

+ und —, von denen also eine dem naturellen Corydalin mit dem Schema  $\begin{matrix} + \\ + \end{matrix}$ , die andere den Mesocorydalinen mit dem Schema  $\begin{matrix} - \\ + \end{matrix}$  resp.  $\begin{matrix} + \\ - \end{matrix}$ , die vierte endlich dem l-Corydalin mit dem Schema  $\begin{matrix} - \\ - \end{matrix}$  entsprechen müßte. Durch Vergleichen der respektiven spezifischen Drehungsvermögen mit den bei den Corydalinen beobachteten muß dann auch für letztere die Entscheidung getroffen werden können.

Diesbezügliche Versuche sind bereits im Gange.

In zweiter Linie hat Herr Haars die verschiedenen Oxydationsprodukte, welche Dobbie und Lauder aus dem Corydalin dargestellt haben, einer Nachprüfung unterzogen, besonders, um festzustellen, ob die von diesen Forschern bezüglich der Entstehung der Metahemipinsäure gemachten Angaben Bestätigung fänden, da Martindale und auch Ziegenbein bei ihren Oxydationsversuchen nur die Orthosäure hatten isolieren können. Zugleich war es seine Aufgabe, die von den zuerst genannten Forschern dargestellte Corydinsäure und Corydilsäure auf die Richtigkeit der Formel zu prüfen. Dobbie und Lauder haben die Formeln dieser Säuren von einer der Perkin'schen Berberin-formel nachgebildeten Konstitutionsformel des Dehydrocorydalins abgeleitet und nehmen daher in ihnen noch Parabindungen an. Daß dies nach meinen Arbeiten über das Berberin nicht zulässig ist, hat A. Werner in seinem in der Chemischen Zeitschrift 2, 109 [1902—1903] erschienenen Referat „Unsere Kenntnisse über die Konstitution der Alkaloide bis Juni 1902“ bereits benutzt, den experimentellen Nachweis dafür zu erbringen, ist aber Herrn Haars vorbehalten geblieben. Näheres darüber ist aus der nachfolgenden Arbeit B zu ersehen.

### A. Die Alkaloide der oberirdischen Teile von *Corydalis cava* und *Corydalis solid*a.

Von Dr. Otto Haars.

Das zur Untersuchung verwandte Kraut von *Corydalis cava* stammte teilweise aus dem Botanischen Garten der Universität Marburg, wo ich es in einer Menge von 3,3 kg (getrocknet) sammeln lassen konnte, teilweise von der Firma Rump & Lehnern-Hannover (9 kg) und eine weitere Menge von 9 kg hatte ich aus der Gegend von Canth bei

Breslau bezogen. Auch eine kleine Menge (0,8 kg) des Krautes von *Corydalis solida* wurde in den Kreis der Untersuchungen eingezogen.

Beide Pflanzen blühen im April und Mai und es sind die Kräuter zur Zeit der Blüte gesammelt worden; bei dem aus Hannover bezogenen schien jedoch, soweit sich dies an der getrockneten und zerkleinerten Droge feststellen ließ bereits teilweise die Samenreife eingetreten zu sein.

Bei einem Vorversuch mit 500 g erprobte ich die günstigsten Bedingungen, unter denen sich das Kraut verarbeiten lassen würde und fand die Methode, die ursprünglich von Alexander Ehrenberg<sup>1)</sup> bei der Verarbeitung der Knollen von *Corydalis cava* angewendet und später von Gadamer<sup>2)</sup> verbessert wurde, auch für das Kraut anwendbar.

Es wurden hiernach 500 g der zerkleinerten Droge in einem gläsernen Perkolator mit Alkohol erschöpft, der Alkohol abdestilliert, sodaß ein dickes, dunkelgrünes Extrakt zurückblieb. Dasselbe wurde nach und nach mit etwa der zehnfachen Menge essigsäurehaltigem Wasser versetzt. Es schieden sich nach mehrtägigem Stehen die Fette, Harze, das Chlorophyll und andere der weiteren Verarbeitung hinderliche Stoffe ab. Nachdem dieselben durch Filtration, von der wässrigen Lösung getrennt worden und nochmals mit essigsäurehaltigem Wasser ausgezogen waren, wurde die Alkaloidlösung im Scheidetrichter ammoniakalisch gemacht und mit Aether zweimal und darauf mit Chloroform ausgeschüttelt. Der Aether wurde abdestilliert; nach kurzer Zeit schieden sich aus der ätherischen Lösung kleine sehr gut ausgebildete Krystalle ab. Aus der Chloroformausschüttelung konnte eine Krystallisation nicht erzielt werden. Die auf ein sehr kleines Volumen eingeengten Aether- und Chloroformausschüttelungen wurden vereinigt, zunächst mit etwas Alkohol, dann mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen; wieder ammoniakalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Es gelang so nach dem Abdestillieren des Aethers noch weitere Krystallisationen zu erhalten.

Aus den angewandten 500 g Kraut erhielt ich eine Ausbeute von 3,05 g Rohalkaloiden, was einem Gehalt von 0,6% entspricht. Zur Reinigung wurden die Alkaloide nochmals in salzsäurehaltigem Wasser gelöst, die Lösung mit Ammoniak im Ueberschuß versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Ich erhielt nach dem Abdestillieren des Aethers gelblich gefärbte Krystalle vom Schmp. 195—196°. Nach dem Umkrystallisieren wurden dieselben fast farblos, der Schmelzpunkt stieg auf 199°.

1) *Annal. d. Chem.* 277, S. 4.

2) *Arch. d. Pharm.* 240, S. 21.

Zunächst prüfte ich mit den üblichen Alkaloidreagentien und konnte folgendes Verhalten feststellen:

Konz. $H_2SO_4$	Konz. $HNO_3$	Erdmann's Reagens	Fröhde's Reagens	Vanadin- schwefelsäure
erst farblos dann schwach orange beim Erwärmen violett	rotbraun.	blauviolett.	dunkelblau, später schwarz.	tief dunkelblau.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Werte:

0,2075 g Substanz gaben 0,5322 g  $CO_2$  und 0,114 g  $H_2O$ .  
0,1986 " " " 7,0 ccm N bei  $14^\circ$  und 765 mm Druck.

Nach diesen Daten und dem beschriebenen Verhalten gegen Alkaloidreagentien, ferner nach dem ermittelten Schmelzpunkt konnte es keinem Zweifel unterliegen, daß hier das von Freund und Jesephi zuerst beschriebene und von ihnen Bulbocapnin benannte Alkaloid vorlag, dem die Formel  $C_{19}H_{19}NO_4$  zukommt.

Berechnet für $C_{19}H_{19}NO_4$ :	Gefunden:
C = 70,1	70,0%
H = 5,8	6,0 „
N = 4,3	4,2 „

Zur weiteren Charakterisierung stellte ich noch das salzsaure Salz dar, das sich durch seine große Krystallisationsfähigkeit auszeichnet. Es bildet lange, weiße, seidenglänzende Nadeln, die ich erhielt beim Versetzen einer alkoholischen Auflösung der Base mit salzsäurehaltigem Wasser bis zur schwach sauren Reaktion.

Die Analyse des Salzes führte zu der Formel:  $C_{19}H_{19}NO_4 \cdot HCl$ .

0,3106 g lieferten 0,1254 g AgCl.

Berechnet für $C_{19}H_{19}NO_4 \cdot HCl$ :	Gefunden:
Cl = 9,8	9,9%

Aus dem Kraut von *Corydalis solida* konnte ich in gleicher Weise Bulbocapnin isolieren.

Um entscheiden zu können, ob außer Bulbocapnin noch andere Alkaloide im Kraut von *Corydalis cava* enthalten seien, mußten naturgemäß größere Mengen zur Verarbeitung gelangen, da nur dann

solche Alkaloide (ev. auch das Protopin) aufgefunden werden konnten, die nur in geringerer Menge im Kraut vorkommen. In der Tat zeigte sich, als nach der oben beschriebenen Methode je 9 kg, bezogen von Rump & Lehnert resp. bei Canth gesammelt, verarbeitet wurden, daß sich, nachdem schon reichliche Mengen Bulbocapnin aus den ätherischen Lösungen auskrystallisiert und gesammelt worden waren, eine kleine Menge eines Alkaloides abschied, das durch seine Unlöslichkeit in Alkohol ausgezeichnet war. Ich wurde auf dasselbe aufmerksam, als ich die dritte Krystallisation aus der ätherischen Lösung aus Alkohol umzukrystallisieren versuchte. Es hinterblieben hier grünlich braun gefärbte Krystalle, die auch durch anhaltendes Kochen nicht in Alkohol gelöst werden konnten. Ihr Schmelzpunkt lag bei 223—224°. In erwärmtem Chloroform war das Alkaloid ziemlich leicht löslich, sodaß ich es aus einer Chloroform-Alkohol-Mischung umkrystallisieren konnte. Nach mehrfachem Umkrystallisieren waren die ausgeschiedenen Krystalle gelblichweiß, der Schmelzpunkt war auf 230° gestiegen.

Durch wiederholtes Ausziehen des Harzes, der fett- und chlorophyllhaltigen Bestandteile, die sich beim Aufnehmen des ursprünglichen Extraktes mit essigsäurehaltigem Wasser abgeschieden hatten, mit salzsäurehaltigem Wasser, gelang es noch eine weitere geringe Menge des bei 230° schmelzenden Alkaloides zu erhalten. Die salzsauren Auszüge wurden mit Ammoniak im Ueberschuß versetzt, mit Aether ausgeschüttelt, der Aether abdestilliert und der Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen und in überschüssige 5%ige Natronlauge eingetragen. Das Bulbocapnin, als alkalilöslich, verblieb in der Lösung, während ein Teil als grauweißer, amorpher Niederschlag ausfiel. Dieser Niederschlag wurde gesammelt, wieder in salzsäurehaltigem Wasser gelöst, durch Ammoniak abgeschieden und mit Aether aufgenommen. Es hinterblieben so nach dem Verdunsten des Aethers kleine, gelblich weiße Krystalle, die nach dem Umkrystallisieren aus Chloroformalkohol den Schmp. 230° zeigten.

#### Alkaloid $C_{21}H_{21}NO_6$ .

Das bei 230° schmelzende Alkaloid ist in ätzenden Alkalien unlöslich, enthält also keine Phenolhydroxylgruppen. Im Gegensatz zu allen anderen *Corydalis*alkaloiden dreht dieses Alkaloid den polarisierten Lichtstrahl nach links. Der Schmelzpunkt, die Linksdrehung des polarisierten Lichtstrahls weisen auf die Möglichkeit einer Identität mit Morphin hin, gegen die andererseits die Unlöslichkeit in ätzenden Alkalien sprach. Einige charakteristische Reaktionen des

Morphins zog ich zum Vergleich heran; sie überzeugten mich, daß Morphin nicht vorlag.

Wird in die Lösung des Morphins in konzentrierter Schwefelsäure eine geringe Menge basisches Wismutnitrat eingetragen, so tritt sofort eine rote bis schwarzbraune Färbung ein; das bei 230° schmelzende Alkaloid zeigte unter gleichen Bedingungen eine blauschwarze Färbung.

Fröhde's Reagens liefert mit Morphin eine charakteristische, violette Färbung, die sehr bald in Blau übergeht; das neue Alkaloid zeigte im Anfang eine grüne Farbe, die später jedoch auch in Blau überging.

Das Verhalten gegen die üblichen Alkaloidreagentien war folgendes:

Konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Konz. HNO <sub>3</sub>	Erdmann's Reagens	Fröhde's Reagens	Vanadinschwefelsäure
farblos.	erst farblos, dann intensiv gelb.	gelb, hellgrün, olivfarben, zuletzt schmutzig rötlich.	grün, blauschwarz, violett.	erst grün, dann schieferfarben, blau mit rötlichem Ton, vom Rande her rot.

Da leider nur eine geringe Menge des Alkaloids zur Verfügung stand — aus 18 kg trockenen Krautes konnte ich nur 1,5 g isolieren — so konnte von einer definitiven Aufstellung einer Formel nicht die Rede sein. Die Ergebnisse der Elementaranalysen stehen mit der Formel C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>3</sub> jedenfalls nicht in Widerspruch:

0,2068 g verloren im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet nichts an Gewicht.

- 0,2035 g gaben 0,0974 g H<sub>2</sub>O und 0,4518 g CO<sub>2</sub>.
- 0,1988 " " 0,0912 " " " 0,4394 " "
- 0,1955 " " 5,5 ccm N bei 16° und 756 mm Druck.

Berechnet für

C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>3</sub>:

C = 60,7

H = 5,1

N = 3,4

Gefunden:

1. 2. 3.

60,6 60,3% —

5,3 5,1 " —

— — 3,3%.

Das von Hesse aus *Papaver Rhoeas* und *Papaver somniferum* isolierte Rhoeadin zeigt im Schmp. (232°) und der Molekularformel (C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>3</sub>) eine gewisse Aehnlichkeit mit dem hier beschriebenen Alkaloid, ist aber sicher nicht damit identisch, wie schon aus dem

Verhalten gegen Säuren hervorgeht. Man muß daher in dem Alkaloid ein bisher noch nicht bekanntes erblicken. Einen Namen habe ich demselben nicht gegeben, da es vorzuziehen sein wird, erst noch weiteres Material herbeizuschaffen, um feststellen zu können, zu welchen bekannten Alkaloiden das neu aufgefundene in näherer Beziehung steht und dann erst einen geeigneten Namen zu wählen.

#### Bestimmung des spezifischen Drehungsvermögens.

Sämtliche bisher aus *Corydalis cava* isolierten Alkaloide drehen, soweit sie optisch aktiv sind, das polarisierte Licht nach rechts, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist.

Corydalin	$[\alpha]_D = +300,1^{1)}$ $[\alpha] = +311,0^{2)}$ + 309,5 <sup>3)</sup>
Corybulbin	$[\alpha]_D^{20} = +303,3^{3)}$
Isocorybulbin	$[\alpha]_D^{20} = +299,8^0$
Corycavin	optisch inaktiv <sup>4)</sup>
Corycavamin	$[\alpha]_D^{20} = +166,6^{5)}$
Bulbocapnin	$[\alpha]_D^{20} = +237,1^{6)}$
Corydin	$[\alpha]_D^{20} = +204,33^{7)}$
Corytuberin	$[\alpha]_D^{20} = +282,65^{8)}$

Die Linksdrehung ist also für dieses neue Alkaloid besonders charakteristisch.

0,2607 g löste ich im Pyknometer bei 20° in Chloroform, füllte zu 25 ccm auf und bestimmte das spezifische Gewicht der Lösung ( $\alpha = 1,4824$ ). Im 220 mm-Rohr betrug im Laurent'schen Halbschattenapparat

$$[\alpha]_D^{20} = -3,67^0 \text{ (Mittel von 6 Ablesungen).}$$

Daraus berechnet sich  $[\alpha]_D^{20} = -112,8^0$ . Für Morphin wurde von Hesse<sup>9)</sup>  $[\alpha]_D = -98,41^0$  ermittelt.

1) Freund und Josephi, Annal. d. Chem. 277, S. 7.

2) Dobbie und Lauder, Transact. of the Chem. Soc. Corydaline IV.

3) Gadamer und Bruns, Arch. d. Pharm. 230, S. 41.

4) Wagner, Inaug.-Diss., Marburg 1901.

5) Gadamer, Arch. d. Pharm. 240, S. 85.

6) Gadamer, Arch. d. Pharm. 240, S. 85.

7) Gadamer, Arch. d. Pharm. 240, S. 99.

8) Wagner, Inaug.-Diss. Marburg 1901.

9) Annal. d. Chem. 176, 189.

**Methoxylbestimmung.** Die nach dem Verfahren von Zeisel<sup>1)</sup> im Apparat nach Benedikt und Grüßner<sup>2)</sup> ausgeführte Methoxylbestimmung verlief negativ. Nach einstündigem Erhitzen zeigte die vorgelegte Silbernitratlösung nicht die geringste Trübung. Methoxylgruppen sind demnach in dem Alkaloid nicht enthalten.

Das Goldsalz des Alkaloides entsteht als flockiger, fleischfarbener Niederschlag, wenn man die salzsaure Lösung des Alkaloides mit Goldchlorid versetzt. Dasselbe ist schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, beim Erwärmen backt es harzartig zusammen und nimmt dabei eine rote Farbe an. Das Goldsalz läßt sich weder aus Wasser noch aus Alkohol umkrystallisieren, es konnte daher eine Analyse nicht ausgeführt werden.

Das Platinsalz wurde als fast weißer flockiger Niederschlag erhalten beim Versetzen einer Lösung des Alkaloides in salzsäurehaltigem Wasser mit einer filtrierten Platinchloridlösung. Beim Erwärmen ist es in Wasser löslich, scheidet sich jedoch beim Erkalten wieder flockig aus. Ein gleiches Verhalten zeigt eine alkoholische Lösung. Der Schmelzpunkt des pulverförmigen, gelblich-weißen Platinsalzes lag bei 214<sup>o</sup>.

0,1790 g über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet hinterließen beim Glühen 0,0290 g Pt.

Berechnet für $(C_{21}H_{21}NO_8)_2H_2PtCl_6$ :	Gefunden:
Pt = 15,7	16,1%.

Auf eine weitere Darstellung von Salzen mußte ich wegen der Spärlichkeit des Materials verzichten.

1) Monatshefte f. Chem. 1885, 989.

2) Chem.-Ztg. 1889, 872.

(Fortsetzung folgt.)

Alkaloid  $C_{21}H_{28}NO_7$ .

Bei der weiteren Verarbeitung der alkoholischen Mutterlaugen, aus denen also Bulbocapnin und jenes eben beschriebene bei  $230^{\circ}$  schmelzende Alkaloid isoliert waren, konnte ich die Anwesenheit noch eines anderen Alkaloides feststellen, das bisher auch nicht in den Knollen von Corydalis cava gefunden worden ist.

Die Laugen wurden mit Salzsäure sorgfältig neutralisiert, der Alkohol verdunstet und jetzt die Lösung mit Rhodanammonium gefällt bis auf weiteren Zusatz kein Niederschlag mehr entstand. Der Niederschlag war harzig, schmierig und setzte sich sehr bald fest am Boden und Wandungen des Gefäßes an, während die überstehende Flüssigkeit sich klärte. Sie wurde abgossen und durch Alkohol ersetzt. Nach Verlauf von mehreren Tagen wurde ein Teil des Niederschlages krystallinisch, während ein anderer Teil in Lösung gegangen war. Diese krystallinischen Rhodanbasen wurden gesammelt, mit konzentrierter alkoholischer Ammoniakflüssigkeit zerlegt, mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Aethers und dem Umkrystallisieren des Rückstandes aus Alkohol ergab sich durch Bestimmung des Schmelzpunktes, der zu  $199^{\circ}$  gefunden wurde, daß dieser Teil noch aus Bulbocapnin bestand.

Die amorphen Rhodanbasen, die in Alkohol löslich waren, wurden nach möglichster Entfernung des Alkohols durch Ammoniak zerlegt und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Alkaloidlösung wurde mit salzsäurehaltigem Wasser ausgeschüttelt, sodaß die Alkaloide aus dem Aether jetzt als salzsaurer Salze in die wässrige Flüssigkeit gingen. Durch Zusatz von Ammoniak wurden die freien Basen wieder abgeschieden und mit Aether aufgenommen. Bei der weiteren Verarbeitung hat sich das Verfahren der partiellen Sättigung als sehr brauchbar erwiesen. Durch einen Vorversuch hatte ich gefunden, daß in 10 g der ätherischen Lösung 0,6 g Alkaloid enthalten waren. In 160,0 vorhandener waren demnach 9,6 g Alkaloid. Als mittleres Molekulargewicht der Alkaloide nahm ich 360 an. Daraus berechnet sich, daß 26,6 ccm  $\frac{n}{1}$  Salzsäure zur Sättigung genügen würden. Ich schüttelte nun die Gesamtmenge der ätherischen Lösung mit je 5 ccm  $\frac{n}{1}$  Salzsäure sechsmal aus, trennte sorgfältigst und überließ die salzsauren Lösungen der Krystallisation. Die erste bis dritte Fraktion hatte eine dunkelgrüne Farbe, die allmählich in den letzten Fraktionen in eine dunkelrotbraune überging. Aus Fraktion 1—3 schieden sich sehr bald rosettenförmig angeordnete, seidenglanzende Krystalle aus, die, wie beim Zerlegen durch Ammoniak und Ausschütteln mit Aether festgestellt wurde, aus salzsaurem Bulbocapnin bestanden. Die freie Base schmolz bei  $199^{\circ}$ .

Beim Zerlegen der Fraktionen fünf und sechs erhielt ich eine Krystallisation, welche den Schmp.  $135^{\circ}$  zeigte, und ich glaubte annehmen zu dürfen, daß hier das in den Knollen so reichlich vorkommende Corydalin (Schmp.  $134,5^{\circ}$ ) vorläge. Diese Annahme erwies sich jedoch als irrig. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol, in dem die Base sehr leicht löslich ist, stieg der Schmelzpunkt auf  $137,5^{\circ}$ . Aus Alkohol krystallisiert sie in durchsichtigen



stark lichtbrechenden, rechteckigen Prismen, die häufig zu Rosetten angeordnet sind. Die Ausbeute betrug 0,5 g.

Dann dachte ich an die Möglichkeit einer Identität mit dem Chelidonin, dessen Schmelzpunkt bei 136° liegt, zumal ich fand, daß es die Eigenschaft der Triboluminescenz mit dem Chelidonin gemeinsam hat, die von J. O. Schlotterbeck und H. C. Watkins<sup>1)</sup> bei jener Base beobachtet wurde. Beim Reiben der Krystalle mit einem Glasstab an den Wandungen eines Reagensglases konnte ich im dunklen Zimmer deutlich das Umhersprühen vieler blauweißer Fünkchen beobachten. Allein die Bestimmung des spezifischen Drehungsvermögens, die Elementaranalyse, ferner die Gegenwart zweier Methoxylgruppen neben einer Methylimidgruppe in dem vorliegenden Alkaloid bewiesen die Verschiedenheit vom Chelidonin auf das deutlichste.

Den üblichen Alkaloidreagentien gegenüber zeigte es folgendes Verhalten:

Konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Konz. HNO <sub>3</sub>	Fröhde's Reagens	Erdmann's Reagens	Vanadinschwefelsäure
bräunlich, sehr bald kirschrot, zuletzt violett.	rotbraun.	kornblumblau, das allmählich eine schmutzige Farbe annimmt.	dunkelblau, grün, olivfarben, vom Rand her rötlich.	hellblau, blaugrün, grün, zuletzt schmutzig grün.

Bestimmung des spezifischen Drehungsvermögens.

0,4425 g löste ich im Pyknometer in Alkohol und füllte bei 20° zu 25 ccm auf.

Die Drehung betrug:  $[\alpha]_D^{20} = +3,77^{\circ}$ .

Daraus berechnet sich:  $[\alpha]_D^{20} = +96,8^{\circ}$ .

Zum Vergleich zog ich das optische Drehungsvermögen des Chelidonins heran, das ja in Bezug auf den Schmelzpunkt und die Eigenschaft der Triboluminescenz mit dem vorliegenden Alkaloid große Ähnlichkeit zeigte. Ich fand dafür folgenden Wert:

0,4425 g Chelidonin wurden in 25 ccm Alkohol gelöst.

Die Drehung betrug:  $[\alpha]_D^{20} = +4,50^{\circ}$ .

Folglich:  $[\alpha]_D^{20} = +115,5^{\circ}$ .

Dieser Wert stimmt mit dem von Wintgen<sup>2)</sup> für das Chelidonin angegebenen

$$[\alpha]_D^{20} = +115,24^{\circ}$$

<sup>1)</sup> Ber. 35, S. 10 u. 11.

<sup>2)</sup> Arch. d. Pharm. 1901, 446.

gut überein und zeigt zugleich die Verschiedenheit des bei 137,5° schmelzenden Alkaloides vom Chelidonin in Bezug auf das spezifische Drehungsvermögen.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Werte:

1. 0,1823 g gaben 0,1047 g H<sub>2</sub>O und 0,4190 g CO<sub>2</sub>.
2. 0,1840 g gaben 6,0 ccm N bei 15° und 748 mm Druck.

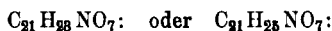
Gefunden:

$$C = 62,7\%$$

$$H = 6,4\%$$

$$N = 3,7\%$$

Die Werte passen zu der Formel



$$C = 62,8 \qquad 62,5\%$$

$$H = 5,8 \qquad 6,2\%$$

$$N = 3,5 \qquad 3,5\%$$

Methoxylbestimmung nach Zeisel. Die nach Zeisel im Apparat nach Benedikt und Grüßner ausgeführte Methoxylbestimmung führte zu keinem Resultat, welches mit den obigen Analysen in Einklang zu bringen gewesen wäre.

0,1210 g gaben 0,1816 g AgJ.

Berechnet für

Gefunden:

$C_{21}H_{28}NO_7:$	$C_{21}H_{28}NO_7:$	
2 OCH <sub>3</sub> = 15,4	15,5%	19,8%
3 OCH <sub>3</sub> = 23,1	23,2%	

Daß die Methode von Zeisel in gewissen Fällen im Stich läßt, ist von verschiedenen Autoren beobachtet worden, so hat Pommerehne<sup>1)</sup> festgestellt, gelegentlich seiner Untersuchungen über das Damascenin, daß nach dem Verfahren von Zeisel je nach der Dauer des Erhitzens mit starker Jodwasserstoffsäure verschiedene Werte für Methoxyl erhalten werden. Während er in seiner ersten Veröffentlichung für das Damascenin zwei Methoxylgruppen annimmt, kommt er später zu dem Schluß, daß nur eine Methoxylgruppe vorliegt. Im ersten Falle hatte er 4 Stunden, im letzteren 1½ Stunden erhitzt. Dieser Punkt ist neuerdings von O. Keller<sup>2)</sup> dahin klargestellt worden, daß im Damascenin eine OCH<sub>3</sub>-Gruppe und eine NCH<sub>3</sub>-Gruppe enthalten ist. Aus den Angaben von Pommerehne geht also hervor, daß eine teilweise Abspaltung der NCH<sub>3</sub>-Gruppe bereits bei längerem Erhitzen nach der Zeisel'schen Methode erfolgt.

1) Arch. d. Pharm. 237, 480.

2) Arch. d. Pharm. 238, 546. Apoth.-Ztg. 1903, 684.

Beim Oxyacanthin hat Pommerehne gleiche Beobachtungen gemacht; er erhielt hier nach dem Zeisel'schen Verfahren Werte, die zwischen den für 1 und 2 Methoxylgruppen berechneten lagen.

Goldschmiedt<sup>1)</sup> und Hönigschmid<sup>2)</sup> berichteten von dem Methylbetain der Chinolinsäure und Papaverinsäure, daß ein bedeutender Teil des an Stickstoff gebundenen Methyls durch siedende Jodwasserstoffsäure nach dem Zeisel'schen Verfahren abgespalten wird.

Diese Tatsachen legten daher in meinem Falle die Annahme nahe, daß in dem Alkaloid neben zwei Methoxylgruppen eine Methylimidgruppe vorliegen möchte. Herzig und Meyer<sup>3)</sup> haben eine Methode ausgearbeitet, welche unter Anlehnung an die Zeisel'sche Methoxylbestimmung eine quantitative Bestimmung der Methylimidgruppen bei den Methoxylgruppen ermöglicht. Die nach jenen Angaben ausgeführte Bestimmung lieferte folgende Werte:

0,1630 g gaben bei der Zersetzung im Glyzerinbade 0,1972 g AgJ.

Berechnet für 2 Methoxylgruppen:		Gefunden:
in $C_{21}H_{25}NO_7$	in $C_{21}H_{23}NO_7$	
$OCH_3 = 15,36$	15,46	15,97 %.

Bei der Zersetzung im Sandbade wurden aus der vorgelegten Silbernitratlösung noch 0,1048 g AgJ abgeschieden.

Berechnet für 1 $CH_3$ -Gruppe:		Gefunden:
in $C_{21}H_{25}NO_7$	in $C_{21}H_{23}NO_7$	
$CH_3 = 3,72$	3,73	4,1 %.

Das vorliegende Alkaloid enthält also zwei Methoxyl- und eine Methylimidgruppe.

In letzter Zeit hat G. Heyl<sup>4)</sup> aus *Dicentra formosa* ein Alkaloid isoliert, welches in Bezug auf den Schmelzpunkt ( $142^\circ$ ) und die auch

1) Arch. d. Pharm. 233, 152.

2) Ber. 1903, 1853.

3) Ehe ich an die mir neue Methode der Bestimmung der Methylimidgruppe heranging und dieselbe bei dem mir in geringer Menge zur Verfügung stehenden Material anwandte, studierte ich sie zunächst an anderen leichter zugänglichen Alkaloiden: dem Bulbocapnin und Chelidonin. Beide sind von Herzig und Meyer schon untersucht; meine Resultate dienen also nur zur Bestätigung:

Bulbocapnin: 0,1935 g Substanz gaben 0,1358 g O—AgJ u. 0,139 N—AgJ.

Berechnet für:	Gefunden:
O— $CH_3 = 4,61$	4,5 %
N— $CH_3 = 4,61$	3,8 "

Chelidonin: 0,2896 g Substanz gaben 0,1986 g N—AgJ.

Berechnet für:	Gefunden:
N— $CH_3 = 4,0$	3,8 %.

4) Arch. d. Pharm. 241, 317—318.

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  $132^{\circ}$  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 *Corydalis*alkaloiden nur Bulbocapnin und zwei bisher nicht aufgefundene  $C_{21}H_{21}NO_8$  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 Lauder<sup>1)</sup>, die auf rein chemischem Wege ihr Ziel erreichten, andererseits J. Gadamer<sup>2)</sup>, 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.