

Mitteilungen aus dem pharmazeutischen Institut der
Universität Breslau.

27. Ueber Corydalisalkaloide (Protopin, Glaucin).

7. Mitteilung.

Von J. G a d a m e r.

(Eingegangen den 2. III. 1911.)

Da trotz sorgfältiger Durchforschung der Alkaloide aus den Knollen von *Corydalis cava* in der großen Zahl dieser Alkaloide das sonst in allen bis dahin untersuchten Papaveraceen enthaltene Protopin nicht hatte aufgefunden werden können, hat auf meine Veranlassung Herr Dr. H a a r s die oberirdischen Teile der blühenden *Corydalis cava* einer eingehenden Untersuchung unterworfen. Ueber das Ergebnis seiner Arbeit ist in diesem Archiv¹⁾ seinerzeit berichtet worden. Außer Bulbocapnin, das die Hauptmenge der isolierbaren Basen ausmacht, hat er zwei in den Knollen bisher noch nicht aufgefundene Alkaloide mit den vorläufigen Formeln $C_{21}H_{21}NO_8$ und $C_{21}H_{23}NO_7$ gewinnen können. Protopin ist ihm nicht begegnet, das Battandier²⁾ im Kraut von *Corydalis cava* gefunden haben wollte. 1908 berichtet E. S c h m i d t³⁾ über eine Untersuchung der Alkaloide von *Corydalis cava* (Knollen), bei der ihm in geringer Menge wärzchenförmige Kristalle begegnet sind, die „in ihrem Aeußeren große Aehnlichkeit mit Protopin zeigten“. Zu einer sicheren Identifizierung reichte das Material nicht aus. Doch hatte kurze Zeit vorher Dr. M a k o s h i⁴⁾ unter E. S c h m i d t's Leitung aus der chinesischen *Corydalis ambigua* und der japanischen *Corydalis Vernyi* Protopin isolieren können.

Damit gewann es den Anschein, als ob der Mißerfolg bei den früheren Untersuchungen auf die Methode zurückgeführt werden müßte. Da letztere im weiteren Verlauf meiner Arbeiten eine wesentliche Verfeinerung erfahren hatte, beschloß ich, die bei den früheren Untersuchungen abgefallenen amorphen Basen systematisch zu durchforschen. Zu einem vorläufigen Ende ist die Bearbeitung

1) 243, 154 (1905).

2) Compt. rend. 114, 1122 (1892).

3) Dieses Archiv 246, 577 (1908).

4) Dieses Archiv 246, 381 und 401 (1908).

der aus dem Kraut erhaltenen, von Haars übernommenen Basen gelangt. Das Ergebnis ist kurz folgendes: Aus rund 10 g amorphen Chlorhydraten von schwarzer Farbe, die aus insgesamt 21 kg getrocknetem Kraut, entsprechend rund 200 kg frischem Kraut, abgefallen waren, gelang die Isolierung von:

0,3—0,4 g Protopin	} Basen ohne Phenol- charakter.
0,5 g Haars'sche Base $C_{21}H_{23}NO_7$	
1,5 g Glaucin	
ca. 0,5 g bisher noch nicht kristallisierter Basen, die aber zum Teil als Perchlorat kristallisieren	
0,3 g amorphe Alkaloide	} Basen mit Phenol- charakter.
0,8 g Bulbocapnin	
2,5 g l-Bitartrat von $[\alpha]_D = \text{ca.} + 20^\circ$; Base S	
1,4 g l-Bitartrat von $[\alpha]_D = \text{ca.} + 42^\circ$; Base R	
0,5 g Gemisch von S und R	
0,65 g Rest, hauptsächlich aus l-Bitartrat von $[\alpha]_D = \text{ca.} + 42^\circ$ bestehend	

Dieses Ergebnis, welches die fast restlose Aufarbeitung der „amorphen Alkaloide“ bedeutet, ist von großem phytochemischen Interesse. Zunächst ist einwandfrei bewiesen, daß auch *Corydalis cava* Protopin erzeugt, wie ja auch zu erwarten gewesen ist. Merkwürdiger ist das Vorkommen von Glaucin in *Corydalis cava*, denn die Gattung Glaucium leitet im natürlichen Pflanzensystem zu den Chelidoneae über, denen sich die Papavereae anschließen, auf welche letztere die Fumarioideae mit *Corydalis cava* folgen; Glaucin ist aber bisher nur in *Glaucium luteum* gefunden worden.

Die bisher nur als l-Bitartrate im kristallisierten Zustande erhältlichen Phenolbasen scheinen in Beziehung zum Glaucin zu stehen. Ebenso dürfte das von Y. Asahina¹⁾ aus *Dicentra pusilla* dargestellte Dicentrin von der Formel $C_{20}H_{21}NO_4$ ein naher Verwandter des Glaucons mit der Formel $C_{21}H_{25}NO_4$ sein. Da letzteres 4 Methoxyl-, ersteres 2 Methoxyl- und keine Phenolgruppen enthält, unterscheiden sich die beiden Alkaloide wahrscheinlich nur dadurch, daß im Dicentrin eine Dioxymethylengruppe für zwei Methoxyle im Glaucin steht. Alle diese Alkaloide dürften aber zu der Bulbocapningruppe in Beziehung zu bringen sein. Das von Asahina durch Behandeln des Dicentrins mit Essigsäureanhydrid

¹⁾ Dieses Archiv 247, 201—12 (1909).

erhaltene neutrale Acetylderivat ist fast sicher am Stickstoff (unter Aufspaltung des Pyridinkernes) acetyliert, wie dies auch bei der Bulbocapningruppe der Fall ist.

Glaucin zeigt dieselbe Zusammensetzung wie der Corytuberindimethyläther, ist aber nicht mit ihm identisch; es unterscheidet sich von letzterem durch die Farbreaktionen und durch seine Krystallisationsfähigkeit. Corytuberindimethyläther hat bisher noch nicht krystallisiert erhalten werden können. Ueber die Alkaloide der Bulbocapningruppe hoffe ich binnen kurzem zu berichten. Bei dieser Gelegenheit werde ich genauer auf die Unterschiede beider Alkaloide eingehen.

Experimenteller Teil.

Das zur Verfügung stehende Material, knapp 10 g durch Oxydationsprodukte fast schwarz gefärbtes Chlorhydrat, wurde in Wasser gelöst und unter Umrühren in 300 g Natronlauge von 5% hineinfltriert. Der entstandene Niederschlag *a* (Basen ohne Phenolcharakter) wurde gesammelt und sorgfältig ausgewaschen. Das Filtrat *b* enthielt die Phenolbasen.

a) Die Basen ohne Phenolcharakter

wurden in Salzsäure gelöst und nach dem Alkalisieren mittels Natriumbikarbonat mit Aether ausgeschüttelt. Die nur schwach bräunliche Aetherlösung lieferte nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des Lösungsmittels keine Krystallisation. Der Rückstand wurde daher mit wenig Methylalkohol aufgenommen. Nach einigen Tagen hatten sich fast farblose Krystalle (0,25 g) ausgeschieden, die aus Chloroform und Alkohol umkrystallisiert zweierlei Krystalle lieferten: hauptsächlich undurchsichtige Warzen und einige wenige durchsichtige, stark glänzende Einzelkrystalle. Sie bestanden jedoch beide aus **Protopin**, wie aus dem Schmelzpunkt 202—203° und den Farbreaktionen geschlossen werden konnte. Nur gegenüber Fröhde's Reagens verhielt sich die Base etwas abweichend; es trat eine reine, einige Minuten anhaltende Violettfärbung ein, während reines Protopin (aus Glaucium und aus *Dicentra spectabilis*) nur im ersten Moment beim Zusammentreffen mit dem Reagens bräunlich-schmutzig violett wird, um sehr rasch in Grün überzugehen. Ein noch unreines *Dicentra*-Protopin zeigte das gleiche Verhalten wie das *Corydalis*-Protopin. Von der Annahme geleitet, daß die Violettfärbung auf die Wirkung eines begleitenden Alkaloids zurückzuführen sei, wurde das Rohprotopin über das gut krystallisierende

Chlorhydrat gereinigt. Aus Chloroform-Alkohol wurden nur warzenförmige Krystalle erhalten, die immer noch mit Fröhde violett gefärbt wurden. Ein Protopin vom Schmelzpunkt 206—207,5°, das die normalen Farbreaktionen aufwies, wurde erst erhalten, als die Base in Chloroform und sehr wenig Alkohol gelöst und die Lösung mit einem Protopinkrystall (aus Dicentra) angeimpft wurde. Jetzt wurden ausschließlich durchsichtige, wohlausgebildete Krystalle gewonnen, die trotz der geringen Menge meßbar waren. Da eine Identifizierung auf chemischem Wege, abgesehen von den Farbreaktionen, bei dem spärlichen Material nicht möglich war, hatte Herr Professor Dr. Sachs, dem ich auch an dieser Stelle für seine Bereitwilligkeit bestens danke, die Güte, die Krystalle krystallographisch zu untersuchen.

„Die in Frage stehenden Krystalle sind unzweifelhaft mit den von Schwantke beschriebenen monoklinen Protopinkrystallen identisch. Außer Vertikalprisma und Basis wurde auch noch die Längsfläche (Symmetrieebene) beobachtet. Das Vertikalprisma zeigt die auch von Schwantke hervorgehobene Wölbung der Flächen, wodurch die Messung erschwert und ungenau wird. Mithin schwankte der Winkel des Vertikalprismas von 103° 10' bis 105°. Die Angabe Schwantke's von 105³/₄° halte ich für zu hoch; 104¹/₄° wird sich gewiß der Wirklichkeit sehr nähern. Der Neigungswinkel der Basis gegen das Vertikalprisma schwankte von 116° 15' bis 115°. Man kann also mit Schwantke ca. 115¹/₂° annehmen.“

Die Farbreaktionen des Protopins werden von den einzelnen Autoren sehr verschieden angegeben. Das vorliegende Protopin gab genau dieselben Farben wie reinstes Dicentraprotopin, das, weil in großen Mengen von Herrn Dr. Dankwortt dargestellt, sehr rein sein dürfte, nämlich

- mit Schwefelsäure: farblos, allmählich schön violett;
- mit Erdmann: violett, dann violettblau;
- mit Fröhde: bräunlich-schmutzig violett, rasch grün; nach einigen Minuten schön blaugrün, allmählich wieder grün, vom Rande her gelb;
- mit Mandelin: violett und rasch grün, so daß beim Verrühren beide Farben in Schlieren nebeneinander auftreten; dann blau, nach Stunden blaugrün.

Die Reaktion mit Fröhde bedarf noch einer Erläuterung. Auch das reinstes Protopin gibt mit Fröhde eine einige Minuten bestehenbleibende Violettfärbung, wenn man das Alkaloid etwas

reichlich angewendet. Unreines Protopin (z. B. auch das aus *Dicentra spectabilis*) gibt diese Reaktion auch, wenn es in sehr kleinen Mengen mit dem Reagens behandelt wird. Es ist daher sehr wohl möglich, daß die bei „reinem“ Protopin beobachtete, fast momentan vorübergehende Violettfärbung (bei Verwendung von sehr wenig Base) auch noch auf einen, wenn auch minimalen Gehalt einer fremden, mit Fröhde violett werdenden Base zurückzuführen ist.

Die Mutterlaugen vom Protopin wurden mit $\frac{1}{1}$ Salzsäure (7 ccm) neutralisiert und eingengt. Nach einigen Tagen hatte sich die gesamte Lösung zu einer einzigen aus feinsten, glänzenden Nadeln bestehenden Krystalldruse zusammengezogen. Die Krystalle wurden abgesogen ohne nachzuwaschen, da sie leicht in Wasser löslich waren. Zur Reinigung wurden sie mit wenig Wasser angerührt und nochmals abgesogen. Die erhaltenen Mutterlaugen krystallisierten wieder wie oben.

Die aus den Chlorhydraten bereitete freie Base wurde, da sie zunächst nicht krystallisieren wollte, in absolutem Alkohol gelöst und durch Zusatz von $\frac{2}{1}$ l-Weinsäure in das l-Bitartrat verwandelt. Das neutrale Salz war leicht löslich; bei Zugabe der zur Bitartratsbildung nötigen Säuremenge schied sich sofort ein aus feinsten Nadeln bestehendes Salz aus, das auch beim Erwärmen nicht mehr in Lösung zu bringen war. Auf Zusatz von Wasser löste es sich aber rasch. Mit Fröhde's Reagens färbte sich das Bitartrat kornblumenblau, dann schmutzig und nach mehreren Stunden braunrot, Reaktionen, die die von Haars im Kraut entdeckte Base von der Formel $C_{21}H_{23}NO_7$ gibt. Doch zeigte sich, daß dieses Bitartrat noch nicht einheitlich war; denn die aus dem Bitartrat gewonnene freie Base krystallisierte auf Animpfen mit obiger Base nur zum Teil (0,5 g). Die Hauptmenge blieb sirupförmig. Die Trennung geschah durch wiederholtes Abspülen mit kaltem absoluten Alkohol. Die Krystalle waren nach dem Schmelzpunkt $137,5^\circ$ mit der Base $C_{21}H_{23}NO_7$ identisch. Die sirupösen Mutterlaugen in absolutem Alkohol wurden von neuem in das in Alkohol unlösliche l-Bitartrat verwandelt. Das ausgeschiedene Salz wurde sofort abgesogen und in die freie Base verwandelt. Aus der absolut ätherischen Lösung krystallisierte nun beim langsamen Verdunsten (im Paraffin-Exsikkator) Glaucin vom Schmelzpunkt $116-118^\circ$ aus (1,5 g), das nach dem Umkrystallisieren aus absolutem Aether wie Glaucium-Glaucin, das ich Herrn Geheimrat E. Schmidt verdanke, bei $119-120,5^\circ$ schmolz.

Zur Feststellung der Identität wurde eine kleine Menge Glaucium-Glaucin in das l-Bitartrat verwandelt. Es verhielt sich

genau wie die neue Corydalisbase. Ebenso waren die Farbreaktionen durchaus identisch:

Konzentrierte Schwefelsäure: In der Kälte fast farblos, allmählich schwach bläuliche Färbung. Beim Erwärmen im Dampftrockenschrank erst bläulich, nach 10 Minuten schmutzig violett.

Erdmann: Hellkornblumenblau; nach $\frac{1}{2}$ Stunde vom Rande her hellviolettrosa; nach einigen Stunden schmutzig rötlich mit violetterm Stich.

Fröhde: Hellblau, rasch schön zyanblau; vom Rande her allmählich violett; nach $\frac{1}{2}$ Stunde vom Rande her braun und nach 4 Stunden oliv; nach 12—24 Stunden durch die ganze Masse braun.

Mandelin: Erst grün (Mischfarbe der Reagenzfarbe mit blau), dann blau; später schmutzig grün, vom Rande her rotviolett; darauf ganz violett und vom Rande her bräunlich; nach 4 Stunden rotbraun.

Konzentrierte Salpetersäure: Im ersten Moment grün, dann sofort rotbraun.

Die Mutterlaugen von Glaucin-l-bitartrat, welche beim sofortigen Absaugen des in der Wärme ausgedehnten Salzes resultierten, wurden wieder in die freie Base verwandelt. Es krystallisierten jetzt noch etwa 0,1 g Protopin aus; ebenso kleine Mengen der Base $C_{21}H_{23}NO_7$. Das nicht mehr Krystallisierbare (0,5 g) wurde in das Perchlorat übergeführt, das in Wasser ziemlich schwer löslich ist und in kleinen Drusen krystallisiert. Doch scheiden sich nebenbei rote amorphe Massen ab; auch färbt sich die Lösung allmählich rot, so daß die Perchlorsäure nicht sehr geeignet für die Isolierung dieser empfindlichen Basen sein dürfte. Die Mutterlaugen vom ersten l-Bitartrat (Gemisch von Glaucin und $C_{21}H_{23}NO_7$) waren nicht krystallisierbar (ca. 0,3 g).

b) Die Basen mit Phenolcharakter.

Die alkalische Lösung der Phenolbasen wurde mit Salzsäure angesäuert, mit Natriumbikarbonat alkalisiert und mit Aether ausgeschüttelt. Der nicht krystallisierende Verdunstungsrückstand lieferte nach dem Auflösen in Methylalkohol allmählich farblose Krystalle, die nach dem Schmelzpunkt 200—200,5°, Krystallform und Farbreaktionen aus *Bulbocapnin* bestanden. Die Mutterlaugen wurden mit $\frac{n}{1}$ Salzsäure (12 ccm) neutralisiert. Da nach mehrwöchigem Stehen, wobei die Lösung völlig eintrocknete, nichts auskrystallisierte, wurde wieder die freie Base hergestellt und

diese in das l-Bitartrat verwandelt. Aus der verdünnt-alkoholischen und wässrigen Lösung krystallisierte nichts aus. Als aber die konzentrierte wässrige Lösung mit absolutem Alkohol versetzt wurde, entstand ein sehr voluminöser Niederschlag, der abgesogen wurde. Die Mutterlaugen lieferten etwas Bulbo-capnin (mit dem oben gewonnenen 0,8 g) und nach abermaliger Ueberführung in das l-Bitartrat 0,5—0,6 g eines gut krystallisierenden Salzes. In 1,6% iger wässriger Lösung lenkte dieses Salz bei 2 dm langer Schicht die Ebene des polarisierten Lichtstrahles $1,35^{\circ}$ nach rechts ab. Also $[\alpha]_D = +42,2^{\circ}$. Die eingeeengten Mutterlaugen gaben mit absolutem Alkohol versetzt noch 0,2 g desselben Salzes. Der Rest (0,45 g), welcher nur teilweise krystallisierbar war, enthielt noch einen erheblichen Prozentsatz dieser Base, die zur leichteren Orientierung für spätere Veröffentlichungen als Base *R* bezeichnet werden soll.

Das Alkaloid des voluminösen Niederschlags krystallisierte weder als Base, noch als Chlor- oder Bromhydrat. Es wurde daher von neuem das l-Bitartrat in absolutem Alkohol bereitet, wobei es wiederum als voluminöser Niederschlag (3,0 g) resultierte. Bei derselben Konzentration wie oben (1,6%) betrug das Drehungsvermögen nur $[\alpha]_D = +22^{\circ}$. Die Mutterlaugen (0,85 g) wurden eingedampft, mit absolutem Alkohol aufgenommen und lieferten so noch 0,65 g der Base *R* als l-Bitartrat.

Das l-Bitartrat (3,0 g) wurde nun in Wasser gelöst. Beim Stehen schied sich das Salz in weißen, kreidigen Massen ab. Um von eventuell noch beigemengter Base *R* zu trennen, wurde die wässrige Lösung mit der fünffachen Menge absolutem Alkohol versetzt und der entstandene Niederschlag sofort abgesogen (2,5 g). $[\alpha]_D$ war dadurch auf etwa $+20^{\circ}$ herabgegangen. Das Salz dürfte nun ziemlich frei von Base *R* sein und die ihm zugrunde liegende Base soll als Base *S* bezeichnet werden. Die Mutterlaugen (0,5 g) bestanden nach dem Drehungsvermögen aus etwa gleichen Teilen der Basen *R* und *S*.

Beide Basen werden mit Fröhde's Reagens blau und nach längeren Stehen rotbraun, ähnlich wie Glaucin. Vielleicht stehen sie daher zu diesem Alkaloid in Beziehung. Krystallisiert haben sie bisher beide nicht erhalten werden können; ihre Einheitlichkeit ist daher nicht ganz sicher. Erst wenn beide in größeren Mengen vorliegen werden, wird an eine exakte Untersuchung herangegangen werden können.

Das Ergebnis vorstehender Studie ist also: Auffindung von Protopin, Glaucin und zwei neuen Phenolbasen.

Anhang.

Während in vorstehender Abhandlung die Zahl der Corydalisbasen um vier vermehrt wurde, muß andererseits eine bisher als einheitlich angesehene Base aus *Corydalis cava* (Knollen) gestrichen werden, da sich herausgestellt hat, daß sie ein Gemisch zweier bereits bekannter Basen ist.

Bei der Darstellung von Corycavin hatte mein bewährter Mitarbeiter, Herr Dr. G. Otto G a e b e l, aus den Mutterlaugen des Corycavins eine anscheinend neue Base vom Schmelzpunkt 193—194° erhalten¹⁾. Beim wiederholten Umkrystallisieren änderte sich der Schmelzpunkt nicht. Die Base bildet feine, weiße Nadeln. Das spezifische Drehungsvermögen war annähernd $[\alpha]_D = +100^\circ$. Gegen Farbreagentien verhielt sich die Base wie Corycavin, weswegen Herr Dr. G a e b e l sie in seinem Laboratoriumsjournal als Pseudocorycavin führte. Aus den Elementaranalysen und den wohl nur zufällig sehr gut übereinstimmenden Molekulargewichtsbestimmungen schloß G a e b e l auf die Formel $C_{25}H_{25}NO_7$. Das Bromid, welches vollkommen einheitlich aussah, schmolz bei 224°²⁾. Nach alledem mußte in der Base ein neues Alkaloid erblickt werden. Allerdings, die Formel $C_{25}H_{25}NO_7$ war nur eine vorläufige, da Molekulargewichtsbestimmungen nach dem Siedeverfahren keine genauen Resultate geben können.

Nun ist das Corycavin, abweichend von den meisten Corydalisalkaloiden — nur Protopin ist auch inaktiv —, optisch inaktiv. Die ihm offenbar nahestehenden Alkaloide Corycavamin und Corycavidin sind aktiv, gehen aber beim Schmelzen in inaktive Basen über. Es war daher sehr leicht möglich, daß Corycavin von vornherein optisch aktiv wäre und erst bei der Darstellung inaktiviert würde, da es vielleicht noch labiler als Corycavamin und Corycavidin sein mochte. Der Gedanke lag daher nahe, daß im Pseudocorycavin von $[\alpha]_D = +100^\circ$ das naturelle, optisch aktive Corycavin vorläge. Die von G a e b e l zunächst angenommene Formel wich zwar wesentlich von der des Corycavins ab, aber nur, weil bei ihrer Bildung die Molekulargewichtsbestimmung über Gebühr berücksichtigt worden war. Die Werte der Elementaranalyse (C = 67,3 und 66,4; H = 5,8 und 5,8) sind namentlich in der ersten Analyse nicht wesentlich verschieden von den für Corycavin von der Formel $C_{23}H_{23}NO_6$ berechneten; denn diese Formel setzt 67,45% C und 5,7% H voraus.

¹⁾ Dieses Archiv 248, 249 (1910).

²⁾ Dieses Bromhydrat gab bei der Ueberführung in die freie Base wiederum Pseudocorycavin vom angegebenen Schmelzpunkte.

Um zu prüfen, ob meine Annahme, daß das Pseudocorycavin optisch aktives Corycavin sei, richtig wäre, habe ich 0,5 g der Base, die zuvor noch einmal umkrystallisiert worden war und dann das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +98^\circ$ aufwies im Wasserstoffstrome einige Minuten auf den Schmelzpunkt erhitzt. Die Base war bei der erneuten Prüfung tatsächlich optisch inaktiv. Es schien also, als ob die Umlagerung in Corycavin geglückt sei. Als jedoch dann zur weiteren Identifizierung die umgelagerte Base in das Chlorhydrat verwandelt wurde, krystallisierte beim Animpfen mit Corycavinchlorhydrat nur etwa halb so viel Corycavinchlorhydrat aus, als berechnet war. Die Mutterlaugen gaben kein Corycavin mehr. Es wurde daher daraus die freie Base dargestellt. Diese schmolz bei $193\text{--}195^\circ$, also bei derselben Temperatur wie das i-Corycavidin¹⁾ und gab auch in der Hauptsache die Farbreaktionen dieser Base.

Nahm man nun an, daß das Pseudocorycavin eine molekulare Verbindung des Corycavins (inaktiv) mit dem Corycavidin $[\alpha]_D = +203,1^\circ$ wäre, so würde eine solche Verbindung oder ein solches Gemisch das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +98,2^\circ$ besitzen müssen. Gefunden war, wie oben gesagt, von G a e b e l etwa $+100^\circ$ und von mir 98° . Damit gewann diese Annahme große Wahrscheinlichkeit, obgleich die Daten der Elementaranalyse von den für $C_{23}H_{23}NO_6 + C_{22}H_{25}NO_5$ berechneten: 68,1% C und 6,1% H, ziemlich stark abweichen. Bewiesen wurde ihre Richtigkeit durch „Synthese“ und „Analyse“. Als ein äquimolekulares Gemenge von Corycavin und Corycavidin in Chloroform-Alkohol gelöst wurde, krystallisierten die nämlichen feinen weißen Nadeln aus, in denen das Pseudocorycavin krystallisiert. Der Schmelzpunkt lag zwar etwas niedriger, nämlich bei ca. 189° , doch war die Substanz erst bei 194° völlig geschmolzen. P s e u d o c o r y c a v i n - G a e b e l wurde sodann in das Chlorhydrat verwandelt. Beim Animpfen mit Corycavinchlorhydrat schied sich etwa die Hälfte in feinen Nadeln aus, während die Mutterlaugen beim längeren Stehen die kompakten durchsichtigen Krystalle des Corycavidinchlorhydrats lieferten. Die daraus dargestellte freie Base schmolz bei $211\text{--}213^\circ$ und gab die Farbreaktionen des Corycavidins. Pseudocorycavin ist also ein äquimolekulares Gemisch von Corycavin und Corycavidin. Ob es sich um eine Verbindung handelt, hat nicht mit Sicherheit festgestellt werden können. Die früher (l. c.) von G a e b e l gefundenen Molekulargewichte 452 und 451 weichen von dem arithmetischen Mittel beider Molekelgewichte (396,2)

¹⁾ S. dieses Archiv 249, 35 (1911).

zwar sehr erheblich ab, so daß man an die Existenz teilweise unersetzter Molekelverbindungen hätte glauben können. Doch haben neuerdings unter denselben Bedingungen wie früher ausgeführte Bestimmungen zu viel niedrigeren Werten (374 und 361) geführt. In Chloroformlösung also existiert die Molekelverbindung sicherlich nicht mehr. Auch im Bromhydrat dürfte trotz der in der Fußnote (s. oben) gemachten Bemerkung keine Molekelverbindung vorliegen. Die Schwerlöslichkeit beider Bromhydrate erklärt ihr gleichzeitiges Auskristallisieren zur Genüge.

**Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institut der
Universität Bern.**

Die Urfeige und ihre Beziehungen zum Caprificus und der weiblichen Kulturfeige.

Von Tschirch und Ravasini.

(Eingegangen den 26. III. 1911.)

Durch Untersuchung einer sehr großen Anzahl (über 20 000) von Fruchtständen aller in ganz Italien erreichbaren Feigenformen und Ausdehnung der Beobachtungen über ein ganzes Jahr ließ sich feststellen, daß die sogenannte wilde Feige Italiens, die noch niemals genauer untersucht wurde, nicht mit dem Caprificus identisch ist, wie alle Autoren von Theophrast bis Trabut annehmen, sondern gut von ihm und der Eßfeige zu trennen ist. Sie ist die gesuchte Urfeige und eine sehr konstante und gute diclin-monoecische Art, die sich noch in einigen Vegetations-Inseln, weit ab von Feigenkulturen in Oberitalien, z. B. bei Fatucchia (Florenz), erhalten hat, die aber auch aus den Samen der Eßfeige wieder hervorgeht, wenn die Bäume das Inquilin erhalten, und die sich demnach auch in Süditalien da und dort in den Feigengärten findet. Diese Art, die wir *Ficus Carica* (L.) Tschirch et Ravasini nennen, ist durch folgende drei auf dem gleichen Baume auftretende Fruchtstandsgenerationen ausgezeichnet:

1. Profichi, Frühjahrsgeneration (Vorfeige). Am Boden des Kruges kurzgriffelige Gallenblüten, an der Mündung männliche Blüten (nicht eßbar).