dort beobachtete Eigenschaft der Triboluminescenz mit dem hier beschriebenen Alkaloid aus *Corydalis cava* eine gewisse Aehnlichkeit aufweist. Da jedoch die bisher von ihm veröffentlichten Farbreaktionen eine große Verschiedenheit von den von mir bei dem Alkaloid $C_{21}H_{28}NO_7$ festgestellten aufweisen und Analysen noch nicht ausgeführt wurden, so ist eine Identität beider Alkaloide nicht wahrscheinlich, jedenfalls aber jetzt noch nicht festzustellen.

Das bei $137,5^{\circ}$ schmelzende Alkaloid zeigt in seiner Zusammensetzung eine gewisse Aehnlichkeit mit dem bei 132° schmelzenden Hydrastin; diesem kommt die Formel $C_{21}H_{21}NO_6$ zu, jenem habe ich die Formel $C_{21}H_{28}NO_7$ zugesprochen. Beide Alkaloide enthalten zwei OCH_3 -Gruppen und eine NCH_3 -Gruppe.

Auch für das Alkaloid $C_{21}H_{28}NO_7$ habe ich aus den oben angeführten Gründen zur Zeit noch keinen Namen gewählt. Die Versuche werden fortgesetzt.

Zusammenstellung der Resultate:

1. Das Kraut von *Corydalis cava* enthält außer amorphen Basen von den bekannten Corydalisalkaloiden nur Bulbocapnin und zwei bisher nicht aufgefundene $C_{21}H_{21}NO_6$ und $C_{21}H_{28}NO_7$.

2. Protopin hat sich auch im Kraute von *Corydalis cava* nicht auffinden lassen.

B. Untersuchungen über die Konstitution des Corydalins.

Von Dr. Otto Haars.

Das Corydalin gehört zu den wenigen Alkaloiden, deren Konstitution als ziemlich genau erforscht gelten kann. Freund und Josephi, ferner Ziegenbein hatten während der neunziger Jahre die Molekularformel zu $C_{22}H_{27}NO_4$ endgültig festgelegt und dadurch bewiesen, daß frühere Autoren, die über das Corydalin gearbeitet hatten, stets Basengemische, nie aber das reine Corydalin analysiert hatten.

Wenn nun heute die Konstitution des Corydalins bereits als feststehend angenommen werden darf, so gebührt das Verdienst der Erforschung der Strukturformel den englischen Chemikern Dobbie und Lauder¹⁾, die auf rein chemischem Wege ihr Ziel erreichten, andererseits J. Gadamer²⁾, der auf Grund physikalisch-chemischer Beobachtungen zu denselben Schlüssen gelangte wie Dobbie und

¹⁾ Transact. of the Chem. Soc. 1894 Corydaline Part III, 1897 Corydaline Part IV, 1899 Corydaline Part VI, 1902 Corydaline Part VII.

²⁾ Gadamer, Arch. d. Pharm. 240, 43 u. f.

Lauder. Wesentlich erleichtert wurde diesen Forschern die Arbeit, da von E. Schmidt und seinen Schülern sehr bald erkannt war, daß in dem Corydalin ein Alkaloid vorliegt, welches zu dem Canadin und damit zum Berberin in sehr naher Beziehung steht, deren Konstitution durch die Arbeiten von Perkin jr., E. Schmidt und J. Gadamer bekannt ist.

Für diese Beziehungen sprach hauptsächlich die Tatsache, daß das Corydalin selbst farblos, durch Oxydation mit Jod in alkoholischer Lösung in die um 4 Wasserstoffatome ärmere, gelb gefärbte Base Dehydrocorydalin übergeführt werden konnte, eine Eigenschaft, die ganz in Uebereinstimmung mit dem Verhalten des Canadins stand, das durch E. Schmidt unter gleichen Bedingungen in Berberin verwandelt worden war.

In Erkenntnis dieser Tatsachen gelangten Dobbie und Lauder durch geschickt ausgeführte Oxydation zu einer Reihe von Körpern, welche den Abbau des Corydalins deutlich veranschaulichen und die von ihnen aufgestellte Konstitutionsformel beweisen. Das folgende von ihnen¹⁾ aufgestellte Schema soll hier zur Uebersicht wiedergegeben werden.

¹⁾ Transact. of the Chem. Soc. 1902, S. 147.

Während Dobbie und Lauder früher unter den Oxydationsprodukten eine Corydalinsäure genannte Substanz aufführten, deren Existenz jedoch durch die Nachprüfungen Martindale's in Frage gestellt wurde, haben sie dieselbe jetzt fallen gelassen. Martindale¹⁾ hatte bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat stets nur Hemipinsäure erhalten und keine stickstoffhaltige Säure — der Corydalinsäure war die Formel $C_{11}H_5N_8(OCH_3)_4(COOH)_4$ zugesprochen worden.

Martindale äußert daher die Ansicht, daß die von Dobbie und Lauder als Corydalinsäure bezeichnete Substanz aus einem Gemisch von Hemipinsäure und einer kleinen Menge stickstoffhaltiger Substanz bestanden habe.

In einer späteren Veröffentlichung gegen Dobbie und Lauder zu, daß die fragliche Corydalinsäure aus einem schwer löslichen über-sauren Ammonsalz der Hemipinsäure bestanden habe von der Formel:

Dobbie und Lauder führen unter ihren Oxydationsprodukten neben der o-Hemipinsäure auch die m-Hemipinsäure auf. Martindale und Ziegenbein²⁾ haben nur o-Hemipinsäure bei ihren Oxydationen erhalten. Für die Konstitutionsformel des Corydalins ist die Entscheidung, ob beide Hemipinsäuren entstehen von Wichtigkeit. Nimmt man nur o-Hemipinsäure unter den Oxydationsprodukten an, so kommt man zu folgender Formel:

Sind dagegen beide Hemipinsäuren unter den Oxydationsprodukten, so ändert sich die Formel in dieser Weise:

Diese Frage bedurfte daher einer Entscheidung. Auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. Gadamer habe ich es unternommen,

1) Inaug.-Diss. Marburg 1898.

2) Inaug.-Diss. Marburg 1896.

die von Dobbie und Lauder durchgeführten Oxydationen des Corydalins nachzuprüfen. Auf die Abweichungen, die sich dabei in einzelnen Punkten ergeben haben, werde ich am Schlusse der Arbeit eingehen.

Darstellung der Alkaloide aus den Knollen von *Corydalis cava*.

Auf die Darstellung der Alkaloide soll hier nicht näher eingegangen werden; es wurde im allgemeinen das von J. Gadamer¹⁾ angegebene Verfahren eingehalten. Dabei hat sich nun ergeben, daß dieses Verfahren in der Tat viel höhere Ausbeuten gibt, als die frühere übliche Methode, und daß die niedrigeren der früheren Autoren nicht auf den niedrigeren Gehalt des Ausgangsmaterials zurückzuführen sind. Der Liebeshwürdigkeit meines verehrten Lehrers, Herrn Geheimrat Schmidt, verdanke ich nämlich einen kleineren Posten *Corydalis*-knollen, die nachweislich mindestens 10 Jahre alt waren, also etwa aus der Zeit der Arbeiten Ziegenbeins stammten. Bei ihrer Verarbeitung erhielt ich aus 3,65 kg 50,5 g krystallisierte Alkaloide, 103 g durch Rhodanammonium gefällte Basen, von denen nach dem Gadamer-schen Verfahren 31 g krystallisiert erhalten werden konnten, also insgesamt 4,2 %, während Ziegenbein, Martindale und Wagner nur je etwa 1 % isoliert hatten.

Bei frisch bezogener Handelsware stellte sich die Ausbeute allerdings noch etwas günstiger:

10 kg gaben	278 g	krystallisierte Alkaloide
	98 „	durch Rhodanammonium abgeschieden
		krystallisierte Alkaloide,
	116 „	amorphe Basen,
<hr style="width: 10%; margin: 0 auto;"/>		
also insgesamt	492 g	oder 4,9 %.

A. Oxydation des Corydalins mit alkoholischer Jodlösung.

Dehydrocorydalin (freie Base).

Zunächst habe ich die Oxydationsprodukte des Corydalins, welche Dobbie und Marsden²⁾ mit verdünnter Salpetersäure erhalten haben, verfolgt. Das erste ist das Dehydrocorydalin. Diese Base ist zuerst von Ziegenbein³⁾ bei der Oxydation des Corydalins mit alkoholischer

¹⁾ Dieses Archiv 240, 21 [1902].

²⁾ Transaction. of the Chem. Soc. 1897.

³⁾ Arch. d. Pharm. 234, 19.

Jodlösung erhalten und von ihm in ihren salzartigen Verbindungen beschrieben worden.

Versuche, die freie Base zu isolieren, haben beide Forscher angestellt, mit mehr oder weniger Erfolg. Ziegenbein ging den Angaben Gazes¹⁾ über die Darstellung des freien Berberins folgend, von der Acetonverbindung aus und kochte dieselbe mit Chloroform und absolutem Alkohol am Rückflußkühler. Er erhielt auch kleine gelbe Krystalle, deren Zusammensetzung er jedoch nicht ermittelte, die aber entsprechend dem Berberin²⁾ aus Acetonberberin aus salzsaurem Dehydrocorydalin bestanden haben werden.

Dobbie und Marsden gingen von ihrem Nitrat aus, behandelten dieses mit Natriumhydroxyd, extrahierten mit Chloroform, verjagten das Chloroform, lösten den Rückstand in viel heißem Alkohol, ließen denselben freiwillig verdunsten und haben nach der Aufnahme mit Wasser glänzende, gelbe, prismatische Krystalle vom Schmp. 118 bis 120° erhalten. Sie erteilen der freien Base auf Grund ihrer Analyse die Formel $C_{22}H_{28}NO_4 + 4 H_2O$.

Nach meinen Versuchen zur Darstellung der freien Base und nach den dabei gemachten Erfahrungen kann der Körper, den Dobbie und Marsden isoliert haben, nicht das Dehydrocorydalin gewesen sein, denn schon die Anwesenheit geringer Spuren von Feuchtigkeit, ja der Zutritt der atmosphärischen Luft bewirken eine Zersetzung und Bräunung der freien Base, sowie durch Aufnahme von Kohlensäure Bildung des Karbonates, denn das Dehydrocorydalin, welches dem Berberin sehr nahe steht, ist wie dieses eine quartäre Ammoniumbase, welche ebenfalls als Pseudoammoniumbase auftreten kann, und nicht, wie Dobbie und Marsden annehmen, eine tertiäre. Dobbie und Marsden haben für das Dehydrocorydalin eine der Perkinschen Berberinformel nachgebildete Konstitutionsformel aufgestellt und nehmen dementsprechend auch darin eine Parabindung an, und ebenso in den bei weiterer Oxydation daraus entstehenden Säuren, der Corydinsäure und der Corydilsäure, während man nach den neuesten Veröffentlichungen Gadamers über das Berberin (siehe Heft 1 dieses Archivs 1905) das Dehydrocorydalin in seinen Salzen und in wässriger Lösung als echte quartäre Ammoniumbase ansehen muß; dem freien isolierten Dehydrocorydalin, der Pseudobase, aber entweder eine Keton- oder Karbinolformel zuerteilen muß. Die nachstehenden Formelbilder geben dazu die erforderliche Erläuterung:

1) Arch. d. Pharm. 1890, 609.

2) Gordin, Arch. d. Pharm. 1901, 626.

Dem Dehydrocorydalin kommt hiernach die Formel $C_{22}H_{25}NO_5$, nicht wie Dobbie und Lauder angeben $C_{22}H_{23}NO_4$ zu; die Richtigkeit konnte durch die Elementaranalyse bestätigt werden.

Darstellung der freien Base.

Der Darstellung der freien Base stellen sich wegen der großen Empfindlichkeit gewisse Schwierigkeiten entgegen. Bei den ersten Versuchen gelang es nicht zu dem gewünschten Körper zu gelangen, erst nachdem die Versuchsbedingungen anders gestaltet worden waren, konnte von einem Erfolg die Rede sein. Als Ausgangsmaterial diente das schwefelsaure Dehydrocorydalin, welches man aus dem Jodid durch Umsetzen mit Silbersulfat unter Zusatz von Schwefelsäure leicht erhalten kann. Seine wässrige Lösung wurde in einem Scheidetrichter mit 50%iger Kalilauge versetzt und die ausgeschiedene freie Base mit über Natrium destilliertem Aether ausgeschüttelt. Die ätherische

Lösung wurde sofort getrennt und einige Stunden in einem verschlossenen Gefäß mit festem Alkali in Berührung gelassen, dann in ein Gefäß filtriert, aus dem der Aether im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur abdestilliert werden konnte; die zutretende Luft wurde durch Leiten über Natronkalk von Kohlensäure befreit. Als der Aether auf etwa ein Drittel abdestilliert war, schied sich aus der blaßgelblichen Lösung ein gelblich weißer, krystallinischer Körper aus. Zur Beschleunigung der Abscheidung wurde dann die Lösung in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz stark abgekühlt. Die Base wurde alsbald gesammelt und im Vakuumexsiccator über festem Natriumhydroxyd getrocknet.

Nur unter Einhaltung dieser Bedingungen ist es gelungen, die freie Base in analysenreiner Form zu erhalten. Destilliert man den Aether aus dem Wasserbade ab, oder läßt an der Luft freiwillig verdunsten, so scheidet sich sehr bald das flockige kohlensaure Salz ab. Befreit man die ätherische Lösung nicht sorgfältig von jeder Spur Wasser, so scheidet sich die Base als dunkelbraunes Pulver ab. Das freie Dehydrocorydalin bildet, so dargestellt, einen gelblichweißen Körper, der bei 112–113° unter Aufschäumen schmilzt. (Dobbie und Marsden 118–120°).

Die Elementaranalyse lieferte folgende Werte:

1. 0,2158 g Substanz 0,1327 g H₂O und 0,5431 g CO₂.
2. 0,1952 „ „ 0,1155 „ „ „ 0,4906 „

Berechnet für	Gefunden:	
C ₂₂ H ₂₅ NO ₅ :	1.	2.
C = 68,9	68,6	68,5%
H = 6,6	6,9	6,6 „

Es wurden dann weitere Versuche angestellt, um die Ketonnatur des ϕ -Dehydrocorydalins in ähnlicher Weise zu ermitteln, wie es Gadamer in der oben zitierten Arbeit für das Berberin getan hat.

Dehydrocorydalinoxim.

Bekanntlich wird durch die Bildung eines Oxims der Aldehyd- resp. Ketoncharakter einer Verbindung bewiesen, das doppelt gebundene Sauerstoffatom wird aus dem Molekül unter Ersetzung durch die NOH-Gruppe eliminiert, was folgende allgemeine Gleichung zum Ausdruck bringt:

Beim Dehydrocorydalin würde sich der Vorgang durch folgende Formel veranschaulichen lassen:

Den Versuch führte ich in folgender Weise aus. Ich stellte mir zunächst eine alkoholisch-ätherische Lösung von freiem Hydroxylamin dar.

2,2 g Hydroxylaminchlorhydrat rieb ich in einer Porzellanschale mit 4,6 g krystallisiertem Natriumkarbonat zusammen. Die Masse verflüssigte sich sehr bald. Nachdem ich 20 ccm absoluten Alkohol hinzugefügt hatte, erwärmte ich gelinde auf dem Wasserbade, um das Kohlensäureanhydrid zu verjagen und spülte die Lösung mit absolutem Aether in ein 110 ccm-Kölbchen, das ich bis zur Marke nach dem Erkalten auffüllte. Inzwischen hatte ich 2,0 g saures schwefelsaures Dehydrocorydalin in Wasser gelöst, mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und mit absolutem Aether ausgeschüttelt.

20 ccm der ätherischen Hydroxylaminlösung wurden dann mit der ätherischen Lösung der freien Base in einem Becherglase vereinigt und einige Tage sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit hatten sich am Boden des Gefäßes hell bis orangegelbe, spröde, leicht zerreibliche Krystalle von übereinander gewachsenen Rhomboedern gebildet in einer Menge von 0,74 g. Die Verbindung schmolz bei 165° unter Aufschäumen. Bemerkt sei noch, daß verschiedene unter anscheinend den gleichen Bedingungen angestellte Versuche negativ verlaufen sind. Daß aber hier tatsächlich das Oxim des Dehydrocorydalins vorlag, beweist die Analyse:

0,1512 g Substanz 0,0910 g H₂O und 0,3662 g CO₂.

0,1634 g Substanz 10,4 ccm N bei 20° und 749 mm Druck.

Berechnet für C₂₂H₂₆N₂O₃:

C = 66,3

H = 6,6

N = 7,0

Gefunden:

66,1%

6,7 „

7,1 „

Kondensationsprodukt des Dehydrocorydalins mit Dimethylparaphenylendiamin.

Da durch die Bildung eines Oxims die Ketonformel für das ϕ -Dehydrocorydalin wahrscheinlich gemacht worden, wurde auch versucht, ein Kondensationsprodukt mit Paraamidodimethylanilin dar-

zustellen. Dessen Bildung war um so leichter zu erwarten im Sinne nachstehender Gleichung, als beide Körper in ätherischer Lösung leicht zusammengebracht werden konnten:

Zur Darstellung der freien Base Paraamidodimethylanilin stellte ich zunächst nach dem Vorbilde von C. Wurster¹⁾ das Zinndoppelsalz derselben dar. Dasselbe ist in gut ausgebildeten an der Luft haltbaren Krystallen leicht zu erhalten, wenn man eine Lösung des salzsauren Paraamidodimethylanilins mit Zinnchlorür und Salzsäure versetzt und die bräunlich gefärbte Lösung mit etwas Tierkohle entfärbt. Nach dem Eindampfen der Lösung scheidet sich das Zinndoppelsalz in wohl ausgebildeten Krystallen in fast theoretischer Ausbeute ab. Das feinverteilte Zinndoppelsalz wurde durch starke Natronlauge zerlegt und die freie Base mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde filtriert und mit einer ätherischen Lösung des Dehydrocorydalins, die ich durch Zerlegung des sauren schwefelsauren Salzes mit starker Natronlauge hergestellt hatte, vereinigt. Der Aether wurde bis auf ein kleines Volumen abdestilliert und der Rest der Lösung in einem kleinen Becherglas, das mit einem Uhrglas bedeckt wurde, der Krystallisation überlassen. Es schied sich sehr bald ein gelber flockiger Körper ab, der beim Betrachten mit der Lupe deutliche krystallinische Nadelchen erkennen ließ, aber auch eine geringe Menge eines derben, gelbbraun gefärbten Körpers hatte sich gebildet. Ich sammelte das Reaktionsprodukt auf einem Tonteller und las die gelbbraun gefärbten warzenförmigen Krystalle sorgfältig aus. Der Schmelzpunkt war kein scharfer, bei 120° fingen sie an zu sintern und waren bei 130° zu einer rotbraunen Flüssigkeit geschmolzen. Ob sich der erwartete Körper gebildet hatte, darüber konnte eine Stickstoffbestimmung leicht eine Entscheidung herbeiführen:

0,0885 g Substanz 7,0 ccm N bei 17° und 749 mm Druck.

Berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{N}_3\text{O}_4$:

N = 8,4

Gefunden:

8,9%.

¹⁾ Ber. 12, 1, S. 523.

Hiernach kann es wohl keinem Zweifel unterliegen, daß das Dehydrocorydalin tatsächlich in der oben beschriebenen Weise mit dem Dimethylparaphenyldiamin reagiert hat und so für die Ketoformel des Dehydrocorydalins ein weiterer Beweis erbracht ist.

Versuche zur Spaltung der optisch-inaktiven Corydaline in ihre Komponenten.

Bei der Reduktion des Dehydrocorydalins entstehen, wie J. Gadamer mit H. Wagner¹⁾ beobachtet haben, bisweilen zwei inaktive Basen, die mit dem naturellen Corydalin isomer sind, eines, das normale, vom Schmp. 135° und ein zweites, nur in einzelnen Fällen erhaltenes, vom Schmp. 158—159°. Die Versuche, diese inaktiven Corydaline in ihre optisch aktiven Komponenten zu spalten, haben nur bei dem letzteren insoweit einen Erfolg gehabt, als es Gadamer gelungen ist, mit Hilfe von Bromkampfersulfosäure zwei Salze zu erhalten, von denen das eine mit Ammoniak zerlegt und Chloroform ausgeschüttelt eine rechtsdrehende, das andere eine linksdrehende gab. Zur Reindarstellung der optisch aktiven Komponenten erschien das Material zu gering. Es war daher meine nächste Aufgabe die Bedingungen aufzusuchen, unter denen das inaktive Alkaloid vom Schmp. 158—159° gebildet wird. Es ist mir das aber nicht gelungen, obwohl ich gewiß zwanzig verschiedene Versuche ausgeführt und dabei die Bedingungen so variiert habe, als es nur möglich erscheint. Diese Frage ist also noch offen. Ich habe aber mit dem vorhandenen nicht einmal ganz reinen Material (1,55 g) versucht, die Spaltung durchzuführen und die optisch aktiven Basen selbst zu isolieren.

Spaltung des inaktiven Corydalins vom Schmp. 158—159°.

Die obigen 1,55 g löste ich in der berechneten Menge $\frac{n}{1}$ Salzsäure (4,2 ccm) auf, verdünnte mit Wasser und fügte 1,4 g bromkampfersulfosaures Ammon, in 20 g Wasser gelöst, hinzu. Es fiel ein weißer Niederschlag, der sich jedoch beim Erwärmen löste, gleichzeitig entstand eine geringe ölige Abscheidung, welche fest an den Wandungen des Gefäßes haftete; als diese mit Alkohol aufgenommen wurde, verwandelte sie sich in rötlichbraune Krystalle, aus deren Schmelzpunktbestimmung (155°) hervorging, daß sie aus unverändertem freien inaktivem Corydalin bestanden. Die hellgelbe Flüssigkeit wurde filtriert und in einen Vakuumexsiccator gestellt. Nach Verlauf von zwei Tagen hatten sich weiße, halbkugelförmige Krystalldrusen abgeschieden. Dieselben wurden gesammelt (1,95 g) und die Mutterlauge weiter

1) Dieses Archiv 240, 37 [1902].

eingedampft. Die Krystalle wurden zerrieben, in Wasser gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade eingengt. Die erste Abscheidung von bromkampfersulfosaurem Corydalin (0,38 g) wurde mit Ammoniak in einem kleinen Scheidetrichter zerlegt und die freie Base mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformlösung wurde zu 25 ccm aufgefüllt und im Polarisationsapparat auf ihre optische Aktivität geprüft. Die Lösung zeigte eine schwache Linksdrehung. Im Mittel ergab sich

$$\alpha_D = -0,6.$$

Die Länge des Rohres betrug 1,886 dm. Daraus berechnet sich

$$[\alpha]_D^{20} = -38,55^\circ.$$

$[\alpha]_D^{20}$ beträgt für das naturelle Corydalin $+300,1^\circ$. 0,38 g bromkampfersulfosaures Corydalin entsprechen aber 0,2033 g freier Base, von welcher der 7,78. Teil eine Zerlegung erfahren hätte ($=0,0333$ g), wenn die beobachtete Drehung von l-Corydalin von $[\alpha]_D = -300,1^\circ$ herrührte.

Die zweite Krystallisation des bromkampfersulfosauren Corydalins (0,39 g) wurde in der gleichen Weise behandelt. Der abgelesene Winkel betrug $\alpha_D = +1,3^\circ$.

Es berechnet sich also

$$[\alpha]_D^{20} = +81,36^\circ,$$

was einer Zerlegung des 3,68. Teiles der in 0,59 g bromkampfersulfosaurem Corydalin enthaltenen freien Base gleichkäme. Bei der dritten Krystallisation (0,66 g) wurde unter den gleichen Bedingungen eine Linksdrehung von $\alpha = -1,3^\circ$ wahrgenommen:

$$[\alpha]_D^{20} = -48,07^\circ.$$

Es hätte also hier eine Zerlegung des 6,24. Teiles stattgefunden.

Die beiden linksdrehenden Fraktionen vereinigte ich, ließ das Chloroform vor dem Gebläse verdunsten und nahm den Rückstand mit der berechneten Menge N-Salzsäure und etwas Wasser auf. Die die rechtsdrehende Modifikation enthaltende Lösung behandelte ich in gleicher Weise. Diese salzsauren Lösungen versetzte ich nun, um eine weitere Spaltung hervorzurufen, mit berechneter Menge bromkampfersulfosaurem Ammon ($=\frac{1}{2}$ Molekül). Als ich das gebildete bromwasserstoffsäure Corydalin zerlegte, konnte ich nur konstatieren, daß eine weitere Spaltung nicht eingetreten war, die Ablenkung des polarisierten Lichtstrahles war im wesentlichen dieselbe geblieben.

Ich versuchte nun meinem Ziele näher zu kommen, indem ich die freie Base aus Alkohol umkrystallisierte, in der Hoffnung, daß der bisher nicht gespaltene Anteil zuerst auskrystallisieren würde und die Mutterlaugen dann die Rechts- resp. Links-Modifikationen enthalten würde. Ich ließ daher die Chloroformlösungen vor dem Gebläse ver-

dunsten und nahm den Rückstand mit etwas Alkohol auf. Nach einiger Zeit schied sich ein Teil der freien Base ab, der, in das salzsaure Salz verwandelt, sich als optisch inaktiv erwies.

Von diesem salzsauren inaktiven Salz führte ich eine Krystallwasserbestimmung aus, welche ergab, daß auch dieses Salz gleich dem salzsauren Corydalin und dem salzsauren i-Corydalin (vom Schmp. 135°) 2 Moleküle Krystallwasser enthält, die bereits im Vakuum über Schwefelsäure abgegeben wurden.

0,4190 g verloren über H_2SO_4 im Vakuum 0,030 g.

Berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{NO}_4 \cdot \text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$: Gefunden:
8,1 7,2%.

Die Mutterlaugen mußten jetzt eine stärkere Drehung aufweisen, als bisher festgestellt war, da ja nicht drehende Anteile auskrystallisiert waren.

Ich fügte zunächst die berechnete Menge N.-Salzsäure hinzu und sammelte das gebildete salzsaure Salz und führte auch hier eine Krystallwasserbestimmung in beiden Fraktionen aus:

0,2243 g (d-Modifikation) verloren über Schwefelsäure im Vakuum 0,0053 g.

Berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{NO}_4 \cdot \text{HCl} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$: Gefunden:
2,2 2,4%.

0,2220 g (l-Modifikation) verloren über Schwefelsäure im Vakuum 0,0054 g.

Berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{NO}_4 \cdot \text{HCl} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$: Gefunden:
2,2 2,4%.

Während also das inaktive salzsaure Corydalin (158°) zwei Moleküle Wasser verlor, konnte unter den gleichen Bedingungen hier in den salzsauren Salzen, welche die d- resp. l-Modifikation enthalten mußten, nur ein halbes Molekül Wasser nachgewiesen werden. Bei der Prüfung im Halbschattenapparat ergab sich folgendes Resultat:

0,2157 g (d-) wurden zu 15 ccm H_2O aufgefüllt bei 20° und im 2 dm-Rohr polarisiert:

$$\alpha_D = +2,45$$

$$[\alpha]_D^{20} = +82,33^\circ.$$

0,2140 g (l-) wurden zu 15 ccm H_2O aufgefüllt bei 20° und im 2 dm-Rohr polarisiert:

$$\alpha_D = -2,35$$

$$[\alpha]_D^{20} = -85,19^\circ 1).$$

1) Das spezifische Drehungsvermögen des salzsauren Salzes des naturellen Corydalins beträgt:

$$[\alpha]_D^{20} = +259,4^\circ.$$

0,1921 Corydalin (= 0,2111 HCl Corydalin) wurden in 5,5 cm n_{11} HCl gelöst und zu 15 ccm Wasser bei 20° aufgefüllt und im 2 dm-Rohr polarisiert:

$$\alpha_D \text{ betrug } +7,3^\circ.$$

Aus beiden Lösungen habe ich durch Ammoniak die freie Base isoliert, welche im Gegensatz zu der nicht gespaltenen Base aus Aether nicht pulverförmig ausfällt, sondern in wohl ausgebildeten Krystallen erhältlich ist. Der Schmelzpunkt wurde in beiden Fällen zu 152—153° ermittelt. Da, wie erwähnt, die Krystalle gut ausgebildet waren, so konnte eventl. konstatiert werden, ob hemiedrische Flächen an ihnen zu beobachten waren, ferner wie sich diese Krystalle zu der Krystallform des naturellen Corydalins verhielten. Lag hier wirklich das d- und l-Corydalin vor, so mußte die Krystallform dieselbe sein, wie die des naturellen Corydalins.

Herr Privatdozent Dr. Sachs-Breslau hatte die Liebenswürdigkeit, einige Messungen vorzunehmen, wofür ich ihm zu Dank verpflichtet bin. Er teilt darüber folgendes mit:

„Das Krystallsystem des Corydalins war nicht mit absoluter Sicherheit feststellbar. Es erscheint aber höchst wahrscheinlich, daß es das monokline ist. Die Krystalle bestehen dann aus Querflächen, Basis und einer pyramidalen Form, sie sind gestreckt nach der Symmetrieachse. (Epidotausbildung.) Die Basis bildet gegen die Querfläche einen Winkel von ca. 54° (gemessen), gegen die obere rechte Pyramidenfläche einen etwa eben so großen. Letztere bildet mit der anderen Querfläche einen Winkel von ca. 86° (gemessen).

Das d- und l-Corydalin krystallisiert rhombisch. An beiden wurden zwei Tafelflächen und zwei prismatische Formen festgestellt, von denen die eine einen stumpfen Winkel von ca. 40° (gemessen), die andere einen solchen von ca. 80° (gemessen) besitzt.“

Aus diesem Befunde geht unzweideutig hervor, daß der Körper, den ich in oben beschriebener Weise durch bromkämpfersulfosaures Ammon zu spalten versucht habe, nicht das r-Corydalin, als welches ihn Gadamer angesprochen hat, sein kann. Wäre er es, so müßte mindestens die Krystallform dieselbe sein, wie beim naturellen Corydalin, er krystallisiert aber im rhombischen System, während das naturelle Corydalin monoklin auftritt.

Im Molekül des Corydalins sind zwei asymmetrische Systeme enthalten. Es kann also die Inaktivität durch zwei Möglichkeiten zustande kommen, da es ausgeschlossen ist, daß es sich um 2 asymmetrische Systeme von vollständiger Gleichartigkeit handelt. Entweder es ist in einem von zwei Molekülen der Verbindung ein System rechtsdrehend, das andere linksdrehend, während in dem zweiten Molekül in umgekehrter Weise das erste linksdrehend, das andere rechtsdrehend ist. So erhalten wir das Schema:

Es können aber auch in demselben Molekül beide Systeme rechtsdrehend, dann müssen in dem anderen Molekül beide Systeme linksdrehend sein, damit eine Inaktivität zustande kommt:

Gadamer¹⁾ hatte angenommen, daß das inaktive Corydalin vom Schmp. 135° dem ersten Schema entsprechen würde, und der zuweilen bei der Reduktion des Dehydrocorydalins entstehende Körper vom Schmp. 158° dem zweiten, wonach also die Spaltung des bei 158° schmelzenden sich realisieren lassen müßte, während der Spaltung des bei 135° schmelzenden Schwierigkeiten entgegenstehen würden, da beide Systeme einander entgegenarbeiten.

Meine oben ausgeführten Spaltungsversuche, ferner die krystallographischen Messungen haben nicht in dem Sinne entschieden, ich habe immer nur schwächer drehende Komponenten in Händen gehabt. Eine Erklärung für diese Tatsache kann nur die Annahme geben, daß die Verhältnisse gerade umgekehrt liegen, als Gadamer bisher angenommen hatte, daß also das i-Corydalin (158°) dem Typus Traubensäure-i-Weinsäure, also dem ersten Schema entspricht

indem wir in demselben Molekül ein rechtsdrehendes System und ein linksdrehendes gleichzeitig neben einander anzunehmen haben, und daß i-Corydalin (134,5°) dem Typus Traubensäure

entsprechen und seine Spaltung sich auf irgend eine Weise ermöglichen lassen muß.

Versuch, das inaktive Corydalin (135°) durch Tetraacetyl-chinasäure zu spalten.

Wagner hat die Spaltung des i-Corydalins (135°) bereits mit Weinsäure und o-Bromkamptersulfosäure versucht, ohne ein positives Resultat zu erhalten. Eine weitere Möglichkeit lag noch vor, die Spaltung mit Chinasäure zu versuchen. Es stellte sich jedoch hierbei heraus, daß die Chinasäure eine zu schwache Säure war; es fand überhaupt keine Salzbildung statt; das Corydalin krystallisierte unverändert zuerst aus den in molekularen Mengen vereinigten Lösungen der Komponenten wieder aus und ebenso die Chinasäure.

Nach dem Vorgang von E. Fischer, der bei der Spaltung razemischer Amidosäuren durch Darstellung der Benzoylverbindungen,

¹⁾ Arch. d. Pharm. 240, 47.

die Kombination dieser letzteren mit Alkaloiden erreicht hatte, während vor der Benzoylierung ihm diese nicht geglückt war, versuchte ich durch Acetylierung der Chinasäure eine Salzbildung mit dem Corydalin und eventl. eine Spaltung herbeizuführen.

Die Tetraacetylchinasäure stellte ich nach den Angaben, die Erwig und Königs in den Ber. 22, 1461 machen, dar.

Danach wurden 5 g Chinasäure mit 20 ccm Essigsäureanhydrid und mit einem kleinen Stückchen Chlorzink in einem Erlenmeyer am Rückflußkühler erhitzt. Die Reaktion ging sehr schnell vor sich, indem sich die Chinasäure unter Aufbrausen löste. Nachdem noch zehn Minuten im Kochen erhalten worden war, wurde die Lösung in einer Krystallisierschale erst für sich, dann wiederholt unter Zusatz von Alkohol zur Trockne verdampft. Zur Entfernung des Chlorzinks wurde der dickflüssige Rückstand mit der mehrfachen Menge Wasser aufgenommen und diese Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Der ätherischen Lösung wurde die Säure mit Natriumkarbonatlösung entzogen, die Lösung durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt und wieder mit Aether aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb die Säure als eine zähe, durchsichtige Masse, die beim Aufnehmen mit Alkohol auf dem Wasserbade plötzlich krystallinisch erstarrte. Ihr spezifisches Drehungsvermögen ermittelte ich zu:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -22,50.$$

5,120 g zu 100 ccm Alkohol gelöst, lenkte den Lichtstrahl um $\alpha_{\text{D}} = -2,3^{\circ}$ im 2 dm-Rohr ab.

5,0 i-Corydalin (135°) wurden in Alkohol gelöst und mit der molekularen Menge Tetraacetylchinasäure ebenfalls in alkoholischer Lösung versetzt. Auch hier erfolgte zuerst eine Abscheidung von unverändertem Corydalin. Die Lösung wurde von dieser ersten Abscheidung von unverändertem Corydalin abgossen und noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Jetzt schien die Salzbildung vor sich gegangen zu sein. Im Exsiccator blieb schließlich eine klare, zähe, gelbbraunliche Masse zurück, die keine Neigung zur Krystallisation zeigte. Erst als sie mit Chloroform aufgenommen und mit soviel Ligroin versetzt wurde, daß das tetraacetylchinasäure Corydalin anfang sich wolkig auszuscheiden, setzte eine Krystallisation ein. Das tetraacetylchinasäure Corydalin bildete ein gelbliches, krystallinisches Pulver vom Schmp. $115-117^{\circ}$. Ich habe zwei Fraktionen gesammelt, mit Ammoniak zerlegt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Beide erwiesen sich als optisch inaktiv.

Eine endgültige Lösung der Frage zu geben, was wir in dem bei der Reduktion des Dehydrocorydalins zuweilen entstehenden Körper

vom Schmp. 158° zu erblicken haben, ist also durch meine Versuche nicht gelungen. Die Möglichkeit anzunehmen, daß hier garnicht Corydalin vorliegt, daß vielleicht durch Abspaltung einer Methylgruppe ein anderer Körper sich gebildet hat, ist ausgeschlossen, da Zusammensetzung und Verhalten gegen Jod als übereinstimmend mit dem Corydalin gefunden wurden. Die Resultate meiner Versuche sprechen dafür, daß in dem inaktiven Corydalin vom Schmp. 158° i-Corydalin, in dem vom Schmp. 135° r-Corydalin vorliegt. Danach würde es zweckmäßig erscheinen, das erstere als r-Mesocorydalin und seine Komponenten als d- und l-Mesocorydalin zu bezeichnen. Für das letztere bliebe dann die Bezeichnung r-Corydalin übrig.

Die Spaltung auch des letzteren in seine Komponenten, von denen der rechtsdrehende Teil in Krystallform und Drehungsvermögen mit dem natürlichen Corydalin identisch sein muß, ist für die bisher angenommene Konstitution des Corydalins eine wesentliche Stütze. Da mein Erfolg bei diesen Spaltungsversuchen nicht der erwartete war, so war es um so wichtiger, die von Dobbie und Marsden durchgeführten Oxydationen weiter zu verfolgen.

B. Oxydation mit Salpetersäure.

Corydinsäure.

Als dem Dehydrocorydalin bei der Oxydation des Corydalins mit verdünnter Salpetersäure zunächst folgendes Produkt geben Dobbie und Marsden¹⁾ die Corydinsäure an: $C_{18}H_{17}NO_6$. Da sie aus dem Dehydrocorydalin durch Zerstörung eines Benzolkerns entsteht, so kommen Dobbie und Lauder²⁾ zu folgender Konstitutionsformel:

Unter Berücksichtigung der neuen Dehydrocorydalinformel ergibt sich aber als wahrscheinlich nachstehende Formel³⁾, welche durch Wasserabspaltung in ein Betain, welches gleichzeitig eine einbasische

¹⁾ Transact. of the Chem. Soc. 1897, Corydaline part. V.

²⁾ Transact. of the Chem. Soc. 1902, Corydaline part. VII.

³⁾ Gadamer, Arch. d. Pharm. 241, 632.

Säure wäre, übergeht. Letztere würde die empirische Formel: $C_{18}H_{17}NO_6$ besitzen.

Daß die Corydinsäure in der Tat keine zweibasische Säure im eigentlichen Sinne ist, wie Dobbie und Lauder annehmen, geht aus ihrem Verhalten beim Titrieren mit Kalilauge hervor. Es wird beim Titrieren nur soviel Base verbraucht, als zur Bildung eines sauren Salzes nötig wäre, bei Zusatz von mehr Kalilauge tritt, wie durch Lackmus oder Phenolphthalein nachzuweisen ist, alkalische Reaktion ein. Da sich ferner der Methylester der Corydinsäure in Bezug auf die Bildung seiner Salze verhält wie eine quartäre Ammoniumbase, wie ich weiterhin beschreiben werde, so dürfte dies eine weitere Stütze für die obige Konstitution der Corydinsäure sein.

Zu ihrer Darstellung verfuhr ich nach dem von Dobbie und Marsden¹⁾ angegebenen Verfahren. Zwei Liter einer verdünnten Salpetersäure (1:20 1,42 p. sp.) wurden auf dem Wasserbade erhitzt und 10,0 Corydalin nach und nach eingetragen. Die Flüssigkeit wurde sehr bald dunkelrot und als die Oxydation zwei bis drei Tage fortgesetzt war, gab die Flüssigkeit mit Platinchlorid keinen Niederschlag mehr. Sobald dieser Punkt erreicht war, ließ ich die Flüssigkeit einen Tag an einem kühlen Ort stehen. Nach dieser Zeit hatten sich kleine Krystalle abgeschieden, die nach dem Absaugen der Flüssigkeit rot gefärbt erschienen. Beim Auswaschen mit destilliertem Wasser verschwand die rote Farbe und machte einer rein gelben Platz. Es ging jedoch hierbei ein großer Teil der Corydinsäure in Lösung. Die Salpetersäure war nur durch wiederholtes Auswaschen und Umkrystallisieren der Corydinsäure aus Wasser zu entfernen. Die von Dobbie und Marsden angegebene Ausbeute von ungefähr 30% des angewandten Corydalins stimmt mit meinen Resultaten überein. Ich erhielt aus 30 g Corydalin 9,8 g, ein anderes Mal 10,1 g reine Corydinsäure. Bei dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser, in dem die Säure nach meinen Beobachtungen ziemlich schwer löslich ist, bemerkte ich, daß dieselbe in zwei verschiedenen Krystallformen auftritt, einmal in durchsichtigen rhomboedrischen Krystallen und dann in feinen gelben,

1) Transact. of the Chem. Soc. 1897, Corydaline part. V.

undurchsichtigen Nadelchen, die häufig der ersten Krystallform anhafteten. Der Schmelzpunkt der durchsichtigen Rhomboeder lag um einige Grad höher; während die Nadeln bei 218° schmolzen, zeigten jene den Schmelzpunkt 224° . Da die Krystalle sehr klein sind und meist nebeneinander vorkommen, so gelang es nicht, größere Mengen auszulesen. Jedenfalls lieferten beide Formen, als die Säure in Kalilauge gelöst und durch eine Mineralsäure wieder abgeschieden wurde, dieselben gelben Blättchen, deren Schmelzpunkt einheitlich bei 218° lag. Bei ganz allmählichem Erkalten einer Lösung erhielt ich einmal nur jene derberen, gelbbraunlichen Krystalle. Bei den Krystallwasserbestimmungen, die ich ausführte, ergab sich dann, daß diese Krystallform nur ein Molekül Wasser enthielt, während die gelben Nadeln zwei Moleküle enthielten.

Krystallwasserbestimmungen (gelbe Nadeln).

1. 0,3843 g verloren bei 100° im Vakuum getrocknet 0,0367 g.
2. 0,4173 g verloren bei denselben Bedingungen 0,0410 g.
3. 0,1956 g verloren bei denselben Bedingungen 0,0184 g.
4. 0,2425 g (der Rhomboeder) verloren bei denselben Bedingungen 0,0119 g.
5. 0,2195 g (der Rhomboeder) verloren bei denselben Bedingungen 0,0110 g.

Berechnet für	Gefunden:		
$C_{18}H_{17}NO_8 + 2H_2O:$	1.	2.	3.
9,5	9,5	9,8	9,4%.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{18}H_{17}NO_8 + 1H_2O:$	4.	5.
$H_2O = 5,0$	4,9	5,0%.

Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

1. 0,1878 g (krystallwasserfrei, Nadeln) gaben 0,4327 g CO_2 und 0,0865 g H_2O .
2. 0,1858 g (krystallwasserfrei, Nadeln) gaben 0,4310 g CO_2 und 0,0865 g H_2O .
3. 0,1782 g (krystallwasserfrei, Nadeln) gaben 0,4113 g CO_2 und 0,0813 g H_2O .
4. 0,2030 g (krystallwasserfrei, Rhomboeder) gaben 0,4698 g CO_2 und 0,0945 g H_2O .
5. 0,2022 g (krystallwasserfrei, Nadeln) gaben 6,8 ccm N bei 11° und 760 mm Druck.

Berechnet für	Gefunden:				
$C_{18}H_{18}NO_6:$	1.	2.	3.	4.	5.
C = 62,9	62,8	63,3	62,9	63,1%	—
H = 5,0	5,1	5,3	5,1	5,2 „	—
N = 4,1	—	—	—	—	4,0%.

Nach Dobbie und Marsden krystallisiert die Corydinsäure mit $\frac{1}{2}$ Molekül H_2O , nach meinen Untersuchungen mit zwei Molekülen und mit einem. Jene Forscher haben auch die Säure mit Kalilauge titriert und gefunden, daß eine scharfe Endreaktion beim Gebrauch von Phenolphthalein oder Lackmus eintritt und zwar entspricht die Menge an KOH, die verbraucht wird zur Erreichung der Endreaktion derjenigen, welche erforderlich ist zur Bildung des sauren Salzes. Ich habe diese Titration auch ausgeführt und dabei gefunden, daß die Anzahl verbrauchter Kubikzentimeter $\frac{n}{10}$ KOH besser im Einklang steht mit einer mit zwei Molekülen H_2O krystallisierenden Säure als mit $\frac{1}{2}$ Molekül krystallisierenden.

I.

0,1953 g. Corydinsäure	erforderten zur Sättigung	5,1 ccm	$\frac{n}{10}$ KOH.
	Berechnet für $C_{18}H_{17}NO_6 + 2 H_2O$	5,16	" $\frac{n}{10}$ "
" "	$C_{18}H_{17}NO_6 + \frac{1}{2} H_2O$	5,54	" $\frac{n}{10}$ "

II.

0,1831 g Corydinsäure	erforderten zur Sättigung	4,85 ccm	$\frac{n}{10}$ KOH.
	Berechnet für $C_{18}H_{17}NO_6 + 2 H_2O$	4,82	" $\frac{n}{10}$ "
" "	$C_{18}H_{17}NO_6 + \frac{1}{2} H_2O$	5,19	" $\frac{n}{10}$ "

III.

0,2478 g Corydinsäure	erforderten zur Sättigung	6,5 ccm	$\frac{n}{10}$ KOH.
	Berechnet für $C_{18}H_{17}NO_6 + 2 H_2O$	6,53	" $\frac{n}{10}$ "
" "	$C_{18}H_{17}NO_6 + \frac{1}{2} H_2O$	7,03	" $\frac{n}{10}$ "

Darstellung des jodwasserstoffsäuren Salzes des Methylesters der Corydinsäure.

Eine wesentliche Bestätigung meiner für die Corydinsäure aufgestellten Formel durfte ich erwarten, wenn ich die beiden fraglichen Karboxylgruppen veresterte. Verhielt sich das Reaktionsprodukt beim Behandeln mit Jodmethyl wie eine quartäre Base, so war die Richtigkeit der Formel bewiesen.

Um den Ester zu erhalten, verfuhr ich in folgender Weise:

1,0 Corydinsäure wurden in 50 ccm Methylalkohol verteilt und trockenes Chlorwasserstoffgas in diese Mischung eingeleitet. Die Corydinsäure ging sehr bald in Lösung; nach dem Filtrieren und dem Verdunsten schieden sich rein gelbe, büschelförmig angeordnete Nadeln aus, die den Schmelzpunkt 218° zeigten, also aus unveränderter Corydinsäure bestanden. Denselben Mißerfolg hatte ich, als ich statt Methylalkohol Aethylalkohol anwandte. Es wurde daher versucht, den Ester auf eine andere Weise zu erhalten.

Ich löste 6,0 KOH in 100 ccm Methylalkohol und stellte den Wirkungswert gegen Normalsalzsäure fest (0,05273 g KOH im Kubik-

zentimeter). In 3 ccm dieser Kalilauge löste ich in einem Einschmelzrohr 0,5 Corydinsäure, fügte einen geringen Ueberschuß von Jodmethyl, das ich in einem Cariusgläschen in das Rohr brachte, hinzu und erhitzte auf 80—90°. Nach dem Erkalten bestand der Inhalt des Rohres aus einer rotbraun gefärbten Flüssigkeit, welche nach dem Verdunsten dunkelrotbraun gefärbte Krystalle, die in Rosetten angeordnet waren, zurückließ. Zur Entfernung freien Jods und zur Zerlegung der gebildeten Perjodide wurden die Krystalle in Methylalkohol gelöst und in die Lösung etwas Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die Farbe wurde sofort heller, nach dem Filtrieren erhielt ich rotgelbe Krystalle, die leicht löslich in Methylalkohol, Alkohol und Wasser, unlöslich in Aether waren. Ihr Schmelzpunkt lag bei 100°.

Die Analyse lieferte folgende Werte:

0,3455 g verloren über Schwefelsäure 0,0420 g.

0,3200 g gaben 0,1304 g AgJ.

Berechnet für $C_{20}H_{22}NO_6 \cdot J + 4 H_2O$:	Gefunden:
12,6	12,2 %.

Berechnet für $C_{20}H_{22}NO_6 \cdot J + 4 H_2O$:	Gefunden:
J = 22,2	22,0 %.

Es lag also der gesuchte Dimethylester als Jodid vor von der Formel:

Das salzsaure Salz des Methylesters der Corydinsäure wurde aus dem jodwasserstoffsäurem Salz erhalten, indem das letztere gelöst und nach Zusatz von Salzsäure mit feuchtem, frischgefälltem Chlorsilber behandelt wurde. Nach dem Abfiltrieren des abgeschiedenen Jodsilbers und dem vorsichtigen Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade schied sich das salzsaure Salz in Form dünner, rotgelb gefärbter Blättchen ab. Dasselbe ist sowohl in Wasser als in Alkohol sehr leicht löslich.

Die ausgeführten Analysen ergaben folgendes Resultat:

0,2606 g verloren bei 100° 0,0554 g = 21,3 %.

1. 0,1976 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0380 g AgCl.

2. 0,2325 " " " 100° " " " 0,0455 " "

Berechnet für	Gefunden:
$C_{20}H_{23}NO_6 \cdot Cl$:	1. 2.
8,7	4,7 4,8 %.

Aus diesem auffallenden Ergebnis mußte ich schließen, daß bereits beim Trocknen bei 100° eine Zersetzung vor sich gegangen sei; daher habe ich hierauf über Schwefelsäure getrocknet und die Chlorbestimmung in krystallwasserhaltigem Salz wiederholt.

0,2985 g verloren über H_2SO_4 0,0575 g.

Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{NO}_6 \cdot \text{Cl} + 4 \text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:
18,0	19,3 %.

0,2602 g des krystallwasserhaltigen Salzes gaben 0,0765 g AgCl .

Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{NO}_6 \cdot \text{Cl} + 4 \text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:
7,4	7,3 %.

Diese Resultate bestätigen obige Annahme. Die Erscheinung bleibt aber immerhin auffällig, da der Dimethylester eine quartäre Base ist, und wird nur erklärlich durch die Annahme, daß bei 100° Chlormethyl abgespalten wird unter Betainbildung.

Die Versuche, aus den Filtraten von den Chlorbestimmungen das Nitrat zu gewinnen, haben infolge eingetretener Verseifung nur zur Corydinsäure selbst geführt.

Platinsalz des Methylesters der Corydinsäure.

Beim Versetzen einer Lösung des salzsauren Salzes des Methylesters der Corydinsäure mit Platinchlorid scheidet sich das Platinsalz sehr bald in Gestalt feiner, gelber Nadeln ab, oder es entsteht gleich ein gelbroter Niederschlag, der nach einiger Zeit krystallinisch wird. In Wasser ist das Salz sehr schwer löslich.

0,2128 g verloren bei 100° 0,0062 g.

Berechnet für $(\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{NO}_6)_2\text{PtCl}_6 + 2 \text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:
$\text{H}_2\text{O} = 3,0$	2,9 %.

0,2066 g des bei 100° getrockneten Salzes hinterließen beim Glühen 0,0350 g Pt.

Berechnet für $(\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{NO}_6)_2\text{PtCl}_6$:	Gefunden:
Pt = 16,9	16,9 %.

Goldsalz des Methylesters der Corydinsäure.

Das Goldsalz entsteht beim Versetzen einer Lösung des salzsauren Salzes des Methylesters der Corydinsäure mit Goldchlorid als gelber flockiger Niederschlag. Aus angesäuertem Alkohol krystallisiert es in stecknadelkopffartiger Form. Sein Schmelzpunkt liegt bei 145° .

0,1670 g verloren nach einander über Schwefelsäure und bei 100° getrocknet nichts an Gewicht und hinterließen beim Erhitzen 0,0463 g Au.

Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{NO}_6 \cdot \text{Cl} \cdot \text{AuCl}_3$:	Gefunden:
Au = 27,7	27,7 %.

Versuch den Aethylester der Corydinsäure darzustellen.

Analog der Darstellung des Methylesters der Corydinsäure verfuhr ich bei der Darstellung des Aethylesters. Ich stellte mir eine Kalilauge mit absolutem Alkohol dar und bestimmte deren Gehalt gegen Normalsalzsäure, entnahm derselben etwas mehr als die molekulare Menge, löste in ihr 1,0 Corydinsäure in einem Einschmelzrohr, fügte in einem Cariusgläschen einen geringen Ueberschuß von sorgfältig rektifiziertem Jodäthyl hinzu und erhitze nach dem Zuschmelzen im Bombenofen mehrere Stunden auf 120°. Nach dem Erkalten bestand der Inhalt des Rohres aus einer rotbraunen Flüssigkeit, welche nach Behandlung mit Schwefelwasserstoff beim Verdunsten einen gelblich gefärbten krystallinischen Körper zurückließ, der das jodwasserstoffsäure Salz des Aethylesters der Corydinsäure sein mußte. Sein Schmelzpunkt lag bei 112°. Eine Jodbestimmung konnte ich nicht ausführen, denn bei dem Versuch, den Körper aus Alkohol umzukrystallisieren, trat sofort eine Verseifung des Esters ein.

Einwirkung starker Jodwasserstoffsäure auf Corydinsäure.

Dobbie und Marsden haben bei der Einwirkung von starker Jodwasserstoffsäure auf die Corydinsäure einen phenolartigen Körper erhalten. Die in der Corydinsäure enthaltenen beiden Methoxylgruppen sind in diesem Körper durch Hydroxylgruppen ersetzt.

Zu seiner Darstellung verfuhr ich in folgender Weise: 1,0 Corydinsäure wurden in einem Kölbchen mit 20,0 Jodwasserstoffsäure (S. P. 127°) am Rückflußkühler eine Stunde lang erhitzt. Am Boden des Kölbchens schied sich ein gelbbraun gefärbter, krystallisierter Körper aus. Er ist in Wasser noch schwerer löslich als die Corydinsäure. In der Farbe und auch in der Krystallform ist er ihr sehr ähnlich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 278°, über 200° wird er dunkelrotbraun, bei weiterem Erhitzen noch dunkler, bis er bei jener Temperatur unter Zersetzung schmilzt. Charakteristisch ist die rotbraune Farbe, mit der er von Alkalien gelöst wird. Dieselbe beeinträchtigt sehr wesentlich bei der Titration mit $\frac{n}{10}$ KOH das Beobachten der Endreaktion.

0,2625 g verloren bei 100° 0,0302 g.

0,2352 g der getrockneten Substanz gaben 0,0889 g H₂O und 0,5238 g CO₂.

Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}(\text{OH})_2(\text{COOH})_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$:

H₂O = 10,3

Gefunden:

11,5 %.

Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}(\text{OH})_2(\text{COOH})_2$:

C = 60,9

H = 4,1

Gefunden:

60,7 %

4,2 „

0,1973 g wurden in 500 g heißem Wasser gelöst und mit $\frac{n}{10}$ KOH titriert, Phenolphthalein als Indikator. Ein scharfer Farbumschlag ist nicht zu erkennen. Nach Zusatz von 11,5 ccm $\frac{n}{10}$ KOH war aus der rein gelben Farbe eine rötlich braune geworden, und wohl anzunehmen, daß die Endreaktion eingetreten sei. Berechnet sind für $C_{14}H_9N(OH)_2(COOH)_2 + 2 H_2O$ 11,23 ccm $\frac{n}{10}$ KOH, wenn die Säure als zweibasische fungiert. Das ist also offenbar der Fall — insofern sehr bemerkenswert, als die Corydinsäure nur wie eine einbasische Säure reagiert. Es erklärt sich diese Verschiedenheit aber dadurch, daß hier eine der freien Phenolgruppen mit dem basischen Hydroxyl ein Phenolbetain bildet, die beiden Karboxylgruppen also für die Salzbildung disponibel sind.

Versuch, die Corydinsäure zu reduzieren.

Bei der Reduktion der Corydinsäure konnte unter Aufnahme von Wasserstoff und unter Aufhebung der doppelten Bindungen im karboxylhaltigen Ring ein event. in optisch aktive Komponenten spaltbarer, nicht mehr gelb gefärbter Körper entstehen, denn bei analog gebauten Verbindungen, z. B. dem Tarkoninmethyljodid, Berberinjodid, dem Dehydroberberin, die bei der Reduktion unter Aufnahme von vier Wasserstoffatomen in die entsprechenden farblosen Hydroverbindungen übergehen, ist nach Bruns¹⁾ die gelbe Färbung auf die doppelte Bindung zwischen den beiden, dem N-Atom benachbarten Kohlenstoffatomen zurückzuführen. Verschwindet die doppelte Bindung, so entstehen farblose Körper. Bei der Corydinsäure dürften die Verhältnisse ähnlich liegen.

Die reduzierte Corydinsäure würde im Gegensatz zur Corydinsäure eine wirklich zweibasische Säure sein.

Zur Darstellung verfuhr ich in folgender Weise: 1,0 Corydinsäure wurden in einem Kolben in Wasser, das mit Schwefelsäure angesäuert war, gelöst und dieser Lösung angeätztes Zink hinzugefügt. Die Wasserstoffentwicklung wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbade und durch Hinzufügen weiterer Mengen verdünnter Schwefelsäure einen Tag im Gange erhalten. Nach dieser Zeit war die vorher rein gelbe Farbe vollständig verschwunden und die Lösung ganz farblos geworden. In einer Porzellanschale wurde sie dann mit dem noch ungelösten Zink bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol am Rückflußkühler gekocht. Das in dem Alkohol gelöste Zinksulfat schied sich beim Eindampfen ab und wurde durch Filtrieren getrennt. Zur Zerlegung des entstandenen Zinksalzes der Hydrocorydinsäure wurde in die Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet, das Schwefelzink abfiltriert und die Lösung weiter ein-

¹⁾ Inaug.-Diss. Marburg 1903 (siehe auch Heft 1 d. Jahrg.).

gedampft. Nach längerer Zeit hatten sich aus der dunkelbraunen, zähen Masse Krystalle ausgeschieden, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmelzpunkt 245° zeigten. Da die Ausbeute hier eine sehr geringe war, versuchte ich die Corydinsäure mit Zinn und Salzsäure zu reduzieren. Auch hier trat Entfärbung, also Reduktion ein. Jedoch gelang es mir nicht, die hydrierte Säure zu isolieren.

Weitere Oxydationsprodukte.

Bei der Oxydation des Corydalins mit heißer verdünnter Salpetersäure entsteht nach Dobbie und Marsden neben der Corydinsäure noch Oxalsäure und Methylpyridintrikarbonsäure. Die erstere läßt sich in den rot gefärbten Mutterlaugen der Corydinsäure auf gewöhnlichem Wege nachweisen. Versetzt man die ammoniakalisch gemachte Mutterlauge mit Chlorcalcium, so scheidet sich nach einiger Zeit ein feiner weißer Niederschlag von oxalsaurem Calcium aus, leicht löslich in Salzsäure und Salpetersäure.

Die Methylpyridintrikarbonsäure hier zu isolieren ist mir trotz eifrigstem Bemühen nicht möglich gewesen. Die reichlich zur Verfügung stehenden Mutterlaugen habe ich teilweise mit Ammoniak, teilweise mit kohlensaurem Baryum neutralisiert, nacheinander mit neutralem und basisch essigsaurem Blei gefällt. Ich erhielt sehr voluminöse rotbräunlich bis reingelb gefärbte Niederschläge, die gesammelt, gut ausgewaschen und mit Schwefelwasserstoff zerlegt wurden. Beim Eindampfen der Lösung schieden sich rotgelbe Blättchen aus, die nach dem Umkrystallisieren rein gelb wurden und den Schmelzpunkt und die charakteristischen Reaktionen der Corydinsäure zeigten.

Oxydation der Corydinsäure mit Kaliumpermanganat.

Bei der Oxydation der Corydinsäure mit heißer Kaliumpermanganatlösung haben Dobbie und Marsden¹⁾ Corydilsäure, m-Hemipinsäure und Methylpyridintrikarbonsäure erhalten. Wie die Corydinsäure aus dem Dehydrocorydalin durch Zerstörung des in folgender Formel mit I bezeichneten Ringes entsteht,

¹⁾ Transact. of the Chem. Soc. 1897, S. 663.

so entsteht die Corydilsäure aus der Corydinsäure durch Aufspaltung des Ringes III.

Dobbie und Marsden geben zur Darstellung der Corydilsäure eine sehr genaue Vorschrift, an die ich mich im wesentlichen gehalten habe. Hiernach löste ich 13,0 Kaliumpermanganat in 1300 g Wasser auf, erhitzte zum Kochen und trug 3,0 Corydinsäure nach und nach ein. Ich fand, daß so das ganze Kaliumpermanganat verbraucht wurde, während Dobbie und Marsden bei Anwendung von 13,0 noch einen Ueberschuß hatten. Als ich bei weiteren Versuchen die Corydinsäure auf einmal zusetzte, konnte auch ich einen Ueberschuß an Kaliumpermanganat feststellen und auch die Ausbeute an Corydilsäure war eine bessere als bei den ersten Versuchen.

Das Erhitzen wurde solange fortgesetzt, als die gelbe Farbe der Lösung, die nach Entfernung des überschüssigen Kaliumpermanganates durch wenig Alkohol, besonders im Anfang stark hervortritt, fast ganz beseitigt war. Nach einer Stunde etwa war dies der Fall. Das ausgeschiedene Mangansuperoxyd wurde abfiltriert und die farblose, klare Lösung in einer Porzellanschale mit überschüssiger, neutraler Bleiacetatlösung versetzt. Der entstehende Niederschlag war rein weiß gefärbt und sehr voluminös, sodaß er nur schwierig von der Flüssigkeit getrennt werden konnte. Ich ließ ihn daher erst einen Tag absitzen, um ihn dann durch einen Büchnertrichter abzusaugen und mit wenig kaltem Wasser nachzuwaschen. Hierauf wurde er in einer Porzellanschale mit Wasser angerieben und mit einer größeren Menge Wasser weiter verdünnt. In diese Anreibung wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis in einer abfiltrierten Probe keine Abscheidung von Schwefelblei mehr erfolgte. Beim Eindampfen der Lösung fand sehr bald die Abscheidung von kleinen weißen Krystallnadeln statt, die den Schmp. 228° zeigten. Die Ausbeute betrug etwas über 21%. Aus 18,0 g Corydinsäure erhielt ich 3,8 Corydilsäure. Die Säure zeichnet sich durch ihre Unlöslichkeit in den bekannten Lösungsmitteln aus, nur in viel kochendem Wasser löst sie sich auf. In Alkalien ist sie wie die Corydinsäure leicht löslich und wird durch starke Mineralsäuren wieder abgeschieden.

Dobbie und Lauder¹⁾ machen darauf aufmerksam, daß die Corydilsäure schwer von der gleichzeitig gebildeten Methylpyridintrikarbonsäure zu trennen ist. Ich habe sie daher vor der Analyse häufig aus heißem Wasser umkrystallisiert.

Krystallwasserbestimmungen.

1. 0,1238 g verloren über Schwefelsäure im Vakuum, dann bei 100° getrocknet 0,0122 g.

2. 0,1417 g verloren unter denselben Bedingungen 0,0130 g.

3. 0,1995 " " " " " 0,0174 "

4. 0,2157 " " " " " 0,0212 "

Berechnet für	Gefunden:			
$C_{17}H_{15}NO_8 + 2H_2O$:	1.	2.	3.	4.
$H_2O = 9,1$	9,8	9,2	8,7	9,8%.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

1. 0,1826 g (krystallwasserfrei) gaben 0,0733 g H_2O und 0,3754 g CO_2 .

2. 0,1246 " " " 0,0489 " " " 0,2577 " "

3. 0,1825 " " " 6,1 ccm N bei 12° und 753 mm

Druck.

Berechnet für	Gefunden:		
$C_{17}H_{15}NO_8$:	1.	2.	3.
C = 56,5	56,1	56,4%	—
H = 4,2	4,5	4,4 "	—
N = 3,9	—	—	3,9%.

Nach meinen Analysen krystallisiert die Corydilsäure mit zwei Molekülen Krystallwasser, während Dobbie und Marsden einen Krystallwassergehalt nicht angeben. Das Ergebnis der Titration mit $\frac{n}{1}$ Kalilauge bestätigt den Gehalt an Krystallwasser und beweist zugleich die Abwesenheit der Pyridintrikarbonsäure. Die Endreaktion, Phenolphthalein als Indikator, tritt ein, wenn alle drei H-Atome der Karboxylgruppen durch K ersetzt sind.

0,1964 g Corydilsäure brauchten 14,75 $\frac{n}{10}$ KOH.

Berechnet für	
$C_{17}H_{15}NO_8 + 2H_2O$:	$C_{17}H_{15}NO_8$:
KOH = 14,83 ccm	16,31 ccm.

Darstellung des Jodmethylats des Methylesters der Corydilsäure $C_{20}H_{21}NO_8CH_3J$.

Nach Dobbie und Lauder haben wir in der Corydilsäure eine dreibasische Säure zu erblicken, die gleichzeitig den Charakter einer sekundären Base hat, was die von ihnen angenommene Formel zum Ausdruck bringt.

¹⁾ Transact. of the Chem. Soc. 1902, Vol. 81, p. 155.

Nach Analogie der von mir aufgestellten Formel für Dehydrocorydalin und Corydinsäure müssen wir aber der Corydilsäure die folgende Formel geben:

Hiernach erscheint die Corydilsäure als dreibasische Säure und tertiäre Base. Welche von beiden Formeln die richtige ist, konnte leicht durch das Verhalten der Corydilsäure resp. ihres Methylesters gegen Jodalkyl festgestellt werden. Traten an das N-Atom zwei CH_3 -Gruppen heran, so lag eine sekundäre Base, trat nur eine CH_3 -Gruppe heran, so lag eine tertiäre Base vor. Die Analysen haben in letzterem Sinne entschieden.

Den gewünschten Körper hoffte ich zu erhalten, wenn ich die drei Karboxylgruppen der Corydilsäure veresterte und mit überschüssigem Jodmethyl im Einschlußrohr erhitze.

Zu diesem Zweck stellte ich mir eine Auflösung von 6,0 Kaliumhydroxyd in 100 ccm Methylalkohol her und stellte den Gehalt gegen Normalsalzsäure fest. Ich löste dann 1,0 Corydilsäure in einem Einschlußrohr in der molekularen Menge obiger Kalilauge auf und fügte 2,0 Jodmethyl in einem Cariusgläschen hinzu. Das Rohr wurde im Bombenofen auf $80-90^\circ$ erhitzt. Nach dem Erkalten bestand der Inhalt aus einer hellgelben Flüssigkeit, welche nach dem Verdunsten zitronengelbe Krystalle, die in sternförmig gruppierten Säulen angeordnet waren, zurückließen. Bei 142° schmilzt der Körper unter Aufschäumen. Er ist leicht löslich in Alkohol und in Methylalkohol, während er sich im Wasser erst beim Erwärmen löst. Den chemischen Vorgang veranschaulicht vielleicht folgende Gleichung:

Analysiert ergab der Körper folgende Zahlen:

0,2324 g verloren 0,002 g im Vakuumexsiccator, ein Verlust, der wohl von anhaftender Feuchtigkeit hergerührt haben dürfte.

0,2280 g Substanz gaben 0,0968 g AgJ.

Berechnet für $C_{30}H_{21}NO_8 \cdot CH_3J$:

J = 23,27

Gefunden:

22,9%.

Aus dem Filtrate der Jodbestimmung krystallisierte das Nitrat nach Entfernung des überschüssigen Silbers durch Schwefelwasserstoff und dem Eindampfen der Lösung auf ein kleines Volumen in rhombischen Säulen, die schwach gelblich gefärbt waren. Der Schmelzpunkt lag bei 102° .

0,2177 g verloren im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet 0,015 g.

Berechnet für $C_{21}H_{24}NO_8 \cdot NO_3 + 2 H_2O$:

6,96

Gefunden:

6,9%.

0,2020 g gaben 0,0994 g H_2O und 0,3858 g CO_2 .

Berechnet für $C_{21}H_{21}NO_8 \cdot NO_3$:

C = 52,36

H = 5,23

Gefunden:

52,1%

5,5 „

Diese Daten beweisen die tertiäre Natur des Stickstoffs in der Corydilsäure und somit die von mir aufgestellte Formel.

Weitere Oxydationsprodukte.

Aus den Mutterlaugen der Corydilsäure haben Dobbie und Marsden zwei Substanzen isolieren können, einen bei 172° schmelzenden Körper, den sie als m-Hemipinsäure charakterisieren konnten durch Verwandeln in das Aethylimid, das bei 228° scharf schmolz und ferner eine Methylpyridintrikarbonsäure vom Schmp. 208° .

Körper mit jenen Schmelzpunkten habe ich ebenfalls in den Mutterlaugen aufgefunden, jedoch war ihre Menge so gering, daß es mir nicht möglich war, sie oder ihre Salze zu analysieren. Der bei 208° schmelzende Körper bildete farblose prismatische Krystalle, die leicht löslich waren in heißem Wasser. Die wässrige Lösung gab mit Ferrosulfat eine rotbraune Färbung. Mit Baryumchlorid versetzt blieb die neutralisierte Lösung in der Kälte klar, während beim Erhitzen sich das Baryumsalz weiß und krystallinisch abschied. Mit Silbernitrat entstand ebenfalls ein weißer krystallinischer Niederschlag. Alle diese Reaktionen geben Dobbie und Marsden als charakteristisch für die bei der Oxydation des Corydalins entstehende Methylpyridintrikarbonsäure an, sodaß dieselbe wohl auch hier vorgelegen haben dürfte.

Die Meta-Hemipinsäure konnte ich in folgender Weise als solche charakterisieren. Einmal ist die Verschiedenheit der bei ihr beobachteten Schmelzpunkte sehr charakteristisch; ich habe sowohl Schmelzpunkte von 172° wie 185° und 195° für den scheinbar einheitlichen Körper beobachtet.

Auf jene wechselnden Schmelzpunkte weisen nicht nur Dobbie und Lauder¹⁾ hin, sondern auch Goldschmiedt, der die m-Hemipinsäure aus dem Papaverin erhielt und hier auch Unterschiede von über 20° feststellen konnte je nach der Art des Erhitzens.

Da die Menge der erhaltenen m-Hemipinsäure für eine Elementaranalyse nicht ausreichte, die einzelnen Krystalle aber sehr wohl ausgebildet waren, so war die Möglichkeit gegeben, sie auf krystallographischem Wege identifizieren zu können, zumal Hemipinsäure und m-Hemipinsäure gemessen sind. Während Hemipinsäure im monoklinen System krystallisiert, ist für die m-Hemipinsäure das rhombische charakteristisch.

Herr Privatdozent Dr. Sachs-Breslau war so liebenswürdig, die krystallographische Untersuchung auszuführen, er teilt darüber folgendes mit:

„Das Krystallsystem der vorliegenden Krystalle ist das rhombische. Es wurden zwei Tafelformen und zwei Prismenformen beobachtet, von welch letzteren die eine nicht mit Sicherheit meßbar war, die andere einen Winkel von rund 40° bildet. Faßt man diese letztere als Vertikalprisma auf, so sind die Krystalle mit der m-Hemipinsäure identisch: ($mm' = 40^{\circ}8$)²⁾. Man muß dann die Tafelflächen als Basis und Querfläche auffassen, während an den untersuchten Krystallen der m-Hemipinsäure Basis und Längsfläche beobachtet worden sind, was aber nur einen Unterschied in der Ausbildungsweise der Krystalle, keinen Wesensunterschied ausmacht.“

Hierdurch war also die Identität der m-Hemipinsäure festgestellt und eine Bestätigung der Angaben von Dobbie und Lauder gegeben.

C. Oxydation des Corydalins mit Kaliumpermanganat in der Kälte.

Wie nach H. Perkin³⁾ aus dem Berberin durch Oxydation das Anhydrid der ω -Aminoäthylpiperonylkarbonsäure entsteht, so bildet sich nach Dobbie und Lauder aus dem Corydalin bei Oxydation mit Kaliumpermanganat in der Kälte durch Zerstörung der Ringe I und II eine analoge Verbindung, die sie Corydaldin genannt haben:

¹⁾ Transact. of the Chem. Soc. 1894, Corydalin, part. IV.

²⁾ Brczina, Monatshefte f. Chemie IX, 770.

³⁾ Journ. of the Chem. Soc. 57, [1013] 1890.

Das Corydalin unterscheidet sich von dem Perkin'schen ω -Aminoäthylpiperonylkarbonsäureanhydrid dadurch, daß es an Stelle der Dioxymethylengruppe zwei Methoxygruppen enthält. Durch Behandlung des Corydalins mit salpetriger Säure erhielten die englischen Forscher ein Nitrosoderivat

welches sie durch Erwärmen mit Natronlauge in ein Natronsalz überführten

das beim Behandeln mit Salzsäure folgendes Anhydrid lieferte:

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat erhielten Dobbie und Lauder aus jenem Anhydrid m-Hemipinsäure. Die m-Hemipinsäure leitet sich also hier aus dem Benzolring des Isochinolinkerns des Corydalins ab.

Corydalin

m-Hemipinsäure.

Durch die Darstellung des Corydalins haben Dobbie und Lauder die Anwesenheit eines Isochinolinkerns im Corydalin bewiesen und damit für die nahe Verwandtschaft dieses Alkaloides mit dem Berberin, Narkotin, Papaverin und Hydrastin einen neuen Beweis erbracht.

Zur Darstellung des Corydalins verfuhr ich nach den Angaben von Dobbie und Lauder¹⁾.

10 g Corydalin wurden in einem Mörser mit 1 l Wasser nach und nach angerieben und diese Anreibung in ein hohes zylindrisches Gefäß gebracht. 18 g Kaliumpermanganat löste ich in $\frac{1}{2}$ l Wasser und ließ diese Lösung aus einem Scheidetrichter allmählich zu jener Anreibung von Corydalin tropfen, während ich diese durch ein Rührwerk in beständiger Bewegung erhielt. Das Eintropfenlassen der Kaliumpermanganatlösung wurde so geleitet, daß die Lösung in etwa 48 Stunden eingetragen war. Das ausgeschiedene Mangansuperoxyd, aus dem ich übrigens nach Befolgung dieser Vorschrift durch Ausziehen mit Alkohol noch unverändertes Corydalin erhalten habe, wurde abfiltriert und die farblose Lösung eingedampft.

¹⁾ Transact. of the Chem. Soc. 1899, S. 673.

Als sie auf ungefähr 200,0 eingedampft war, zog ich sie im Extraktionsapparat nach Katz mit Chloroform aus. Diesen Auszug ließ ich in einer flachen Schale vor dem Gebläse verdunsten. Es hinterblieb ein gummiartiger gelbbraun gefärbter Rückstand, dem das Corydaldin durch Behandeln mit kaltem Wasser entzogen wurde. Diese Lösung war ebenfalls braun gefärbt und hinterließ beim Stehen im Exsiccator Krystalle, die den Schmp. 171° zeigten. Die Ausbeute betrug 0,41 g. Der gummiartige mit Wasser ausgezogene Rückstand wurde jetzt in Alkohol gelöst und so nochmals 0,2 Krystalle vom Schmp. 171° erhalten, so daß ich aus 10,0 Corydalin 0,61 g Corydaldin erhalten hatte. Bei einem zweiten in gleicher Weise ausgeführten Versuch war die Ausbeute noch etwas günstiger, sie betrug 0,82 g.

Hiernach stellte sich die Ausbeute auf 6–8 %, während Dobbie und Lauder eine solche von 4–5 % angeben. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt ich das Corydaldin in sehr gut ausgebildeten, stark lichtbrechenden Krystallen, die zuweilen etwas violett gefärbt erschienen, etwa wie ein Amethyst. Den von Dobbie und Lauder angegebenen Schmelzpunkt erreichten sie aber nicht, sondern waren stets bei 173° schon geschmolzen.

Einige besonders gut ausgebildete Krystalle isolierte ich und ließ sie in einer alkoholischen Lösung des Corydaldins weiter wachsen.

Herr Privatdozent Dr. Sachs-Breslau hatte die Liebenswürdigkeit dieselben zu messen. Er teilt darüber folgendes mit:

„Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$a : b : c = 1,6181 : 1 : 2,7827$; $\beta = 125^{\circ} 52$.

Beobachtete Formen:

$c = [001]$, $a = [100]$, $m = [110]$, $n = [011]$, $x = [\bar{1}01]$.

Die farblosen, durchsichtigen, glasglänzenden Krystalle sind meist gestreckt nach der Klinoachse und tafelig nach der Basis, seltener nach der Vertikalachse gestreckt und tafelig nach einer Fläche des Vertikalprismas. Die Querfläche tritt zurück oder fehlt auch bisweilen. Die Basis herrscht vor dem Orthodoma vor.

Winkeltabelle.

	Ber.	Beob.
$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	—	$*105^{\circ} 20$
$a : c = (100) : (001) =$	—	$*54^{\circ} 8$
$m : c = (110) : (001) =$	$69^{\circ} 11$	$69^{\circ} 5$
$c : n = (001) : (011) =$	—	$*66^{\circ} 5$
$m : n = (110) : (011) =$	$29^{\circ} 26$	$29^{\circ} 30$
$m : n = (\bar{1}10) : (011) =$	$54^{\circ} 21$	$54^{\circ} 15$
$c : c = (001) : (\bar{1}01) =$	$90^{\circ} 19$	$90^{\circ} 25$
$x : n = (\bar{1}01) : (011) =$	$90^{\circ} 8$	$90^{\circ} 18$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Ebene der optischen Achsen die Symmetrieebene.

Durch Basis und Querfläche wurde der spitze optische Achsenwinkel für gelbes Licht in Zedernholzöl (dessen Berechnungsquotient $n_{Na} = 1,5033$) zu $79^{\circ} 55'$ gemessen.“

Die Elementaranalyse ergab folgende Werte:

0,2272 g verloren nach einander über Schwefelsäure und bei 100° getrocknet nichts.

0,2222 g Substanz gaben 0,1410 g H_2O und 0,5191 g CO_2 .

0,2728 „ „ „ 16,2 ccm N bei 17° und 748 mm Druck.

Berechnet für $C_{11}H_{18}NO_8$:

Gefunden:

C = 63,7

63,7%

H = 6,3

6,6%

N = 6,8

6,8%

Zusammenfassung der Resultate.

1. Das durch vorsichtige Oxydation sich bildende Dehydrocorydalin ist eine quartäre Base; ihre Pseudoform reagiert als Ketonbase.

2. Durch Reduktion des Dehydrocorydalins entstehen zwei isomere inaktive Corydaline, eines vom Schmp. 135° , welches trotz nicht gelungener Spaltbarkeit dem Typus Traubensäure entspricht, und eines vom Schmp. 158° das der Mesoweinsäure analog ist. Letzteres konnte in die zwei Antipoden l- und d-Mesocorydalin zerlegt werden.

3. Die nach den Angaben von Dobbie und Marsden und Dobbie und Lauder ausgeführten Oxydationen ergaben folgendes:

Bei der Oxydation des Corydalins mit verdünnter Salpetersäure wurden die Corydinsäure und Oxalsäure, bei der weiteren Oxydation der Corydinsäure mit heißer Kaliumpermanganatlösung Corydilsäure und m-Hemipinsäure erhalten. Die von den englischen Chemikern gefundene Methylpyridintrikarbonsäure habe ich als solche nicht in zur Analyse genügenden Mengen zu isolieren vermocht, sondern nur durch ihre charakteristischen Reaktionen nachweisen können. Bei der Oxydation des Corydalins mit Kaliumpermanganat bei gewöhnlicher Temperatur erhielt ich das Corydaldin.

Abgesehen von Geringfügigkeiten, die auf die Anschauung über die Konstitution des Corydalins ohne Einfluß sind, ergibt sich also schöne Uebereinstimmung meiner Resultate mit denen der genannten englischen Forscher, sodaß die Schlüsse, welche letztere in Transact. of the Chem. Soc. Vol. 81, 1902, p. 145 ff. eingehend begründen, zu Recht bestehen. Nachstehende Tabelle gibt ein anschauliches Bild der genetischen Beziehungen und beweist die Existenz der vier Ringe.

Damit ist die Konstitution, so weit sie durch Abbau klar gelegt werden kann, ermittelt. Die einzige noch unentschiedene Frage, betreffend die Stellung der Methylgruppen im Kern I, ob, wie in der Formel, oben oder aber unten, würde nur durch Synthese ihre Lösung finden können.