Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut
der Universität Marburg.

Von Ernst Schmidt.

213. Ueber die Alkaloide der chinesischen
Corydalisknollen.

Von Dr. K. Makoshi aus Osaka (Japan).

(Eingegangen den 15. IV. 1908.)

Ueber die Abstammung der chinesischen Corydalisknollen, welche früher sowohl in China, als auch in Japan für medizinische Zwecke verwendet wurden, sind die Ansichten geteilt. Nach Yokusai¹⁾, einem bekannten japanischen Floristen, stammen die chinesischen Corydalisknollen von *Corydalis bulbosa* var. *rotundifolia* ab, wogegen dieselben nach Shimoyama²⁾ von *Corydalis ambigua* herrühren.

Hanbury³⁾ beschreibt die chinesischen Corydalisknollen in folgender Weise: *Jen-hoo-suh*, Knollen von *Corydalis ambigua*, Chamisso und Schlechtendal in *Linnaea* (1816), S. 558 (Fumariaceae); klein, hart, braun gefärbt, von abgeflacht-rundlicher Form. Durchmesser $\frac{1}{2}$ Zoll. Die Knollen sind äußerlich mit einer dünnen, runzeligen Rinde bedeckt; der Bruch zeigt eine hellgelbe, hell durchscheinende, wachsartige Beschaffenheit.

Herr Bredemann, Assistent am botanischen Institut der Universität Marburg, hatte die Güte, mir über die chinesischen und japanischen Corydalisknollen, welche in der Größe, der Gestalt und der Form keinerlei Ähnlichkeit mit den wiederholt untersuchten Knollen von *Corydalis cava* zeigen, folgendes mitzuteilen:

Die chinesischen Corydalisknollen stammen von *Corydalis ambigua*, die japanischen Corydalisknollen von *Corydalis Vernyi* ab. Beide Arten sind zwar annähernd von gleicher Größe: 3—10 mm Durchmesser, jedoch unterscheiden sie sich wesentlich durch die Beschaffenheit und die Farbe. Die chinesischen Knollen, welche äußerlich denen von *Corydalis solida* ähneln, sind von hornartiger Beschaffenheit und außen und innen curcumagelb gefärbt, während die japanischen Corydalisknollen (von *Corydalis Vernyi*)

¹⁾ Mitteilung von Prof. Uyeno.

²⁾ Mitteilung von Prof. Shimoyama.

³⁾ Hanbury's Science paper.

fast krautig und hellgrünlich gefärbt erscheinen. Außen sind letztere schwarz gefärbt. Die hornartige Beschaffenheit der chinesischen Corydalisknollen ist darauf zurückzuführen, daß dieselben vor dem Trocknen, wohl um sie rascher abzutöten, abgebrüht worden sind, was ohne weiteres aus den verquollenen Stärkemassen, welche die großen Parenchymzellen völlig ausfüllen, zu schließen ist.

Ueber die Bestandteile der chinesischen Corydalisknollen ist bisher nichts bekannt; ich habe daher auf Veranlassung von Herrn Professor Shimoyama in Tokio eine Untersuchung derselben im pharmazeutisch-chemischen Institut zu Marburg unter Leitung von Herrn Geheimrat E. Schmidt ausgeführt. Für die Beschaffung des bezüglichen Untersuchungsmaterials bin ich Herrn Professor Shimoyama zu großem Dank verpflichtet.

Es standen mir zunächst 12 kg grob gepulverter chinesischer Corydalisknollen zur Verfügung. Da sich jedoch bei deren Bearbeitung herausstellte, daß diese Knollen nicht einmal 0,09% Rohalkaloid lieferten, während die Knollen von *Corydalis cava* nach Haars¹⁾ 4,9% davon enthalten, nahm ich weitere 10 kg davon in Arbeit. Ferner hatte Herr Professor Shimoyama die Güte, mir noch einige Kilogramm eines in Tokio bereiteten Extraktes zur Verfügung zu stellen.

Darstellung der Alkaloide.

Zur Herstellung des Corydalisextraktes, sowie zur Isolierung der darin enthaltenen Basen diente im wesentlichen das Verfahren, welches von E. Schmidt und seinen Schülern für die Knollen von *Corydalis cava* zur Anwendung gelangte.

Die gepulverten Knollen wurden zunächst 5 Tage lang in einem großen Christ'schen Extraktionsapparat mit Alkohol von 96% mazeriert, hierauf wurde der Auszug abgelassen, der Alkohol davon abdestilliert und zur erneuten Extraktion verwendet. Diese Operationen wurden, schließlich unter Erwärmung, solange fortgesetzt, bis der Auszug nahezu ungefärbt erschien. Die Ausbeute an Extrakt von sirupartiger Beschaffenheit betrug unter Anwendung von 12 kg Knollen etwa 1 kg, also etwas weniger als 9%. Die zweite Sendung von Corydalisknollen lieferte eine Extraktausbeute von 10%. Das gleiche Resultat wurde von Shimoyama erzielt.

Ein weiteres direktes Auskochen der in obiger Weise extrahierten Knollen mit Alkohol am Rückflußkühler lieferte nur noch eine sehr geringe Menge von Extrakt.

¹⁾ Dieses Archiv 1905, 243.

In dem zunächst angewendeten Knollenpulver, welches nach vierwöchentlicher, systematischer Extraktion immer noch gelb gefärbt war, beobachtete ich das Vorhandensein von kleinen, dunkelrot gefärbten Krystallen. Dieselben bestanden aus Realgar. Ich vermute, da diese Kryställchen in dem ursprünglichen groben Pulver nicht bemerkt worden waren, daß die Knollen in China zur Verschönerung des Aeußeren mit Auripigment versetzt waren, welches dann bei der anhaltenden Extraktion mit heißem Alkohol in Realgar verwandelt wurde. In der zweiten Sendung von chinesischen Corydalisknollen fand sich diese Beimischung nicht.

Das Corydalisextrakt wurde zur Isolierung der darin enthaltenen Alkaloide zunächst in der vierfachen Menge verdünnten Alkohols gelöst und die Lösung alsdann 24 Stunden lang beiseite gestellt. Die hierbei ausgeschiedenen, zum Teil krystallinischen Massen (M) wurden hierauf abgesogen, mit wenig verdünntem Alkohol ausgewaschen, abgepreßt und nach dem Alkalisieren mit Ammoniak längere Zeit mit Aether in der Schüttelmaschine behandelt. Dieses Ausschütteln mit Aether wurde mehrmals wiederholt, die ätherischen Auszüge dann vereinigt und durch Destillation von Aether befreit. Der nur wenig beträchtliche Destillationsrückstand löste sich zwar leicht in heißem Alkohol, jedoch schied sich beim Erkalten nur eine gallertartige Masse (G) aus der betreffenden Lösung aus. Versuche, diese Gallerte in eine krystallisierte Form überzuführen, haben bisher kein befriedigendes Resultat ergeben.

Auch das Filtrat von dieser Gallerte lieferte nur amorphe Produkte alkaloidartiger Natur.

In den mit Aether ausgeschüttelten Massen (M) ließen sich zwei in der Färbung verschiedene Substanzen erkennen, von denen die eine, bräunlichrot gefärbte (A) beim Umschwenken mit Aether rasch zu Boden sank, während die andere, gelblichweiß gefärbte (B) darin zunächst suspendiert blieb. Bei häufiger Wiederholung dieser Behandlung gelang es beide Substanzen im wesentlichen voneinander zu trennen.

Zur Isolierung der rot gefärbten Substanz (A) im reinen Zustande wurde die rotbraun gefärbte, spezifisch schwerere Masse mit Chloroform, unter Zusatz von wenig Natronlauge, wiederholt ausgeschüttelt, und die hierdurch erhaltenen Chloroformlösungen alsdann mit schwach salzsäurehaltigem Wasser behandelt. Schon beim Stehenlassen dieser salzsauren Auszüge und noch mehr nach dem Eindampfen derselben bei mäßiger Wärme schieden sich, namentlich nach Zusatz von rauchender Salzsäure, feine, intensiv rot gefärbte Nadeln aus: Alkaloid I.

Die gelblichweiß gefärbte Substanz (B) wurde zu ihrer Reinigung in verdünnter Salzsäure gelöst, die filtrierte Lösung mit einem mehrfachen Volum Aether überschichtet, hierauf Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion zugefügt und das Gemisch alsdann sofort kräftig umgeschüttelt. Die möglichst rasch getrennte Aetherlösung wurde alsdann 24 Stunden lang bei niedriger Temperatur sich selbst überlassen. Hierbei erfolgte eine Ausscheidung von kleinen, gelblich-weiß gefärbten, warzenförmigen Krystallen: Protopin. Der hiervon abgegossene Aether enthielt noch weitere Mengen der bereits erwähnten gallertartigen Substanz (G).

Die verdünnt alkoholische, von den Produkten (M) getrennte Lösung des ursprünglichen Corydalisextraktes wurde zur weiteren Verarbeitung zunächst von Alkohol befreit, dann mit Essigsäure angesäuert, und zur Abscheidung harzartiger Substanzen mit Wasser verdünnt und einige Zeit beiseite gestellt. Nach dem Filtrieren wurde die saure Flüssigkeit alsdann direkt mit Aether ausgeschüttelt, wodurch neben harzartigen Produkten noch kleine Mengen jener gallertartigen Substanz (G) entfernt wurden. Hierauf wurde die Flüssigkeit (F) mit Ammoniak alkalisch gemacht, und so oft mit dem gleichen Volum Aether ausgeschüttelt, bis von letzterem nichts mehr aufgenommen wurde. Die ätherischen Lösungen wurden alsdann von dem größten Teil des Aethers durch Destillation befreit und der Rückstand schließlich in einem weithalsigen Erlenmeyerschen Kolben der freiwilligen Verdunstung überlassen. Sobald sich hierbei eine etwas beträchtlichere Menge von Krystallen ausgeschieden hatte, wurden dieselben gesammelt, mit wenig Alkohol abgewaschen, gepreßt und getrocknet, die Aetherlösung dagegen dann der weiteren langsamen Verdunstung überlassen.

Krystallisation I schmolz bei 126—132°

„ II „ „ 156—161°

„ III „ „ 197°

„ IV „ „ 123°

Schließlich resultierte eine sirupartige, mit einigen Corydalin-krystallen durchsetzte Masse. Letztere wurde, nach dem Auslesen der größeren Krystallfragmente, in verdünnter Salzsäure gelöst, die erzielte Lösung filtriert und mit Soda ausgefällt. Der entstandene Niederschlag wurde alsdann gesammelt, ausgewaschen und nach dem Trocknen bei mäßiger Wärme, mit Alkohol bei 40—50° behandelt. Hierbei blieb ein großer Teil des Niederschlags ungelöst, welcher jedoch von siedendem Alkohol, unter Zusatz von Chloroform, vollständig gelöst wurde. Die bei freiwilliger langsamer Verdunstung ausgeschiedenen Krystalle wurden ge-

sammelt und die beiderseitigen Mutterlaugen dann von neuem der Verdunstung überlassen. Aus diesen Krystallisationen ließ sich ein beträchtlicher Teil durch Auslesen in nahezu reinem Zustande isolieren und durch nochmalige Umkrystallisation aus dem entsprechenden Lösungsmittel von den Beimengungen befreien. Die Krystallfraktionen, bei welchen dies nicht möglich war, wurden nach dem Aeußeren und dem Schmelzpunkte mit den entsprechenden Ausscheidungen aus der Aetherlösung vereinigt, abermals in Alkohol bezw. Alkohol-Chloroform gelöst und die Lösungen von neuem langsam verdunstet.

Die letzten, nur schwierig krystallisierenden Anteile dieser Lösungen wurden vollständig verdunstet, die Rückstände in sehr verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösungen mit Soda von neuem gefällt und diese Ausscheidungen dann abermals aus Alkohol bezw. Alkohol-Chloroform, gelegentlich auch aus Aceton und Essigäther umkrystallisiert.

Aus den alkalischen Filtraten der Sodafällungen konnte durch Ausschütteln mit Chloroform-Aether nur noch eine sehr kleine Menge von Basen gewonnen werden.

Auf obige Weise gelang es unter Aufwendung von viel Zeit und entsprechender Geduld, außer der bereits früher abgeschiedenen Base I (s. S. 383), folgende Alkaloide im reinen Zustande zu isolieren:

Corydalin vom Schmelzpunkt	134—135°
Corybulbin „ „	237—239°
Protopin „ „	202—207°
Alkaloid II „ „	197—199°.

Es sind dies jedoch bei weitem nicht alle Basen, welche in jenen ätherischen Auszügen des Corydalisextrakts enthalten sind, vielmehr weisen die bei jenen Trennungen gemachten Beobachtungen darauf hin, daß deren Zahl noch eine weit beträchtlichere ist. Die zwischen 140 und 200° schmelzenden Krystallgemische sollen gelegentlich einer weiteren Zerlegung in ihre Einzelbestandteile unterworfen werden.

Die mit Aether erschöpfte Flüssigkeit F (s. S. 384) wurde zur Isolierung der darin in reichlicher Menge noch enthaltenen Basen so lange mit Chloroform ausgeschüttelt, bis von letzterem Lösungsmittel nichts mehr aufgenommen wurde. Diese Chloroformausschüttelungen wurden alsdann mit Wasser, welches mit Salzsäure angesäuert war, behandelt, und die hierdurch erhaltenen, intensiv gelb gefärbten Lösungen bei mäßiger Wärme zur Krystallisation eingedampft. Hierbei resultierten reichliche Mengen eines intensiv gelb gefärbten, gut krystallisierten Hydrochlorids,

welches sich bei weiterer Prüfung als Dehydrocorydalinhydrochlorid erwies. Die Mutterlauge dieser Krystalle lieferte beim weiteren Eindampfen, namentlich nach Zusatz von starker Salzsäure, noch die gleiche Verbindung. Schließlich resultierten harzartige Produkte, welche neben Dehydrocorydalin und den bereits früher gewonnenen farblosen Alkaloiden, noch amorphe Basen enthielten. Das gleiche war der Fall bei den mit Chloroform erschöpften Extraktlösungen.

Versuche, einen Teil dieser noch in Lösung befindlichen Basen durch Fällung mit Quecksilberchlorid, wodurch ein beträchtlicher Niederschlag entstand, aus jenen Extraktresten abzuscheiden und im reinen Zustande zu gewinnen, waren bisher nicht von dem gewünschten Erfolge. Bessere Resultate scheint die Ausfällung mit Wismutjodid-Jodkaliumlösung zu liefern.

I. Corydalin.

Während das Corydalin sich als ein Hauptalkaloid in den Knollen von *Corydalis cava* findet — Ziegenbein¹⁾ erhielt aus 10 kg dieser Knollen 57 g, Martindale²⁾ sogar 90 g davon —, enthalten die Knollen von *Corydalis ambigua* nur sehr wenig von dieser Base. Die aus diesen verschiedenen Krystallisationen abgeschiedenen, ziemlich großen, schwach gelblich gefärbten, bei 130—134° schmelzenden Krystalle wurden vereinigt und zur weiteren Reinigung wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Es resultierten auf diese Weise farblose, prismatische, durchsichtige Krystalle, denen jedoch noch vereinzelte bräunlich gefärbte Krystalle beigemischt waren. Die Trennung derselben erfolgte leicht durch Auslesen. Dieselben schmolzen bei 135°. Am Licht nahmen sie eine gelbliche Farbe an. Gegen Alkaloidreagentien zeigten sie folgendes Verhalten:

Konzentrierte Schwefelsäure: Zunächst farblos, dann schwach violett.

Konzentrierte Salpetersäure: Gelb.

Froehde'sches Reagens: Gelb, blaßgrün, schließlich blau.

Erdmann's Reagens: Gelb, grün, dann blaviolett.

Mandelin's Reagens: Gelb, grün, dann blau.

Diese Beobachtungen stimmen im wesentlichen mit den bezüglichen Angaben von Ziegenbein überein.

Die im Exsikkator, vor Licht geschützt, getrocknete Base ergab folgende Daten:

¹⁾ Dieses Archiv 1896, 432.

²⁾ Ibidem 1898, 236.

0,273 g lieferten 0,7139 g CO_2 und 0,1777 g H_2O .

Gefunden: Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{NO}_4$:

C 71,30 71,54

H 7,28 7,32

Ziegenbein beobachtete bei dem Corydalin die eigentümliche Eigenschaft, mit Goldchlorid in stark saurer, wässriger Lösung zunächst einen amorphen, gelb gefärbten Niederschlag von der Formel $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{NO}_4 \cdot \text{HCl} + \text{AuCl}_3$ zu liefern, welcher durch Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem absolutem Alkohol in ein rot gefärbtes Doppelsalz von konstanter, anormaler Zusammensetzung: $(\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{NO}_4 \cdot \text{HCl})_2\text{AuCl}_3$ überging.

Das gleiche Verhalten zeigt auch das vorliegende, aus *Corydalis ambigua* gewonnene Corydalin. Die durch Umkrystallisieren aus siedendem absolutem Alkohol erhaltenen rot gefärbten Nadeln schmolzen, im Einklang mit den Angaben von Ziegenbein und von Martindale, bei 207° .

Im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, lieferte dieses Doppelsalz folgende Werte:

1. 0,4069 g enthielten 0,0712 g Au.

2. 0,1787 „ „ 0,0310 „ „

Gefunden: Berechnet für

1. 2. $(\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{NO}_4 \cdot \text{HCl})_2 \text{AuCl}_3$:

Au 17,50 17,35 17,74

2. Naturelles Dehydrocorydalin.

Das Dehydrocorydalin war bisher als naturelle Base nicht bekannt. Künstlich, durch Einwirkung von Jod in alkoholischer Lösung aus Corydalin dargestellt, ist dasselbe von Ziegenbein, Martindale u. a. eingehend untersucht worden. In seinen Salzen zeigt es in dem Äußeren und in dem Gesamtverhalten eine bemerkenswerte Aehnlichkeit mit den entsprechenden Verbindungen des Berberins.

Als ich den Chloroformauszug der wässrigen, mit Ammoniak versetzten Extraktlösung der Knollen von *Corydalis ambigua*, welche zuvor durch Ausschütteln mit Aether erschöpft war, mit Salzsäure von 1% behandelte, ging in letztere ein intensiv gelb gefärbtes Hydrochlorid über, welches sich beim Eindampfen in schön gelben Krystallen ausschied. Letztere zeigten eine solche Aehnlichkeit mit Berberinhydrochlorid, daß ich anfänglich das Vorliegen dieser Verbindung vermutete.

Chlorwasser rief in der wässrigen Lösung dieser Krystalle eine tief blutrote Färbung hervor. Auf Zusatz von gelbem Schwefel-

ammonium zur Lösung dieser Substanz in heißem Alkohol schieden sich beim Erkalten rotbraune Nadeln eines Polysulfids ab. Aceton und Natronlauge erzeugten in der wässrigen Lösung dieses Chlorids zunächst eine ölige Ausscheidung, die beim Stehen im Eisschrank allmählich krystallinisch erstarrte.

Alle diese Beobachtungen stehen mit dem Verhalten des Berberinchlorids im Einklang. Trotz dieser Aehnlichkeit lehrte das weitere Studium dieser Verbindung, daß es sich dabei nicht um Berberin-, sondern um Dehydrocorydalinchlorid handelte.

Die erhaltenen gelben Krystalle lösten sich in Wasser, Alkohol und Aceton, besonders in der Wärme, leicht auf. Wurde diesen Lösungen jedoch rauchende Salzsäure zugefügt, so erfolgte sofort eine reichliche Ausscheidung von schön gelb gefärbten dünnen Blättchen oder feinen Nadeln. Beim langsamen Verdunsten, besonders der Acetonlösung, resultierte die Verbindung in kompakten, dunkelgelb gefärbten, säulenförmigen Krystallen.

Die Analysen, welche wiederholt von der bei 100° getrockneten Verbindung ausgeführt wurden, lieferten meist wenig übereinstimmende Werte. Die Substanz nahm hierbei eine bräunliche Farbe an, und zwar umsomehr, je länger sie getrocknet wurde. Es gewann den Anschein, als ob unter diesen Bedingungen eine teilweise Zersetzung eintrat.

1. 0,1825 g Substanz verloren im Vakuumexsikkator 0,0271 g an Gewicht und lieferten dann (0,1554 g) 0,3584 g CO₂ und 0,0848 g H₂O.

2. 0,7443 g Substanz verloren im Vakuumexsikkator 0,1102 g an Gewicht. 0,2207 g dieser Trockensubstanz ergaben 0,5092 g CO₂ und 0,119 g H₂O.

	Gefunden:		Berechnet für 4 H ₂ O in
	1.	2.	C ₂₂ H ₂₄ NO ₄ .Cl + 5 H ₂ O:
H ₂ O	14,85	14,82	15,02
	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	C ₂₂ H ₂₄ NO ₄ .Cl + H ₂ O:
C	62,90	62,93	62,93
H	6,10	6,03	6,19

Nach vorstehenden Daten, sowie den bei den Chlorbestimmungen ermittelten Werten, entspricht die analysierte Verbindung der Formel C₂₂H₂₄NO₄.Cl + 5 H₂O. Von den 5 Mol. Krystallwasser werden jedoch im Vakuum nur 4 Mol. abgegeben.

Nach Ziegenbein kommt dem künstlich dargestellten Dehydrocorydalinchlorid die Formel C₂₂H₂₃NO₄, HCl + 4 H₂O, oder richtiger, dem Charakter der Ammoniumbase entsprechend, C₂₂H₂₄NO₄.Cl + 4 H₂O zu, eine Formel, die von Martindale (l. c.) bestätigt wurde.

Dehydrocorydalinnitrat.

Dieses Nitrat läßt sich leicht aus den Filtraten der Chlorbestimmungen des Dehydrocorydalinchlorids gewinnen, wie es seinerzeit auch Ziegenbein für die Darstellung des künstlichen Dehydrocorydalinnitrats zur Ausführung brachte. Diese Filtrate wurden zu diesem Zweck bei mäßiger Wärme eingedampft und die beim Erkalten ausgeschiedenen gelbroten Nadeln dann aus heißem Wasser umkrystallisiert. Die im Vakuum bei 96—97° getrockneten Krystalle schmolzen bei 237°.

Denselben Schmelzpunkt geben Dobbie und Marsden¹⁾ für ein Dehydrocorydalinnitrat an, welches sie durch Einwirkung von Salpetersäure auf Corydalin erhielten.

1. 0,7395 g Substanz verloren bei 96—97° im Vakuum 0,1062 g an Gewicht.

2. 0,1164 g verloren 0,016 g.

Gefunden:		Berechnet für	
1.	2.	$C_{22}H_{24}NO_4 \cdot NO_3 + 4 H_2O$:	
H_2O	14,36 14,43	14,40	
1. 0,1764 g Trockensubstanz	ergaben	0,399 g CO_2 und	
0,083 g H_2O .			
2. 0,1602 g Trockensubstanz	ergaben	0,3626 g CO_2 und	
0,0807 g H_2O .			

Gefunden:		Berechnet für	
1.	2.	$C_{22}H_{24}NO_4 \cdot NO_3$:	
C	61,69 61,73	61,68	
H	5,27 5,63	5,60	

Ziegenbein fand in dem künstlich dargestellten Dehydrocorydalinnitrat nur 2 Mol. Krystallwasser, während die vorstehenden analytischen Daten zu der Formel $C_{22}H_{24}NO_4 \cdot NO_3 + 4 H_2O$ führen.

Dehydrocorydalinsulfat.

Das Dehydrocorydalinsulfat schied sich aus der wässerigen Lösung in zwei verschiedenen, vermutlich in dem Krystallwassergehalte voneinander abweichenden Formen ab: bräunlich gelbe, leicht verwitternde Säulen, und gelbe, undurchsichtige Nadeln. Die letztere Form diente zur Analyse.

0,3612 g Sulfat verloren bei 100° 0,0378 g H_2O .

Gefunden:		Berechnet für $C_{22}H_{24}NO_4 \cdot HSO_4 + 3 H_2O$:	
H_2O	10,46	10,44	
1. 0,2024 g Trockensubstanz	lieferten	0,1014 g $BaSO_4$.	
2. 0,2029 g Trockensubstanz	lieferten	0,4227 g CO_2 und	
0,0965 g H_2O .			

¹⁾ Transact. Journ. of the chem. Soc. 1897, 658.

Gefunden:		Berechnet für
1.	2.	$C_{22}H_{24}NO_4 \cdot HSO_4$:
C	— 56,82	57,02
H	— 5,32	5,39
H_2SO_4	21,05 —	21,16

Diese Daten stimmen mit den Beobachtungen überein, welche Ziegenbein (l. c.) an dem künstlich dargestellten Dehydrocorydalinsulfat machte.

Dehydrocorydalinaurichlorid.

Goldchlorid rief in der mit Salzsäure stark angesäuerten Dehydrocorydalinchloridlösung einen rotbraunen Niederschlag hervor. Letzterer wurde nach dem Absaugen aus siedendem Alkohol oder Aceton, worin er etwas leichter löslich war, als in ersterem Lösungsmittel, umkrystallisiert und hierdurch in rotbraune, bei 219—220° schmelzende Nadeln verwandelt. Diese Beobachtungen stehen mit denen im Einklang, welche Ziegenbein an dem Golddoppelsalz des künstlich dargestellten Dehydrocorydalinchlorids machte. Beide Doppelsalze sind wasserfrei.

1. 0,1736 g Aurichlorid lieferten 0,0482 g Au.
2. 0,2275 „ „ „ 0,0638 „ „
3. 0,1791 „ „ „ 0,2444 „ CO_2 u. 0,0522 g H_2O .
4. 0,1355 „ „ „ 0,1859 „ „ „ 0,0474 „ „

Gefunden:				Berechnet für
1.	2.	3.	4.	$C_{22}H_{24}NO_4 \cdot Cl + AuCl_3$:
Au	27,77	27,90	— —	27,90
C	—	—	37,22 37,42	37,44
H	—	—	3,26 3,71	3,42

Reduktion des natürlichen Dehydrocorydalins.

Die Ähnlichkeit zwischen Berberin und Dehydrocorydalin tritt nicht nur in der intensiven Gelbfärbung der beiderseitigen Salze, dem Charakter von Ammoniumbasen und der Fähigkeit, sich mit Aceton, Wasserstoffpolysulfid und Chloroform zu verbinden, sondern auch in der leichten Reduzierbarkeit zu Tetrahydroverbindungen hervor.

Das Dehydrocorydalin ist zunächst durch Ziegenbein, später durch Martindale der Reduktion in saurer Lösung unterworfen worden. Beide Forscher erhielten hierbei inaktives Corydalin vom Schmp. 135°. Bei der Wiederholung dieser Versuche machte dann Wagner¹⁾ die Beobachtung, daß hierbei noch ein zweites, bei 158—159° schmelzendes inaktives Corydalin ge-

¹⁾ Dieses Archiv 1902, 34.

bildet wird. Die Beziehungen, welche zwischen diesen beiden optisch inaktiven Basen obwalten, sind später von G a d a m e r¹⁾ und von H a a r s²⁾ aufgeklärt worden.

Um zu konstatieren, ob diese beiden Formen des inaktiven Corydalins auch aus dem naturellen Dehydrocorydalin darstellbar sind, habe ich zunächst eine kleinere Menge des Chlorids in wässriger Lösung mit Zink und Salzsäure, unter Zusatz von etwas Alkohol, in der Wärme reduziert. Die nahezu farblose Flüssigkeit wurde alsdann mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether wurde hierauf bis auf ein mäßiges Volum von der erzielten Lösung abdestilliert und letztere alsdann der langsamen, freiwilligen Verdunstung überlassen. Die hierbei zunächst ausgeschiedenen Krystalle wurden gesammelt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Es resultierten farblose, durchsichtige, blätterige Krystalle, welche scharf bei 134—135° schmolzen.

0,1524 g lieferten 0,4006 g CO₂ und 0,1006 g H₂O.

Gefunden:	Berechnet für C ₂₂ H ₂₇ NO ₄ :
C 71,69	71,64
H 7,38	7,32

Da die alkoholische Lösung dieser Base den polarisierten Lichtstrahl nicht ablenkte, so lag hier das von Z i e g e n b e i n und von M a r t i n d a l e beschriebene i-Corydalin vor.

Zur Gewinnung einer etwas größeren Menge dieser Base habe ich hierauf eine beträchtlichere Quantität des Dehydrocorydalinchlorids anscheinend unter den gleichen Bedingungen wie zuvor der Reduktion unterworfen. Die hierbei erhaltenen farblosen Krystalle fingen bei 130° an zu schmelzen, jedoch erfolgte ein vollständiges Schmelzen erst bei 150°.

Aus der alkoholischen Lösung dieses Reduktionsproduktes schieden sich zwei Formen von Krystallen ab: feine Nadeln und kompaktere, durchsichtige Prismen. Ein Teil dieser Krystalle fing bei 130—132° an zu schmelzen, ein anderer Teil schmolz dagegen erst bei 150°. Offenbar war bei diesem zweiten Reduktionsversuche ein Gemisch der beiden inaktiven Corydaline vom Schmp. 135° und 159° gebildet worden.

Zur Trennung dieser beiden Corydaline bediente ich mich eines frisch durch geglühte Pottasche entwässerten und entsäuerten Essigäthers. Aus der heißen Lösung in diesem Essigäther schied sich zunächst die bei 159° schmelzende Corydalinform aus. Aus

¹⁾ Ibidem.

²⁾ Ibidem 1905, 180.

der Mutterlauge krystallisierten dann zum Teil Gemische der beiden Formen, zum Teil aber auch, namentlich nach mehrfacher Umkrystallisation aus Essigäther, die zweite, bei 135° schmelzende Form in einheitlicher Gestalt.

Das bei 159° schmelzende Reduktionsprodukt erwies sich ebenfalls als optisch inaktiv.

1. 0,1054 g lieferten 0,4340 g CO_2 und 0,1114 g H_2O .
2. 0,1327 „ „ 0,3462 „ „ „ 0,0859 „ „

Gefunden:		Berechnet für
1.	2.	$\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{NO}_4$:
C 71,56	71,15	71,54
H 7,48	7,24	7,32

Zur weiteren Identifizierung habe ich beide i-Corydaline in die Golddoppelsalze verwandelt.

Aurichlorid des i-Corydalins vom Schmp. 159° .

Fügt man zu einer Lösung des i-Corydalins vom Schmp. 159° in verdünnter Salzsäure Goldchloridlösung, so scheidet sich ein bräunlich gelber, amorpher Niederschlag aus, welcher sich, unter Zusatz von Alkohol, in der Wärme zu einer rötlich gelben Flüssigkeit löst. Beim Erkalten scheiden sich alsdann schön ausgebildete, rotbraune Prismen aus, welche bei $124,5$ — 125° schmelzen.

Diese Krystalle sind krystallwasserhaltig; sie erleiden jedoch bereits im Wassertrockenschranke eine Zersetzung unter Abscheidung von Gold.

0,1606 g der lufttrockenen Verbindung	enthält 0,0427 g Au.
Gefunden:	Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{NO}_4 \cdot \text{HCl} + \text{AuCl}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$:
Au 26,58	26,50

Aurichlorid des i-Corydalins vom Schmp. 135° .

Das zur Darstellung dieses Golddoppelsalzes verwendete i-Corydalin enthielt noch eine kleine Menge von der bei 159° schmelzenden Base. Infolgedessen resultierten zwei Formen von Aurichloriden, die sich jedoch leicht von einander trennen ließen: als Hauptprodukt hellgelbe Nadeln, als Nebenprodukt rotbraune Prismen. Die hellgelben Krystalle, das Aurichlorid des i-Corydalins vom Schmp. 135° , färbten sich bei 115° braun, um dann bei 158 bis 159° zu schmelzen. Die rotbraunen Krystalle, das Aurichlorid des i-Corydalins vom Schmp. 159° , schmolzen bei 124 — 125° .

Das gelbe Aurichlorid ließ sich im Wassertrockenschranke ohne Abscheidung von Gold trocknen; es trat hierbei nur eine dunklere Färbung auf.

0,2997 g verloren bei 96—97° 0,0251 g an Gewicht; der Trockenrückstand enthielt 0,076 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $(C_{22}H_{27}NO_4, HCl + AuCl_3)_2 + 7 H_2O$:
H ₂ O 8,37	8,20
Gefunden:	Berechnet für $C_{22}H_{27}NO_4, HCl + AuCl_3$:
Au 27,69	27,75

Nach vorstehenden Beobachtungen dürfte wohl das naturelle Dehydrocorydalin identisch sein mit dem künstlich durch Oxydation des Corydalins darstellbaren Produkt.

3. Alkaloid I.

Die rotbraunen, krystallinischen Massen (A), welche sich nach dem Auflösen des ursprünglichen Corydalisextrakts in verdünntem Alkohol allmählich ausschieden, wurden nach ihrer Isolierung (siehe S. 383) durch wiederholte Umkrystallisation aus siedendem Alkohol gereinigt. Es resultierten auf diese Weise schön rot gefärbte Nadeln, welche in dem Aeußeren an Sanguinarinhydrochlorid erinnerten. Dieselben lösten sich leicht mit roter Farbe in heißem Wasser, sehr schwer dagegen in salzsäurehaltigem Wasser, so daß in der kalt gesättigten wässerigen Lösung durch Zusatz von starker Salzsäure sofort eine reichliche Krystallausscheidung erfolgte.

Daß es sich bei dem Alkaloid I nicht um Sanguinarin handelt, geht schon daraus hervor, daß die wässerige Lösung desselben durch Ammoniak nicht gefällt wird, während die Sanguinarinlösung unter diesen Bedingungen bei vollständiger Entfärbung einen rein weißen Niederschlag liefert. Starke Natronlauge entfärbt zwar die Lösung des Alkaloid I, unter Bildung eines weißlichen, flockigen Niederschlages, teilweise, jedoch läßt sich letzterer nicht wieder in das unveränderte Ausgangsmaterial durch Lösen in Salzsäure verwandeln. Es scheint hierbei eine ähnliche Veränderung des Alkaloids vor sich zu gehen, wie dies bei dem Berberin bzw. dessen Salzen der Fall ist.

Nach seinem Gesamtverhalten trägt das Alkaloid I, ebenso wie das Berberin, den Charakter einer Ammoniumbase. Die analytischen Daten, welche bei der Analyse des Chlorids und Golddoppelsalzes dieser Base gefunden wurden, stimmen mit denen überein, welche das Berberinchlorid bzw. dessen Golddoppelsalz verlangt. Auch läßt sich das Chlorid des Alkaloids I durch Reduktion in eine farblose Base verwandeln, die jedoch nicht mit dem Hydroberberin identisch ist.

1.	0,170 g	des Chlorids verloren im Vakuum bei 100°	0,0143 g.
2.	0,189 „ „ „ „ „ „ „	100°	0,0157 „
Gefunden:			
Berechnet für			
	1.	2.	$C_{20}H_{18}NO_4 \cdot Cl + 2 H_2O:$
	H ₂ O	8,41	8,30
			8,83
1.	0,1472 g	Trockensubstanz lieferten	0,3477 g CO ₂ und
0,0626 g	H ₂ O.		
2.	0,1773 g	Trockensubstanz lieferten	0,410 g CO ₂ und
0,071 g	H ₂ O.		
3.	0,1085 g	Trockensubstanz lieferten	nach Carius
0,0425 g	AgCl.		
4.	0,1679 g	Trockensubstanz lieferten	nach Carius
0,0669 g	AgCl.		

	Gefunden:				Berechnet für
	1.	2.	3.	4.	$C_{20}H_{18}NO_4 \cdot Cl:$
C	64,42	64,52	—	—	64,60
H	4,76	4,58	—	—	4,85
Cl	—	—	9,68	9,85	9,56

Aurichlorid des Alkaloids I.

Gießt man die wässrige Lösung des Alkaloidchlorids in überschüssige, mit Salzsäure angesäuerte Goldchloridlösung, so scheidet sich ein amorpher, rotbrauner Niederschlag aus. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol läßt sich derselbe in dunkel rotbraune Nadeln überführen, welche sich über 280° zersetzen, ohne zuvor zu schmelzen.

Zur Analyse diente die direkte Fällung, nachdem dieselbe sofort abgesogen, mit wenig Wasser gewaschen und zwischen Fließpapier getrocknet war.

0,1726 g der zuvor bei 100° getrockneten Substanz enthielten 0,0505 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{18}NO_4 \cdot Cl, AuCl_3:$
Au 29,26	29,21

Reduktion des Alkaloidchlorids I.

Die rotgefärbte wässrige Lösung des Chlorids wurde unter Zusatz von Alkohol so lange mit Zink und Salzsäure in der Wärme behandelt, bis die Lösung nahezu entfärbt und die intermediär ausgeschiedenen roten Kryställchen verschwunden waren. Hierauf wurde die Lösung mit Ammoniak stark alkalisch gemacht und mit Chloroform-Aether wiederholt ausgeschüttelt. In Rücksicht auf die Lichtempfindlichkeit und leichte Veränderlichkeit wurde die erhaltene Chloroform-Aetherlösung bei Lichtabschluß im Exsikkator über Paraffin freiwillig verdunstet. Hierbei resultierten farblose

Dieselbe wurde zur weiteren Reinigung heiß in verdünnter Salzsäure gelöst und die filtrierte Lösung der Krystallisation überlassen. Es schied sich alsbald ein aus feinen, sternförmig gruppierten Nadeln bestehender Krystallbrei aus, welcher abgesogen und nochmals aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert wurde. Dieses Hydrochlorid war in reinem Wasser, selbst in der Siedehitze, sehr schwer löslich, leichter löste es sich nach Zusatz von etwas Salzsäure.

Die aus diesem Hydrochlorid durch Sodalösung abgeschiedene freie Base wurde nach dem Auswaschen und Trocknen aus einem Gemisch von Alkohol und Chloroform umkrystallisiert. Aus dieser Lösung schieden sich farblose, durchsichtige Krystalle ab, deren Schmelzpunkt bei 237—239° lag. Bei Licht färbten sich diese Krystalle gelb. Gegen Alkaloidreagentien zeigte dieses Alkaloid das folgende Verhalten:

Konzentrierte Schwefelsäure.	farblos,
Konzentrierte Salpetersäure.	gelb,
Erdmann's Reagens	gelb,
Froehde's Reagens	rotviolett, braunviolett, grün,
Mandelin's Reagens	grün.

Der Schmelzpunkt dieses Alkaloids und auch das Verhalten desselben gegen obige Alkaloidreagentien stimmt mit den Angaben überein, welche Ziegenbein und Bruns über das Corybulbin machen. Auch die Gelbfärbung, welche das vorliegende Alkaloid am Licht erleidet, sowie das Verhalten seines Hydrochlorids stimmt mit Corybulbin überein.

6. Protopin.

Das Protopin ist als ein Bestandteil von so vielen Pflanzen aus der Familie der Papaveraceen und Fumariaceen aufgefunden worden, daß dasselbe von E. Schmidt als das Leitalkaloid dieser Pflanzenfamilien angesprochen wurde. Auffallenderweise konnte dasselbe jedoch bisher aus den Knollen von *Corydalis cava*, einer Pflanze, welche den Papaveraceen und Fumariaceen nahesteht, nicht isoliert werden.

Allerdings glaubte Battendier¹⁾ die Gegenwart dieses Alkaloids in den Stengeln von *Corydalis cava* konstatiert zu haben, indessen konnte Haars²⁾ diese Angabe bei der Untersuchung der Stengel, der Blätter und der Knollen jener Pflanze nicht bestätigen.

¹⁾ Compt. rend. 114, 1122.

²⁾ Dieses Archiv 1905, 154.

Aus den vorliegenden Untersuchungen der chinesischen Corydalisknollen geht die biologisch interessante Tatsache hervor, daß das Protopin wirklich in der Corydalis, und zwar in diesem Falle in beträchtlicher Menge vorkommt.

Die aus den verschiedenen Krystallfraktionen isolierten, durch ihre Schwerlöslichkeit in Alkohol und das charakteristische Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure gekennzeichneten Protopine schmolzen zunächst zwischen 197 und 202°. Beim Umkrystallisieren dieser Produkte aus Chloroform-Alkohol schied sich das Protopin in sehr verschiedenartigen Formen aus, eine Eigentümlichkeit, welche bereits früher hier bei dem Protopin verschiedenen Ursprungs beobachtet worden war. Ich erhielt durchsichtige, glasglänzende, monokline Säulen neben undurchsichtigen, warzenartigen Gebilden und Warzen, in die derbe Krystalle eingebettet waren. Durch Wechsel in den Mengenverhältnissen des zur Umkrystallisation angewendeten Chloroform-Alkohols lassen sich jedoch die verschiedenen Protopinformen leicht ineinander überführen. Bei Anwendung eines Chloroform-Alkoholgemisches (1:1) erhielt ich unter anderem bei langsamer Verdunstung ein großes Krystallaggregat, welches in seiner Gestalt an eine Nelkenblüte erinnerte, indem sich der Kelch aus großen, die Blumenkrone aus kleinen Krystallwarzen zusammensetzte.

Ueber den Schmelzpunkt des Protopins liegen in der Literatur verschiedene Angaben vor, schwankend zwischen 201 und 207°. Das aus den Knollen von *Corydalis ambigua* isolierte Protopin schmolz im reinen Zustande, im Einklang mit den Angaben von W i n t g e n, R. F i s c h e r u. a., bei 207°.

In den Löslichkeitsverhältnissen stimmte das Corydalis-Protopin vollständig mit dem Protopin anderer Provenienz überein. Namentlich zeigte es das charakteristische, zur Trennung von anderen Basen wiederholt benutzte Verhalten, im frisch gefällten, amorphen Zustande leicht in Aether löslich zu sein, jedoch in dem Maße, wie es in die krystallinische Form übergeht, sich aus dem Aether nahezu vollständig wieder auszuschcheiden. Die auf diese Weise erhaltenen Krystallausscheidungen schmolzen zunächst bei 200°, zeigten jedoch nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform-Alkohol auch den Schmp. 207°.

In dem Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure, konzentrierte Salpetersäure, E r d m a n n's Reagens, F r o e h d e's Reagens und M a n d e l i n's Reagens zeigte das Corydalis-Protopin keinerlei Verschiedenheit von den Angaben, welche in der Literatur über Protopin verschiedenen Ursprungs vorliegen.

Bei 100° verlor das Corydalis-Protopin nichts an Gewicht.

1. 0,1761 g (Krystallwarzen) lieferten 0,4348 g CO₂ und 0,0886 g H₂O.

2. 0,1844 g (Krystallwarzen) lieferten 0,4587 g CO₂.

3. 0,154 g (durchsichtige Krystalle) lieferten 0,3837 g CO₂ und 0,0746 g H₂O.

4. 0,1662 g (durchsichtige Krystalle) lieferten 0,4141 g CO₂ und 0,0802 g H₂O.

	Gefunden:				Berechnet für
	1.	2.	3.	4.	C ₂₀ H ₁₉ NO ₅ :
C	67,34	67,84	67,94	67,96	67,98
H	5,63	—	5,31	5,36	5,38

Protopinnitrat.

Das durch Lösen von Protopin in erwärmter, sehr verdünnter Salpetersäure erhaltene Nitrat schied sich beim Erkalten dieser Lösung in kleinen, farblosen, warzenförmig gruppierten Kryställchen aus. Dieses Salz verlor bei 100° nicht an Gewicht.

0,107 g lieferten 0,2241 g CO₂ und 0,048 g H₂O.

	Gefunden:	Berechnet für C ₂₀ H ₁₉ NO ₅ , HNO ₃ :
C	57,39	57,69
H	5,04	4,81

Protopinhydrochlorid.

Dieses Hydrochlorid scheidet sich aus verdünnter wässriger Lösung in zwei Formen aus: kleine, derbe Prismen, die bei 100° nicht an Gewicht verlieren, und lange, 6 Mol. Krystallwasser enthaltende Nadeln. Die aus beiden Krystallformen regenerierte Base schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform-Alkohol je bei 207°.

Eykman¹⁾ und auch Hopfgartner²⁾ beobachteten bei dem Protopin aus *Macleya cordata*, daß die neutrale wässrige Lösung des Hydrochlorids beim Einengen auf dem Wasserbade nur einen amorphen Rückstand liefert, der jedoch beim Reiben mit einem Glasstabe krystallinisch wird. Das Hydrochlorid des Corydalis-Protopins zeigte die gleiche Erscheinung. Dagegen konnte ich nicht die Angabe Hopfgartner's bestätigen, daß das Protopinhydrochlorid bei 150° nichts an Gewicht verliert und dennoch 1/4 Mol. Krystallwasser enthält.

1. 0,195 g (derbe Prismen) verloren bei 100° nichts an Gewicht und lieferten 0,4401 g CO₂ und 0,094 g H₂O.

2. 0,9702 g (derbe Prismen) verloren bei 100° nichts an Gewicht und lieferten 0,3564 g AgCl.

¹⁾ Daigakukiyo X.

²⁾ Monatsh. d. Chem. 19, 192.

Gefunden:		Berechnet für
1.	2.	$C_{20}H_{19}NO_5$, HCl:
C 61,36	—	61,62
H 5,37	—	5,17
Cl —	9,08	9,10

1. 0,2497 g (Nadeln) verloren bei 100° im Vakuum 0,0546; der Trockenrückstand lieferte 0,4418 g CO_2 und 0,0927 g H_2O .

2. 0,5074 g (Nadeln) verloren bei 100° getrocknet 0,1116; der Trockenrückstand lieferte 0,149 g AgCl.

Gefunden:		Berechnet für:
1.	2.	$C_{20}H_{19}NO_5$, HCl + 6 H_2O :
H_2O 21,87	21,90	21,70

Gefunden:		Berechnet für:
1.	2.	$C_{20}H_{19}NO_5$, HCl:
C 61,81	—	61,62
H 5,30	—	5,17
Cl —	9,30	9,10

Bei der Chlorbestimmung wurde die wässrige Lösung des Protopinhydrochlorids zunächst durch Fällung mit chlorfreiem Natriumkarbonat von Protopin befreit und dann das Filtrat hierzu verwendet.

Protopinplatinchlorid.

Die Angaben, welche über den Wassergehalt des Protopinplatinchlorids in der Literatur vorliegen, weichen beträchtlich von einander ab. *Selle*¹⁾ und *Koenig*²⁾ fanden für das Doppelsalz des Chelidonium-Protopins 4 Mol. Krystallwasser, *Hesse*³⁾ für das des Opium-Protopins nur 2 Mol. Den gleichen Wassergehalt ermittelte *Eykman* für *Macleya*-Protopin. Im Platindoppelsalz des *Sanguinaria*-Protopins fand *Tietz*⁴⁾ zwar ebenfalls 4 Mol. Krystallwasser, jedoch konnten hiervon bei 100° nur 2 Mol. verjagt werden. *Wintgen* (l. c.) erhielt aus Chelidonium-Protopin ein Platindoppelsalz, welches nur 0,8—1% an Gewicht beim Trocknen verlor.

Das von mir aus Corydalis-Protopin dargestellte Platindoppelsalz enthielt 4 Mol. Krystallwasser, welche bereits bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum über Schwefelsäure abgegeben wurden. Bei 100° trat alsdann kein weiterer Gewichtsverlust ein.

Da das Protopinplatinchlorid nicht im gut krystallisierten Zustande erhältlich ist, so dürfte auf diese Differenzen kein allzu großer Wert zu legen sein.

¹⁾ Dieses Archiv 1890, 441.

²⁾ Ibidem 1893, 174.

³⁾ Ann. d. Chem. Supplm. 8, 318.

⁴⁾ Dieses Archiv 1893, 173.

Zur Darstellung des Protopinplatinchlorids wurde die Lösung des Hydrochlorids unter Umrühren in salzsäurehaltige, im Ueberschuß befindliche Platinchloridlösung eingetragen, der entstandene hellgelbe Niederschlag sofort abgesogen, mit wenig Wasser nachgewaschen und zwischen Fließpapier getrocknet. Es wurde hierzu sowohl Protopinhydrochlorid, welches wasserfrei krystallisiert war, als auch solches mit 6 Mol. Krystallwasser verwendet, ohne daß eine Differenz in der Zusammensetzung des Platindoppelsalzes eintrat.

1.	0,3468 g verloren im Vakuum	0,0221 g an Gewicht	
2.	0,9484 „ „ „ „	0,0573 „ „ „	
	Gefunden:	Berechnet für	
1.	2.	$2(C_{20}H_{19}NO_5, HCl) + PtCl_4 + 4 H_2O:$	
H ₂ O	6,37 6,04		6,27
1.	0,3247 g Trockensubstanz	enthielten	0,0567 g Pt.
2.	0,8911 „ „ „ „		0,1573 „ „
	Gefunden:	Berechnet für	
1.	2.	$2(C_{20}H_{19}NO_5, HCl) + PtCl_4:$	
Pt	17,47 17,65		17,49

Protopinaurichlorid.

Nach Angaben von Tietz (l. c.) bildet das Aurichlorid des Sanguinaria-Protopins ein rotbraunes amorphes Pulver, welches 1 Mol. Krystallwasser enthält. Wintgen und Koenig (l. c.) gewannen diese Verbindung dagegen im krystallinischen, wasserfreien Zustande.

Durch Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol gelang es auch mir das amorphe Doppelsalz in kleine, rotbraune, warzenförmige Kryställchen überzuführen, jedoch mischte sich denselben leicht eine kleine Menge metallischen Goldes bei. Ich habe daher für die Analyse die amorphe Verbindung, welche entsprechend dem Platindoppelsalze dargestellt worden war, verwendet.

0,3178 g verloren im Exsikkator nichts an Gewicht. Bei 100° im Vakuum wurden 0,008 g H₂O abgegeben.

Gefunden: Berechnet für $C_{20}H_{19}NO_5, HCl + AuCl_3 + H_2O:$

H ₂ O	2,51		2,53
1.	0,3098 g getrocknetes Aurichlorid	enthielten	0,0880 g Au.
2.	0,2188 „ „ „ „		0,0618 „ „
	Gefunden:	Berechnet für	
1.	2.	$C_{20}H_{19}NO_5, HCl + AuCl_3:$	
Au	28,40 28,22		28,38

Nach den vorstehend verzeichneten Beobachtungen kann es wohl keinem Zweifel unterliegen, daß das aus den Knollen von *Corydalis ambigua* isolierte Protopin mit dem Protopin anderen Ursprungs identisch ist.