,1180 g = 0,2463 CO²
0,0546 H²O

Berechnet
für C⁸H⁸O⁴

Gefunden

C 57,14

I.

II.

57,13

56,93

H 4,76

4,94

5,14

Die sonstigen Angaben über den Schmelzpunkt der Iso-Vanillinsäure lauten auf 250° .

Als Resultat der vorstehenden vergleichenden Untersuchungen geht mit Sicherheit hervor, dass die durch Oxydation des Berberins, unter Anwendung von Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung, als Hauptproduct gebildete Säure identisch mit Narcotin-Hemipinsäure ist. Es werden hierdurch zwei Pflanzenbasen zu einander in Beziehung gebracht, die dies bisher weder durch ihr Vorkommen, noch durch ihr physiologisches Verhalten vermuthen liessen.

Oxydationsproduct B.

Wie bereits im Vorstehenden erörtert ist, wird bei der Oxydation des Berberins durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung neben Hemipinsäure noch eine zweite, stickstoffhaltige Säure in geringer Menge gebildet, welche sich schon durch das Aeussere, die Löslichkeitsverhältnisse und den Schmelzpunkt wesentlich von der Hemipinsäure unterscheidet. Diese zweite Säure resultirte zunächst in kleinen, warzenförmigen, bei $218-220^{\circ}$ schmelzenden Kryställchen, deren wässrige Lösung auf Zusatz von Ferrosulfat, Ferrichlorid, Kaliumdichromat und Platinchlorid keine bemerkenswerthe Veränderung erlitt, dagegen, namentlich in concentrirter Lösung durch Silbernitrat und durch Bleiacetat gefällt wurde. Das aus der mit Ammoniak neutralisirten Silberlösung durch Fällung mit Silbernitrat dargestellte lichtbeständige Silbersalz lieferte bei der Analyse folgende Daten:

0,9859 g lufttrockene Substanz verloren bei 100° 0,0866 g an Gewicht, entsprechend 8,98 Proc. H^2O .

1) 0,2011 g der bei 100° getrockneten Verbindung ergaben 0,2322 g CO^2 und 0,0341 g H^2O .

2) 0,3804 g Substanz ergaben 0,1816 g Ag.

In Procenten:

C	30,36	—
H	1,80	—
Ag	—	47,73.

Die aus diesem Silbersalze wieder abgeschiedene Säure färbte sich bei 200° nur wenig, bei 213° nahm sie eine bräunlich-gelbe Farbe an, um schliesslich bei 227° zu schmelzen.

Geben diese, durch Mangel an Material bedingten lückenhaften Beobachtungen auch vorläufig keinen bestimmten Aufschluss über die chemische Natur dieser Säuren, so scheinen dieselben doch auf eine Pyridinmonocarbonsäure (vielleicht auf Nicotinsäure, Schmelzp. $227/228^{\circ}$) hinzuweisen. Das Silbersalz einer derartigen Säure würde der Theorie nach verlangen:

C	31,30
H	1,74
Ag	46,95.

Ueber das Verhalten des Berberins gegen Kaliumpermanganat in saurer Lösung, gegen Braunstein und Schwefelsäure sowie gegen andere Oxydationsmittel soll in einer weiteren Abhandlung berichtet werden, einer Publication, in welcher dann gleichzeitig auch einige weitere Derivate des Berberins und des Hydroberberins beschrieben werden sollen.

Marburg im October 1886. (Eingegangen 21./12. 86. R.)

B. Monatsbericht.

Allgemeine Chemie.

Die Constitution des Benzols. — Zur Versinnlichung der Constitution des Benzols hat man viele graphische Formeln ersonnen, welche aber mit Ausnahme der Ladenburg'schen Prismenformel alle in der Beziehung mangelhaft sind, dass sie eine Lagerung der sechs Atome Kohlenstoff des Benzolmoleküls in der Fläche voraussetzen, während es naturgemäss ist, die Anordnung derselben als eine räumliche anzunehmen.

Durch die Versuche von Jul. Thomsen über die Verbrennungswärme des Benzols ist es im höchsten Grade wahrscheinlich geworden, dass das Benzolmolekül keine doppelten Bindungen enthält, welche bekanntlich auch die sehr gebräuchliche Kekulé'sche Formel voraussetzt, und dass die sechs Atome Kohlenstoff durch neun einfache Bindungen aneinander verknüpft sind. J. Thomsen kommt nun zur Construction der Octaëderform, als deren Eigenschaften er hinstellt: 1) Die sechs Atome Kohlenstoff sind gleichmässig in einer Kugelfläche vertheilt und entsprechen den Ecken eines regulären Octaëders. 2) Alle Kohlenstoffatome sind identisch; jedes derselben ist mit 3 anderen durch eine axiäre (diametrale) und 2 periphere (den Kanten eines Octaëders entsprechende) Bindungen verknüpft. 3) Zweifache Substitutionsproducte sind nur zu dreien möglich; (wie auch bei Kekulé) z. B. 1:2, 1:3 und 1:4, denn die Atome 2 und 6 sowie 3 und 5 sind gegenüber dem Atom 1 völlig identisch. 4) Die 3 axiären, das Octaëder constituirenden Bindungen sind unlöslich, wogegen von den 6 peripherischen Bindungen sich jede zweite auslösen lässt, ohne die Stabilität des Axensystems aufzuheben. (*Ber. d. d. Chem. Ges.* 19, 2944.)

Ueber einige hochmoleculare Benzolderivate berichtet F. Krafft. Derselbe fand, dass die Einführung selbst sehr grosser gesättigter Säure- oder Alkoholradicale ins Benzol mit Leichtigkeit gelingt und dabei scharf charakteristische Derivate entstehen. Aus Palmitylchlorid $C^{15}H^{31}$, $COCl$ und Benzol wird in Gegenwart von Aluminiumchlorid Pentadecylphenylketon $C^{15}H^{31}$, CO , C^6H^5 erhalten. Dasselbe krystallisirt aus heissem Weingeist in grossen glänzenden Blättern und schmilzt bei 59° . Bei der Oxydation mit Chromsäuremischung liefert es Benzoësäure und Pentadecylsäure $C^{15}H^{30}O_2$.

Hexadecylbenzol (Cetylbenzol) $C^{16}H^{33}$, C^6H^5 und Octadecylbenzol $C^{18}H^{37}$, C^6H^5 wurden aus Cetyljodid bzw. Octadecyljodid, Jodbenzol und Natrium erhalten. Beide krystallisiren, ersterer schmilzt bei 27° , letzterer bei 36° . (*Ber. d. d. chem. Ges.* 19, 2982.)

Die Synthese des Pyrrols gelang G. Ciamician und P. Silber. Dieselben zeigten bereits früher, dass es leicht gelingt, vom Succinimid zum Tetrachlorpyrrol zu kommen, indem man ersteres durch Chlorgas in Bichlormaleiminid umwandelt, welches mit PCl_5 das Perchlorid C^4Cl^4N liefert,