beispielsweise durch Benzoylierung, beseitigt wird. Das Benzoyldehydrocorybulbin bildet eine Chloroform- und Acetonverbindung und reagiert auch mit gelbem Schwefelammonium unter Bildung eines Polysulfides.

Das Isocorybulbin, von dem übrigens zweifelhaft ist, ob es a priori in den Corydalisknollen vorkommt oder sich erst bei der Verarbeitung der Knollen gebildet hat, zeigt in seinem ganzen Verhalten, so weit es bei der geringen Menge an verfügbarem Material untersucht werden konnte, so große Ähnlichkeit mit dem Corybulbin, daß die Isomerie nur auf der relativen Stellung der freien Hydroxylgruppe zu den Methoxylgruppen beruhen kann. Direkt bewiesen hat dies Herr Bruns dadurch, daß er bei der Entmethoxylierung des Corydalins, Corybulbins und Isocorybulbins dieselbe Base, das Apocorydalin Dobbie und Lauder's, erhalten hat, nämlich $C_{18}H_{19}NO_4 = C_{18}H_{15}N(OH)_4$. Vom Isocorybulbin konnte nur die Oxydation mit Jod, die darauf folgende Reduktion (= i-Isocorybulbin) und das freie Dehydroisocorybulbin studiert werden, wobei, wie gesagt, vollständiger Parallelismus mit dem Corybulbin beobachtet wurde.

Ueber Corybulbin und Isocorybulbin.

Von Dr. Daniel Bruns¹⁾.

I. Corybulbin.

Die Darstellung des Ausgangsmaterials gestaltete sich in der Weise, daß zunächst die Rohalkaloide nach der von Gadamer²⁾ näher beschriebenen Methode gewonnen wurden. Es dürfte dabei interessieren, daß aus 20 kg Knollen 7350 g dickes Extrakt erhalten wurden, aus dem 550 g direkt krystallisierbare, 600 g amorphe Alkaloide, die aber, wie Gadamer l. c. gezeigt hat, auch noch zum großen Teil in krystallisierte Form übergeführt werden können, durch Ausschütteln mit Aether isoliert wurden. Der Alkaloidgehalt betrug also, ohne das Corytuberin, 5,75%. Diesem hohen Gesamtalkaloidgehalte steht aber leider ein sehr niedriger an Corybulbin gegenüber, indem aus den krystallisierten Alkaloiden durch Auskochen mit Alkohol nur 37 g = 0,185% Rohcorybulbin als alkohol-unlöslicher

¹⁾ Auszug aus einem Teil der Inauguraldissertation, welche am 18. Mai 1903 von der philosophischen Fakultät Marburg angenommen worden ist.

²⁾ Dieses Archiv 240, 21 ff. (1902).

Rückstand gewonnen werden konnten — allerdings hatte Ziegenbein 1894 aus 10 kg gar nur 4 g = 0,04 % isolieren können.

Zur weiteren Reinigung wurde, da Essigäther stets gelb gefärbte Krystalle lieferte, die Rohbase in möglichst wenig Chloroform gelöst und dann mit etwa der dreifachen Menge Alkohol überschichtet. Da Corybulbin in Alkohol fast unlöslich ist, schied sich in dem Maße, wie die Vermischung des Chloroforms mit dem Alkohol vor sich ging, Corybulbin als ziemlich große, rein weiße Krystalle aus. Aus den Mutterlaugen ließ sich durch Abdestillieren auf die Hälfte ein etwas weniger reines, gelbliches Präparat gewinnen, das für viele Zwecke doch brauchbar war.

Das reine Alkaloid zeigte den von Ziegenbein festgestellten Schmelzpunkt 237—238; eine Elementaranalyse bestätigte die Formel $C_{21}H_{25}NO_4$.

0,1426 g Subst.: 0,0866 g H_2O ; 0,3720 g CO_2 .

	Berechnet:	Gefunden:
C	71,0	71,15
H	7,0	6,8.

Corybulbin ist in Alkohol fast unlöslich, schwerlöslich in Aether und Essigäther, leichter in Chloroform (ca. 1:100); es ist wie das Corydalin sehr lichtempfindlich, und dreht den polarisierten Lichtstrahl nach rechts: $[\alpha]_D = +303,3^\circ$.

Salzsaures Corybulbin. Das Chlorhydrat des Corybulbins ist im Gegensatz zu dem des Corydalins sehr leicht erhältlich und gut krystallisierbar. Zur Darstellung desselben wurde zerriebenes Corybulbin in Wasser suspendiert mit verdünnter Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt und bis zur Lösung erwärmt. Beim Erkalten schieden sich Krystalle aus, die noch einmal aus schwach salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert in derben, farblosen Prismen erhalten wurden. In Wasser ist es wegen eintretender Dissociation schwer löslich, leichter daher nach dem Ansäuern mit etwas Salzsäure. Es schmilzt unter Zersetzung bei 245—250° C. und ist wasserfrei.

0,1689 g Subst.: 0,0618 g AgCl.

Berechnet für $C_{21}H_{25}NO_4 \cdot HCl$:	Gefunden:
9,05	9,0.

Corybulbingoldchlorid. Ziegenbein¹⁾ hatte bei der Darstellung des Corydalingoldchlorids gefunden, daß dasselbe nur dann

¹⁾ a. a. O.

normale Zusammensetzung zeigte, wenn es, frisch gefällt, sofort abgesogen und analysiert wurde, daß dagegen dem aus Alkohol umkrystallisierten Körper die anormale Formel: $(C_{22}H_{27}NO_4 \cdot HCl)_2 AuCl_3$ zukam. Um festzustellen, ob auch beim Corybulbin dieselben Erscheinungen aufträten, versuchte ich das Corybulbingoldchlorid herzustellen.

Zu dem Zwecke gab ich zu einer kalt gesättigten, mit Salzsäure angesäuerten Lösung von Corybulbinchlorid Goldchloridlösung im Ueberschuß. Den entstandenen bräunlich-gelben Niederschlag versuchte ich aus Alkohol umzukrystallisieren. Er löste sich in Alkohol sehr leicht mit dunkelrotbrauner Farbe auf, ohne sich jedoch selbst nach dem vollständigen Verdunsten des Lösungsmittels wieder krystallinisch abzuscheiden. Ich versetzte dann eine andere alkoholische Lösung des Niederschlages mit dem gleichen Volumen Wasser und ließ die klare Lösung langsam im Exsiccator über Aetzkalk verdunsten. Bereits nach kurzer Zeit trat hier Zersetzung unter Abscheidung brauner Flocken ein.

Ich versuchte nun so zum Ziele zu gelangen, daß ich eine alkoholische Corybulbinchloridlösung in überschüssige Goldchloridlösung hineinfiltrierte. Im Anfang trat auch hier eine geringe Reduktion ein, dann blieb die Lösung klar. Sie wurde filtriert und im Exsiccator über Aetzkalk stehen gelassen. Es trat bald Trübung ein und nach 12stündigem Stehen hatte sich ein klares, rotbraunes Oel in Tröpfchen abgeschieden, das aber auch nach wochenlangem Stehen in der Kälte nicht krystallinisch wurde. Endlich trat auch hier Zersetzung ein.

Den letzten Versuch wiederholte ich in verdünnt-alkoholischer Lösung, aber mit demselben Erfolg, nur daß hier die Zersetzung des Goldchlorids weit schneller erfolgte.

Da ich also auf keine Weise das gebildete Goldsalz in den krystallinischen Zustand überführen konnte, beschloß ich, es amorph zu analysieren, um über seine Zusammensetzung Aufschluß zu bekommen. Als ich aber den auf oben angegebene Weise erhaltenen Niederschlag der Analyse unterwarf, fand ich einen um 2% zu geringen Goldgehalt (berechnet 28,3; gefunden 26,3%); sodaß wohl unverändertes Alkaloid mechanisch mit niedergefallen worden ist.

Ich stellte mir nun den Niederschlag in der Weise her, daß ich die kalt gesättigte wässerige Corybulbinchloridlösung nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure in überschüssige Goldchloridlösung hineinfiltrierte. Den ausgeschiedenen bräunlich-gelben Niederschlag sog ich sofort ab, wusch ihn mit möglichst wenig Wasser nach, trocknete ihn zwischen Fließpapier, dann im Exsiccator und unterwarf ihn sofort der Analyse. Er zeigte die normale Zusammensetzung.

0,2696 g Sbst: 0,0768 g Au.

Berechnet für $C_{21}H_{25}NO_4 \cdot HAuCl_4$:	Gefunden:
Au 28,4	28,5.

Corybulbin-Platinchlorid. Bei der Darstellung des Platindoppelsalzes lagen die Verhältnisse ganz ähnlich, wie beim Gold-doppelsalz. Auch hier ließ sich der durch überschüssige Platinchlorid-lösung in einer Lösung von Corybulbinchlorid erzeugte Niederschlag weder aus absolutem noch aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren. Das zur Analyse verwandte Material stellte ich mir auf dieselbe Weise her, wie beim Goldsalz.

Der amorphe, weißlich-gelbe Niederschlag zeigte, sofort analysiert, die normale Zusammensetzung.

0,2690 g Sbst: 0,0465 g Pt.

Berechnet für $(C_{21}H_{25}NO_4)_2 \cdot H_2PtCl_6$:	Gefunden:
Pt 17,4	17,3.

Einwirkung von Jod auf Corybulbin.

Durch Einwirkung von Jod in alkoholischer Lösung wird das Corybulbin, wie ich bereits früher¹⁾ mitgeteilt habe, zu Dehydrocorybulbin oxydiert. Die Eigenschaften des dabei entstehenden Dehydrocorybulbinjodids, das bei 210—211° C. schmilzt, sowie das Goldsalz habe ich ebenfalls bereits damals beschrieben; es sind daher jetzt nur noch das Chlorid, das Platindoppelsalz und das freie Dehydrocorybulbin nachzutragen.

Dehydrocorybulbinchlorid.

Zur Herstellung des salzsauren Salzes des Dehydrocorybulbins versetzte ich eine heiße, wässrige Lösung des Jodids mit etwas Salzsäure und gab Chlorsilber im Ueberschuß hinzu. Nach einigem Kochen filtrierte ich die Lösung vom ausgeschiedenen Jodsilber ab, das ich dann noch mehrmals mit Wasser auskochte. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle wurden gesammelt und aus heißem Wasser umkrystallisiert.

Das Dehydrocorybulbinchlorid bildet wasserfreie, rein gelb gefärbte, kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 225—227°. Es ist in allen Lösungsmitteln bedeutend leichter löslich als das Jodid.

0,1994 g Substanz über H_2SO_4 und bei 100° getrocknet, verloren nichts.

0,1994 g Sbst: 0,0728 g AgCl.

Berechnet für $C_{21}H_{21}NO_4 \cdot HCl$:	Gefunden:
Cl 9,14	9,0.

¹⁾ Archiv d. Pharm. 239, 41 (1901).

Platinsalz des Dehydrocorybulbins. Das Platinsalz des Dehydrocorybulbins stellte ich mir her, indem ich eine wässrige Lösung von Dehydrocorybulbinchlorid nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Platinchloridlösung im Ueberschuß versetzte. Die entstandene hellgelbe, amorphe Ausfällung wurde nach dem Absaugen aus verdünntem angesäuerten Alkohol umkrystallisiert.

Ich erhielt so das Dehydrocorybulbinplatinchlorid als kleine, hellbraune Nadeln, die bei 236° scharf schmolzen. Es ist unlöslich in Wasser, kaum löslich in absolutem, leichter in heißem, verdünntem Alkohol. Es erwies sich als wasserfrei.

0,2078 g Sbst: 0,0361 g Pt.

Berechnet für $(C_{21}H_{21}NO_4)_2H_2PtCl_6$:

Pt 17,5

Gefunden:

17,4.

Freies Dehydrocorybulbin.

Ziegenbein¹⁾ hatte vergeblich s. Z. versucht, das freie Dehydrocorydalin zu erhalten. Er folgte damals dem Vorgang Gazes²⁾, der aus Acetonberberin das freie Berberin dargestellt hatte, und versuchte auch aus der Acetonverbindung des Dehydrocorydalins den gewünschten Körper zu isolieren. Er erhielt auch kleine, gelbe Krystalle, deren Menge aber zu gering war, um ihre Zusammensetzung feststellen zu können. Nach dem, was wir jetzt über das Berberin-Gaze wissen, bestanden diese Nadeln aus salzsauerm Dehydrocorydalin. Das freie Dehydrocorydalin ist daher bisher noch nicht bekannt³⁾. Um so leichter ist das freie Dehydrocorybulbin darzustellen.

Bei Gelegenheit des später zu erwähnenden Versuches, eine Chloroformverbindung des Dehydrocorybulbins herzustellen, wurde ich nämlich darauf aufmerksam, daß bei Zusatz von Natronlauge zu einer wässrigen Ausschüttelung von Dehydrocorybulbinjodid eine intensive Rotfärbung der Flüssigkeit und nach kurzer Zeit eine Abscheidung roter krystallinischer Massen eintrat. Ich vermutete, hier die freie Base vor mir zu haben und beschloß, die Reaktion weiter zu verfolgen.

¹⁾ a. a. O.

²⁾ Arch. d. Pharm. 1890, 609.

³⁾ Der Körper, den Dobbie und Marsden als freies Dehydrocorydalin beschreiben (Transact. of the chem. Soc. 1897, 658/59), ist jedenfalls anders zusammengesetzt, als nach Analogie des freien Berberins erwartet werden kann. J. Gadamer.

Zu dem Zweck rieb ich 3,0 g Dehydrocorybulbinjodid mit Wasser an und machte die Mischung mit 10%iger Natronlauge alkalisch. Das trübe Gemisch erwärmte ich nun vorsichtig auf der Asbestplatte, bis sich die abgeschiedenen Krystalle wieder gelöst hatten, filtrierte und ließ nun langsam erkalten. Nach dem Erkalten hatten sich reichliche Mengen schön ausgebildeter Krystalle abgeschieden, die durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt und durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser weiter gereinigt werden konnten.

Das auf diese Weise erhaltene Dehydrocorybulbin bildete schöne, dunkelrotviolette glänzende Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 175° bis 178° liegt. Es ist in Aether unlöslich, in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht, in Alkohol fast unbegrenzt mit tieferer Farbe löslich. Setzt man zu diesen wässerigen oder alkoholischen Lösungen tropfenweise Jodwasserstoffsäure, so färben sie sich allmählich wieder gelb, und es scheiden sich, namentlich bei einigem Eindunsten die charakteristischen Nadeln des Dehydrocorybulbinjodids ab. Eine Probe der Substanz im Reagensglase in Wasser gelöst, mit Silbernitrat versetzt, gab nach dem Zerstören der organischen Substanz mit rauchender Salpetersäure eine klare Lösung: Abwesenheit von Jod. Eine weitere Probe der Substanz im Platintiegel verkohlt und verascht, hinterließ keinen wägbaren Rückstand: Keine Natriumverbindung.

Es lag also in der Tat freies Dehydrocorybulbin vor, eine sehr bemerkenswerte Tatsache, da die Eigenschaften desselben ganz andere sind als die des freien Berberins und des inzwischen von Haars dargestellten Dehydrocorydalins. Während diese freien Basen den Charakter von Pseudoammoniumbasen tragen und als solche namentlich amorph in Aether leicht löslich sind, und mit Chloroform, Aceton und Schwefelammonium Verbindungen eingehen, ist von alledem beim Dehydrocorybulbin nichts der Fall. Es ist aber gewissermaßen auch keine echte Ammoniumbase, denn es reagiert nicht alkalisch, während Berberin und Dehydrocorydalin in Wasser als echte Ammoniumbasen stark alkalische Reaktion besitzen. Es sind dies Widersprüche, die aber nur scheinbare sind und sich aufklären, wenn wir die Resultate der Analyse heranziehen.

Aus den dabei gewonnenen Daten geht zur Evidenz hervor, daß wir es hier garnicht mit einer freien Base, sondern mit einem inneren Salze einer solchen, einem Phenolbetaïn, zu tun haben, das dadurch entstanden ist, daß nach Abspaltung der Säure durch das Alkali die am N-Atom entstandene Hydroxylgruppe mit dem Wasserstoff der bereits vorhandenen Hydroxylgruppe als Wasser austritt, und so eine innere Bindung bewirkt wird:

Aus der Bildungsweise geht ferner ohne weiteres hervor, daß die freie Base an sich sehr stark basische Eigenschaften besitzen muß, daß sie sogar stärker basisch als das Natriumhydroxyd sein muß, weil im anderen Falle beim Alkalisieren des Jodids nicht das Phenolbetain sondern ein Dehydrocorybulbinnatrium hätte entstehen müssen.

Das Dehydrocorybulbin krystallisiert mit 5 Molekülen Krystallwasser, von denen vier bereits beim Trocknen über Schwefelsäure hinausgehen, während das letzte erst nach längerem Trocknen im Vakuum bei 95° entfernt werden kann. Erhitzt man die Substanz im Wassertrockenschrank bei Luftzutritt, so tritt bereits nach kurzer Zeit Zersetzung ein.

1. 0,1591 g verloren über H_2SO_4 : 0,0258 g H_2O .
2. 0,1813 " " " " 0,0290 " "
3. 0,4829 " " im Vakuum bei 95° längere Zeit getrocknet 0,0981 g.

Berechnet für	Gefunden:
$(C_{21}H_{21}NO_4 + H_2O) + 4H_2O$: $C_{21}H_{21}NO_4 + 5H_2O$:	1. 2. 3.
H_2O 16,32	16,21 16,0 20,3.

4. 0,1333 g über H_2SO_4 getrocknete Substanz gaben: 0,0786 g H_2O und 0,3306 g CO_2 .

5. 0,1523 g über H_2SO_4 getrocknete Substanz gaben: 0,0885 g H_2O und 0,3789 g CO_2 .

6. 0,1704 g im Vakuum getrocknete Substanz gaben im CuO -Rohr mit vorgelegter Cu -Spirale verbrannt: 0,0918 g H_2O und 0,4434 g CO_2 .

7. 0,1647 g im Vakuum getrocknete Substanz gaben ebenso verbrannt 0,0878 g H_2O und 0,4301 g CO_2 .

Berechnet für	Gefunden:
$(C_{21}H_{21}NO_4 + H_2O)$: $C_{21}H_{21}NO_4$:	4. 5. 6. 7.
C 68,2	67,6 67,8 71,0 71,2
H 6,3	6,6 6,5 6,0 6,0.

(Fortsetzung folgt.)

¹) Die Stellung der OH-Gruppe ist noch nicht festgestellt, in der Zeichnung ist sie willkürlich angenommen, sie kann auch an Stelle jeder der drei vorhandenen Methoxygruppen gedacht werden.