

Ueber die Alkaloide von *Corydalis cava*.

Von Dr. H. Ziegenbein.

(Eingegangen, den 1. VII. 1896.)

Die Alkaloide der einzelnen *Corydalis*arten sind im Laufe der Jahre bereits wiederholt der Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Es sei nur an die älteren Arbeiten von Peschier, Winkler, Doebereiner, Ruikholdt, Müller, Leube und Wicke erinnert. In neuerer Zeit haben sich mit der Ermittlung der Zusammensetzung und der Eigenschaften dieser Basen besonders Adermann,¹⁾ Birs mann,²⁾ Dobbie und Lauder,³⁾ Freund und Josephi⁴⁾ beschäftigt.

Jedoch hatte schon vor 8 Jahren auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. E. Schmidt,⁵⁾ Herr Noelle die Alkaloide der *Corydalis cava* im hiesigen pharm. chem. Institut näher untersucht.

Das Ergebnis dieser Arbeiten konnte leider nicht veröffentlicht werden, da Herr Noelle kurz vor Abschluss derselben durch den Tod abgerufen wurde. Schon damals beobachtete E. Schmidt⁶⁾ bei der zwischen 134°–135° schmelzenden, von Noelle als Hauptbestandteil in den *Corydalisknollen* gefundenen, jetzt allgemein mit dem Namen *Corydalin* belegten Base, daß dieselbe in ihrem Verhalten am Licht und gegen Jod eine solche Aehnlichkeit mit dem Hydroberberin und dem Canadin zeigte, daß sich die Vermutung aufdrängte, es beständen zwischen den *Corydalis*- und Berberisalkaloiden direkte chemische Beziehungen.

Auf Veranlassung meines hochverehrten Herrn Lehrers, des Herrn Geh. Rat Prof. Dr. E. Schmidt habe ich jene Beziehungen, in denen anscheinend das *Corydalin* und vielleicht auch ein Teil der übrigen aus den Knollen von *Corydalis cava* isolierten Basen

¹⁾ Inaug. Dissert. Dorpat. 1890.

²⁾ Inaug. Dissert. Dorpat. 1892.

³⁾ Chem. Centralblatt 1892. I. 442. 632; 1892. II. 220. 481; 1893. I. 784; Lond. Chem. Soc. 1893; Chem. Ztg. 1894.

⁴⁾ Chem. Centralblatt 1892. II. 418; 1893. II. 923; Annal. d. Chem. 277.

⁵⁾ Archiv d. Pharm. 1894, p. 143.

⁶⁾ Archiv d. Pharm. 1894, p. 143.

zum Berberin stehen, zum Gegenstande weiterer Untersuchungen gemacht. Hierbei habe ich mich bemüht, die zum Teil noch lückenhaften und zum Teil einander widersprechenden Angaben über Darstellung, Zusammensetzung und Eigenschaften der einzelnen Basen nach Möglichkeit zu ergänzen.

Meine erste Aufgabe war, die einzelnen Alkaloide in genügender Menge und Reinheit darzustellen. In dankenswerter Weise überliefs mir Herr Geh. Rat Schmidt die in seinem Besitz befindlichen, aus dem Nachlasse Noelle's stammenden reinen und rohen Alkaloide; es waren dies:

1. ein allmählich etwas gelblich gefärbter, bei 134° — 135° schmelzender, krystallisierter Teil.
2. eine zwischen 120° — 180° schmelzende Fraktion, ein gelbliches Pulver darstellend.
3. Gelbe Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 217° — 218° lag.
4. als Rohalkaloide bezeichnete, pulvrige, graubraune Massen.
5. dunkelbraunes Harz.

a) Verarbeitung der Noelle'schen Alkaloide.

Die bei 134° und zwischen 120° und 180° schmelzenden, nur schwach gelb gefärbten Anteile wurden zur Reinigung zusammen behandelt, indem ich sie in lauwarmem Wasser suspendierte und Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion und damit eintretenden Lösung zusetzte. Es resultierte eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, die, nach dem Erkalten, in fünfprozentige Natronlauge unter Umrühren eingegossen wurde. Das sich voluminös abscheidende weisse Pulver liefs ich kurze Zeit absetzen, saugte die überstehende Flüssigkeit ab, wusch den Niederschlag wiederholt aus, prelsste und trocknete ihn bei gewöhnlicher Temperatur. Das rein weisse erscheinende Pulver löste ich durch Erwärmen in 96 Proz. Alkohol, aus welchem sich nach dem Erkalten die erste Krystallisation in farblosen Prismen abschied. Durch Verdunsten des Alkohols bei mässiger Wärme erzielte ich weitere Krystallisationen, die jedoch mehr oder minder gelb gefärbt waren. Zu ihrer nochmaligen Reinigung löste ich sie wieder in schwacher Salzsäure, fällte diese Lösung durch verdünnte Natronlauge und krystallisierte den Niederschlag aus Alkohol.

Ich erhielt so farblose Krystalle von Corydalin, welche bei 134° schmolzen.

In die alkalischen Laugen leitete ich CO_2 ein, da ich nach dem zwischen 120° und 180° liegenden Schmelzpunkt des angewandten Materials annehmen mufste, dafs darin das in Aetzkalkalien lösliche,

durch kohlensaure Alkalien fällbare, bei 199° schmelzende andere Hauptalkaloid der Corydalisknollen, das Bulbocapnin, gelöst wäre. Aber erst nach langem Einleiten, als die Flüssigkeit vollständig mit CO₂ gesättigt war, trübte sie sich, und es setzte sich allmählich ein geringer Niederschlag zu Boden, den ich absaugte, auswusch und trocknete. In heißem Alkohol war diese Base sehr schwer löslich. Sie konnte daraus in Gestalt eines weißen, fein krystallinischen Pulvers erhalten werden vom Schmelzpunkt 235°.

Ich versuchte noch, aus den mit CO₂ gesättigten Laugen durch Ausschütteln mit Chloroform Basen zu gewinnen, jedoch war diese Bemühung resultatlos.

Das bei 217°—218° schmelzende, etwas gelblich gefärbte Alkaloid reinigte ich durch einfaches Umkrystallisieren aus starkem Alkohol und erhielt hierbei direkt weiße, glänzende Tafeln vom Schmelzpunkt 216°—217°.

Die Rohalkaloide und das braune Harz verarbeitete ich gemeinsam. Ich zerrieb die Massen zu einem feinen Pulver und löste dieses nach Möglichkeit in verdünnter, warmer Salzsäure. Die filtrierte, grünlich gefärbte Lösung fällte ich wieder durch verdünnte Natronlauge; jedoch war das ausfallende Pulver stark rotbraun gefärbt, weshalb ich gezwungen war, dasselbe nochmals in Salzsäure zu lösen und diese Lösung von neuem durch Natronlauge zu fällen. Diese Operationen wurden so oft wiederholt, bis ein nur noch grauweiß gefärbtes Pulver resultierte. Aus Alkohol krystallisierte die Base auch noch etwas gefärbt, zeigte jedoch den richtigen Schmelzpunkt des Corydalins 134,5°, weshalb ich sie in dieser Form verwendete. Durch Einleiten von CO₂ in die braunen, alkalischen Laugen konnte ich auch hier keine Abscheidung erzielen, ebensowenig wie es mir bis jetzt auf andere Weise gelungen ist, aus diesen Noelle'schen Resten irgend eine der weiteren Basen zu isolieren.

b. Darstellung der Alkaloide aus *Corydalis cava*.

Zur Darstellung der Corydalisalkaloide benutzte ich das von Freund und Josephi angegebene Verfahren von Dr. Alexander Ehrenberg¹⁾. 20 kg, von Rump und Lehnern — Hannover bezogener Knollen von *Corydalis cava* wurden grob zerstoßen und im Extraktionsapparat mit 96 Proz. Alkohol circa 14 Tage lang ausgezogen, der Alkohol abdestilliert, der syrupöse Rückstand durch ein Heißwasserfilter filtriert, mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht und mit Aether zweimal ausgeschüttelt. Die ätherische, grünlich gefärbte Lösung wurde zunächst ungefähr auf die Hälfte durch Ab-

1) Annal. d. Chemie 277. p. 4.

destillieren eingengt und der Krystallisation überlassen. Auf diese Weise wurden gewonnen:

I. Grünliche Nadeln, Schmelzpunkt $199-200^{\circ}$ 17,0 g.

II. Die weiter eingengte Mutterlauge lieferte einen fast weißen Krystallbrei vom Schmelzpunkt $134-150^{\circ}$ 27,5 g.

III. Von der Lauge wurde noch mehr Aether abdestilliert und ungefähr die doppelte Menge Alkohol zugefügt. Es resultierte nach einiger Zeit eine rein weiße krystallinische Masse vom Schmelzpunkt $133-134^{\circ}$, 20,4 g.

IV. Das syrupartige Extrakt schüttelte ich noch zweimal mit Aether aus, vereinigte die Lösungen, destillierte die Hälfte des Aethers ab und erhielt einen grünlichen Krystallbrei Schmelzpunkt 196° , 3,9 g.

V. Die Mutterlauge von IV engte ich wieder ein, fügte Alkohol zu und gewann so fast weiße Gebilde vom Schmelzpunkt 182° , 4,5 g.

VI. Das ursprüngliche Extrakt schüttelte ich hierauf zum fünften und sechsten Male mit Aether aus und erhielt nach dem Abdestillieren des Aethers fast weiße Krystalle vom Schmelzpunkt 184° , 8,0 g.

VII. Auch die Mutterlaugen von VI. ergaben, eingengt und mit Alkohol versetzt, grau-weiße Krystalle vom Schmelzpunkt 174° , 1,3 g.

Die von III, V und VII übrig gebliebenen alkoholisch-ätherischen Mutterlaugen wurden vereinigt und successive weiter eingengt. Auf diese Weise wurden gewonnen:

VIII. Weiche, weiße Nadeln Schmelzpunkt 198° , 3,9 g.

IX. Kleinkrystallinisches, gelbliches Pulver vom Schmelzpunkt $134^{\circ}-160^{\circ}$, 1,6 g.

X. Farblose Säulen $134^{\circ}-135^{\circ}$, 1,4 g.

XI. Desgleichen $134^{\circ}-135^{\circ}$, 2,9 g.

Da nach weiterem Verdunsten keine Krystallabscheidung mehr eintrat, wurde die braungefärbte, dickflüssige Lösung mit Salzsäure angesäuert, durch Erwärmen die Reste von Alkohol und Aether verjagt, die grün gefärbte Flüssigkeit mit Wasser stark verdünnt und mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht. Der entstandene graue Niederschlag wurde abgesaugt, ausgewaschen und mit Aether geschüttelt.

XII. Die erhaltene ätherische Lösung wurde hierauf eingengt und der Krystallisation überlassen; so wurden erhalten gelbliche, pulverförmige Massen. Schmelzpunkt 183° , 13,0 g.

XIII. Nach weiterem Abdestillieren resultierten noch weiße Krystalle vom Schmelzpunkt $134-135^{\circ}$, 4,8 g.

Die von XIII restierende ätherische Lauge wurde fast zur Trockne eingedampft, verdünnte Bromwasserstoffsäure zugefügt, die Lösung filtriert und zur Krystallisation bei Seite gestellt. Es gelang aber nicht, gut ausgebildete Krystalle zu erhalten, auch ergaben die durch Natronlauge und Natriumkarbonat erhaltene Fällung nach dem Auflösen in Alkohol keine Krystalle.

Das noch vorhandene ursprüngliche Extrakt verarbeitete ich weiter, indem ich es mit Salzsäure ansäuerte, den Aether durch Eindampfen entfernte, die Lösung mit Natriumkarbonat alkalisch machte und wiederholt mit Chloroform ausschüttelte.

Nach dem Abdestillieren des Chloroforms löste ich den Rückstand in Salzsäure, versetzte die Lösung mit Natriumkarbonat, löste den entstandenen Niederschlag wieder, fällte von Neuem und wiederholte diese Operation noch so oft, bis der Niederschlag nur noch grau gefärbt erschien. Diesen verarbeitete ich dann gemeinsam mit anderen weiter.

Nach dem angegebenen Verfahren hatte ich erhalten 110,2 g Rohalkaloide, außerdem die durch die Chloroformausschüttelung gewonnene Menge. Die Reinigung der einzelnen Fraktionen richtete sich nach dem Schmelzpunkt derselben.

Fraktion I und VIII wurden aus Alkohol umkrystallisiert und ergaben *Bulbocapnin* vom Schmelzpunkt 199°.

Fraktion III, X, XI, XIII lieferten aus Alkohol umkrystallisiert *Corydalin*; Schmp. 134–135°.

Die Fraktionen II, IV, V, VI, VII, IX, XII und die Chloroformausschüttelung wurden gemeinsam in verdünnter Salzsäure gelöst, die Flüssigkeit (A) filtriert und etwas eingedampft. Nach längerem Stehen schieden sich knopfartig ausgebildete Krystalle aus, die aus Wasser umkrystallisiert als Nadeln erschienen. Diese wurden wieder in Wasser gelöst, die Lösung mit Natronlauge alkalisch gemacht und der entstandene Niederschlag aus Alkohol umkrystallisiert. Die rein weiß gefärbten Krystalle zeigten den Schmelzpunkt 216° — *Corycavin*.

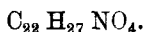
Die Flüssigkeit A wurde gleichfalls mit Natronlauge versetzt, der Niederschlag abgesaugt und ausgewaschen. Beim Versuch, denselben aus Alkohol umzukrystallisieren, zeigte es sich, daß ein Teil von siedendem Alkohol leicht aufgenommen wurde, ein anderer schwer. Der erstere ergab nach mehrmaligem Umkrystallisieren reines *Corydalin*, der letztere wieder *Corycavin*.

In die auf verschiedene Weise, auch von Fraktion XII erhaltenen alkalischen Laugen wurde CO² bis zur vollständigen Sättigung eingeleitet. Es entstand noch ein dicker, graugrüner Niederschlag. Denselben mußte ich mehrmals wieder auflösen und fällen, bis er eine hellere Farbe angenommen hatte; dann wurde er abgesaugt, ausgewaschen und bei mäßiger Wärme getrocknet. Auch von diesem Niederschlag ging ein Teil leicht in Alkohol in Lösung und lieferte *Bulbocapnin*. Der Rückstand konnte nur durch anhaltendes Kochen gelöst werden und ergab *Corybulbin* Schmp. 238°, welches noch aus Chloroform umkrystallisiert wurde.

Ausbeute aus je 10 kg Knollen:	Corydalin . . .	57 g
	Bulbocapnin . . .	41 "
	Corycavin . . .	6 "
	Corybulbin etwa	4 "

Das von Dobbie und Lauder dargestellte Corytuberin und das amorphe Corydin habe ich aus den mir vorliegenden Corydalisknollen bisher nicht isolieren können.

Corydalin.



Aus der Verschiedenheit der Angaben, welche eine große Anzahl von Forschern über das von ihnen aus den Knollen von *Corydalis cava* isolierte und mit dem Namen Corydalin bezeichnete Alkaloid machen, muß man schließen, daß dieselben nur ein Gemisch aus den verschiedenen Corydalisbasen vor sich gehabt haben. Erst Adermann¹⁾ scheint ein ziemlich reines Corydalin dargestellt zu haben, das er allerdings nach seinen Beobachtungen für Hydroberberin oder einen hydroberberinartigen Körper hält und dem er daher die Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{NO}_4$ zuerteilt.

Adermann beobachtete bei seinem Alkaloid auch dieselbe Gelbfärbung an Luft und Licht, beim Lösen in erwärmten Alkohol und beim Trocknen bei 100°, wie vorher schon E. Schmidt, und kam zu der Annahme, daß Beziehungen desselben zum Berberin obwalten müßten. Weiter stellte Adermann aus seiner Base ein Goldsalz dar, welches denselben Au-Gehalt besitzt, wie ein von mir aus Alkohol umkrystallisiertes Corydalingoldchlorid.

Birsmann²⁾ schließt sich in seinen Angaben über das Corydalin im wesentlichen den Ausführungen Adermann's an; auch er glaubt an eine Verwandtschaft des Corydalins und Berberins.

Eine umfassende Arbeit über das Corydalin haben alsdann Dobbie und Lauder³⁾ im Jahre 1892 geliefert. Dieselben Forscher haben hierauf in den späteren Jahren weitere Veröffentlichungen über das Corydalin und seine Oxydationsprodukte, sowie über einige andere Corydalisalkaloide gemacht.

¹⁾ Inaug. Dissert. Dorpat 1890.

²⁾ Inaug. Diss. Dorpat 1892.

³⁾ Lond. Chem. Soc. 1892.

Diese Forscher glaubten zuerst, daß dem bei 134,5⁰ schmelzenden Corydalin die Formel $C_{22}H_{28}NO_4$ zuzuerteilen wäre, eine Formel, welche sie jedoch später in $C_{22}H_{29}NO_4$ umgeändert haben. Die Resultate der Elementaranalysen von Dobbie und Lauder, die ich nachher übersichtlich mit den von Freund und Josephi und den von mir gefundenen zusammenstellen werde, berechtigen jedoch eher zu der Annahme, daß die Formel $C_{22}H_{27}NO_4$ die richtigere ist. Auch bei der Analyse der Oxydationsprodukte¹⁾ des Corydalins, der Corydalinsäure und der Corydalsäure, haben diese Forscher in allen Fällen zu viel C und fast immer zu wenig H im Vergleich zu den berechneten Mengen gefunden.

Freund und Josephi²⁾ haben unabhängig von Dobbie und Lauder dem Corydalin vom Schmelzpunkt 134,5⁰ die Formel $C_{22}H_{27}NO_4$ zuerteilt. Sie haben einige Salze dargestellt, jedoch das Studium desselben abgebrochen, als ihnen die Veröffentlichungen jener Forscher bekannt wurden.

Ich mußte mich, wenn ich die von E. Schmidt bereits im Jahre 1888 beobachtete eigentümliche Einwirkung des Jods auf das Corydalin, welche sonst von keinem der früheren Bearbeiter dieser Base in Betracht gezogen ist, näher studieren wollte, unter diesen Umständen naturgemäß zunächst mit dem Corydalin selbst, bez. mit der Feststellung seiner Molekularformel beschäftigen und zu diesem Zwecke auch die Darstellung und Analyse einiger Verbindungen desselben ausführen, ohne dabei jedoch irgendwie in das bisher von Dobbie und Lauder bearbeitete Gebiet überzugreifen. Es konnte dies umsoweniger der Fall sein, als es sich in der nachstehenden Arbeit nur um die Bestätigung und um die Weiterführung der bereits vor 8 Jahren von Noelle im hiesigen pharmazeutisch-chemischen Institut mit Corydalin vom Schmelzpunkt 134,5⁰ angestellten Versuche handelt.

Sowohl das von Noelle stammende, als auch das von mir selbst dargestellte Corydalin bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, durchsichtige, bis zu 5 mm große, prismatische Krystalle vom Schmelzpunkt 134—135⁰. Beim Auflösen in kaltem absoluten Alkohol bleibt dasselbe ungefärbt. Erst beim Erhitzen, namentlich wenn

¹⁾ Lond. Chem. Soc. 1893.

²⁾ Annal. d. Chem. 277.

letzteres bis zur Siedetemperatur fortgesetzt wird, nimmt die Lösung eine gelbe Farbe an, die bei längerem Kochen an Intensität zunimmt. Aus einer schwach gelb gefärbten, alkoholischen Lösung krystallisiert das Corydalin jedoch noch farblos aus. Erst aus den weiter eingeeengten und dadurch intensiver gelb gewordenen Mutterlaugen schiefen gelbe Prismen an. Beim Stehen am Licht erleidet die alkoholische Lösung, ebenso wie die Krystalle selbst, eine intensive Gelbfärbung. Dieselben können zu analytischen Zwecken nicht bei 100° getrocknet werden, da sie auch hierbei eine gelbe Farbe annehmen, sondern müssen im Exsiccator, vor Licht geschützt, zur Analyse vorbereitet werden. Aus den wässrigen Lösungen seiner Salze ist das Corydalin durch ätzende und kohlensaure Alkalien als rein weißes, krystallinisches Pulver abscheidbar. Im Ueberschusse dieser Fällungsmittel löst es sich nicht auf. Leicht löslich ist es in warmem Alkohol und in Chloroform.

Zur Elementaranalyse wurden nur rein weiße, groß ausgebildete, bei 134,5° schmelzende, im Exsiccator vor Licht geschützt getrocknete Krystalle verwendet.

I. Im beiderseits offenen Kupferoxydrohre mit vorgelegter reduzierter Kupferspirale verbrannt ergaben 0,2825 g Substanz 0,7424 g CO₂ und 0,1845 g H₂O.

II. In gleicher Weise lieferten 0,2711 g 0,7109 g CO₂ und 0,1818 g H₂O.

III. Im Kupferoxyd-Schnabelrohr ergaben 0,1925 g Corydalin 0,5033 g CO₂ und 0,1323 g H₂O.

IV. Im beiderseits offenen, mit einem Gemisch von gekörntem Kupferoxyd und Bleichromat beschickten Rohr ergaben 0,2327 g Substanz 0,6104 g CO₂ und 0,1500 g H₂O.

V. In demselben Rohr lieferten 0,2055 g Substanz 0,5409 g CO₂ und 0,1343 g H₂O.

VI. Im Schnabelrohr, gefüllt mit einem Gemisch von Kupferoxyd und Bleichromat, erhielt ich von 0,2444 g Substanz 0,6430 g CO₂ und 0,1710 g zu H₂O.

VII. 0,2416 g Substanz verbrauchten bei der N-Bestimmung nach Will und Varrentrapp 6,8 ccm $\frac{1}{10}$ N. HCl = 3,94 Proz. N.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C	71,64	71,44	71,27	71,50	71,77	71,64	—
H	7,25	7,45	7,63	7,16	7,26	7,77	—
N	—	—	—	—	—	—	3,94

Berechnet sind: für $C_{22}H_{27}NO_4$	für $C_{22}H_{29}NO_4$
C = 71,54	71,16
H = 7,32	7,82
N = 3,79	3,77

Zum Vergleich will ich die von Dobbie und Lauder¹⁾, sowie die von Freund und Josephi²⁾ gefundenen Werte hier anführen.

Dobbie und Lauder.						Freund u. Josephi.	
I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	I.	II.
C 71,29	71,54	71,54	—	71,21	71,31	71,79	71,65
H 7,90	7,88	7,72	7,65	—	7,67	7,49	7,82

Ein Vergleich dieser Werte muß ergeben, daß die von Dobbie und Lauder aufgestellte Formel $C_{22}H_{29}NO_4$, selbst nach den Analysendaten dieser Forscher, die weniger wahrscheinliche ist. Ich neige mich daher der Ansicht zu, daß dem Corydalin, entsprechend der Angabe von Freund und Josephi, die Formel $C_{22}H_{27}NO_4$ zuzuerteilen ist, eine Formel, die ich durch die Analyse der durch Jod erhaltenen Einwirkungsprodukte bestätigt fand.

Salze des Corydalins.

Das Corydalin liefert mit starken Säuren im Allgemeinen gut charakterisierte Salze. Sonderbarer Weise ist es mir jedoch nicht gelungen, das salzsaure Salz desselben im krystallisierten Zustande darzustellen. Wenn ich nach Freund und Josephi's Angaben³⁾ die Base in salzsäurehaltigem Wasser löste und die klare Flüssigkeit auf dem Wasserbade eindampfte, resultierte ein gelblicher Firnis, der sich wohl wieder in warmem Wasser löste, beim Eindampfen jedoch, wie beim Verdunsten im Exsiccator immer nur eine zähe gelbliche Masse lieferte. Auch der Versuch, die Base in Alkohol zu lösen, Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion zuzufügen, und diese Lösung verdunsten zu lassen, ergab dasselbe Resultat.

Bromwasserstoffsäures Corydalin.



Das bromwasserstoffsäure Salz erhält man sowohl beim Auflösen der Base in verdünnter, erwärmter Bromwasserstoffsäure, als

¹⁾ Lon. Chem. Soc. 1892.

²⁾ Annal. d. Chemie 277.

³⁾ Annal. d. Chemie 277, p. 7.

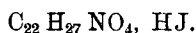
auch beim Zusatz derselben zu einer alkoholischen Lösung des Alkaloids bis zur schwach sauren Reaktion und Verdunsten der Lösungen. Aus heißem Wasser krystallisiert es in rhombischen, lichtbrechenden Tafeln.

0,2558 g der lufttrockenen Substanz verloren bei 100° 0,0009 g

0,2549 g lieferten 0,1072 g Ag Br = 17,84 Proz. Br

Berechnet für $C_{22}H_{27}NO_4$, H Br: Br = 17,77 Proz.

Jodwasserstoffsäures Corydalin.



Dasselbe wird auf gleiche Weise erhalten, wie das bromwasserstoffsäure Salz. Aus heißem Wasser schiefen lichtbrechende, rhombische Tafeln bis zu ca. 5 mm Größe an, die getrocknet rein weiß erscheinen, beim Liegen an der Luft jedoch allmählich gelb werden.

0,2438 g verloren bei 100° Nichts und ergaben 0,1137 g Ag J = 25,38 Proz. J.

Berechnet für: $C_{22}H_{27}NO_4, HJ$: J = 25,55 Proz.

Corydalinnitrat.



Das Nitrat erhielt ich durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Salpetersäure zu einer mäßig erwärmten, konzentrierten alkoholischen Auflösung der Base. Nach dem Erkalten und Stehenlassen schieden sich glänzende, tafelförmige, bei 198° schmelzende Krystalle aus, die sich in heißem Wasser schwer lösten. Dieselben erwiesen sich wasserfrei.

I. 0,2173 g Substanz ergaben bei der Elementaranalyse im Kupferoxydrohr 0,4866 g CO_2 und 0,1256 g H_2O .

II. 0,2070 g lieferten 0,4648 g CO_2 und 0,1208 g H_2O .

III. 0,2042 g Substanz ergaben bei der Verbrennung in einem mit Kupferoxyd und Bleichromat beschickten Rohr 0,459 g CO_2 und 0,1212 g H_2O .

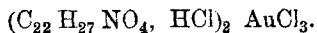
Gefunden:

Berechnet für:

	I.	II.	III.	$C_{22}H_{27}NO_4, HNO_3$	$C_{22}H_{29}NO_4, HNO_3$
C	61,05	61,20	61,21	61,11	60,82
H	6,41	6,48	6,56	6,48	6,91

Auch diese Werte berechtigen zu der Annahme, daß dem Corydalin die Formel $C_{22}H_{27}NO_4$ zukommt.

Corydalingoldchlorid.



Beim Zusatz von Goldchloridlösung im Ueberschuß zu einer stark salzsauren wässrigen Lösung des Corydalins fiel ein amorpher, hellgelber Niederschlag aus, den ich absetzen lies, absaugte und mit wenig Wasser nachwusch. In salzsäurehaltigem absoluten Alkohol löste sich derselbe beim Erwärmen zu einer gelbrot gefärbten Flüssigkeit auf und krystallisierte daraus in hellroten, zu Rosetten angeordneten Nadeln vom Schmelzpunkt 207°. Die zweite, durch Eindampfen der Lösung erhaltene Krystallisation lieferte gleichgeformte, nur etwas dunkler gefärbte Individuen.

Beim Trocknen bei 100° verloren:

0,2411 g Substanz 0,0020 g H_2O

0,2483 " " 0,0023 " "

Nach dem Trocknen hinterließen:

I. 0,2391 g Substanz 0,0424 g Au

II. 0,2460 " " 0,0442 " "

Ein normales Corydalingoldchlorid von der Formel



würde einen Goldgehalt von 27,74 Proz. erfordern; gefunden 17,75 Proz. und 17,96 Proz. Au.

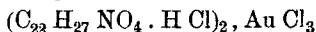
Auch A d e r m a n n¹⁾ hat aus seinem sogenannten hydroberberinartigen Körper, nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol, ein Gold-doppelsalz von 17,71 Proz. Au-Gehalt dargestellt. Bei einem aus wässriger Lösung gefällten, rasch abgesaugten und getrockneten Präparat ermittelte er 25,15 Proz. Au. Ich erhielt bei einem auf gleiche Weise dargestellten Goldsalz ein solches von 24,03 Proz. Au, indem 0,235 g bei 100° getrockneter Substanz 0,0572 g Au hinterließen.

Die Uebereinstimmung der von A d e r m a n n und mir ausgeführten Analysen, des aus Alkohol umkrystallisierten und auch des aus wässriger Lösung gefällten Golddoppelsalzes des Corydalins lassen schließen, daß beim Zusatz von Goldchlorid zu wässriger, salzsäureenthaltender Corydalinlösung wohl zunächst ein normales Corydalingoldchlorid abgeschieden wird, welches aber sehr bald

¹⁾ Inaug. Dissert. Dorpat 1890.

eine Veränderung erleidet und durch Umkrystallisieren aus Alkohol in eine Verbindung von anormaler, aber konstanter Zusammensetzung übergeht.

Die von mir weiterhin ausgeführten Elementaranalysen und Chlorbestimmungen lieferten den Beweis, daß dem aus Alkohol umkrystallisierten Corydalingoldchlorid die Formel



zukommt. Zur Ausführung der Analysen stellte ich größere Mengen dieses Doppelsalzes in oben beschriebener Weise dar und ermittelte zunächst wieder den Au-Gehalt.

III. 0,2029 g verloren bei 100° 0,0021 g H₂O und lieferten 0,0356 g Au = 17,72 Proz. Au.

IV. Bei der Elementaranalyse im Bleichromatrohre ergaben 0,2034 g nach dem Trocknen bei 100° 0,354 g CO₂ und 0,0894 g H₂O oder 47,44 Proz. C und 4,88 Proz. H.

Die Chlorbestimmungen versuchte ich zunächst nach der allgemein üblichen Methode durch Glühen der mit chlorfreiem trockenem Natriumcarbonat gemischten Substanz unter einer Decke von Natriumcarbonat bis zur vollständigen Zerstörung der organischen Substanz auszuführen. Ich erhielt jedoch Werte, welche mit den berechneten nicht übereinstimmten.

0,2448 g bei 100° getrocknet ergaben 0,1337 g Ag Cl = 13,48 Proz. Cl.

0,2386 g getrockneter Substanz lieferten 0,1300 g Ag Cl = 13,47 Proz. Cl.

Glühte ich die Mischung des Goldsalzes mit dem Natriumcarbonat nur schwach, so daß die organische Substanz noch kohlig zurückblieb, so erhielt ich folgendes Resultat:

0,2884 g getrockneter Substanz ergaben 0,1704 g Ag Cl = 14,59 Proz. Cl.

Es schien somit beim Glühen mit Natriumcarbonat ein Teil des Chlors verloren zu gehen. Ich kochte daher eine abgewogene Menge mit einer konzentrierten Lösung reinen Natriumcarbonats etwa fünf Minuten, bis sich das Gold als braunschwarzer Niederschlag ausgeschieden hatte. Ich fand hierbei

V. aus 0,2264 g getrockneter Substanz 0,1535 g Ag Cl = 16,75 Proz. Cl.

Das Resultat der Analysen war demnach folgendes:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Au	17,75	17,96	17,72	—	—
C	—	—	—	47,44	—
H	—	—	—	4,88	—
Cl	—	—	—	—	16,75.

Berechnet für:

$(C_{22}H_{27}NO_4 \cdot HCl)_2, AuCl_3$	$C_{22}H_{27}NO_4 \cdot HCl, AuCl_3$
17,74	27,75
47,39	37,25
5,02	3,75
16,82	20,03

Oxydation des Corydalins in heisser alkalischer Lösung.

Da ein Vorversuch gelehrt hatte, daß bei gewöhnlicher Temperatur die Oxydation des Corydalins in alkalischer Lösung nur sehr langsam fortschreitet, löste ich 1 g Corydalin mit wenig verdünnter Schwefelsäure zu 100 ccm auf, machte diese Lösung mit Barytwasser schwach alkalisch, erwärmte auf dem Wasserbade und fügte Baryumpermanganatlösung (4:1000), bis die Rotfärbung einige Zeit bestehen blieb. Ich verbrauchte hierzu 2,3 g $BaMn_2O_8$. In dem Mangan-niederschlag konnte ich viel CO_2 und nur wenig Oxalsäure nachweisen. Die gelbe, wässrige Lösung färbte sich beim Eindampfen dunkler, auch schieden sich an den Wandungen des Gefäßes braune Massen aus. Die Ausschüttelung der filtrierten Lösung mit Aether ergab, nach dem Verdunsten desselben, einen reichlichen, in Wasser löslichen Rückstand. Die wässrige, mit Ammoniak alkalisch gemachte Lösung desselben wurde durch Bleiessig grau-weiß gefällt. Diesen Niederschlag suspendierte ich behufs weiterer Reinigung in Wasser, leitete in die Mischung, ebenso wie in die wässrige Flüssigkeit, Schwefelwasserstoff ein, filtrierte das ausgeschiedene PbS ab und verjagte den H_2S durch Eindampfen auf ein kleines Volumen. Die Flüssigkeit schüttelte ich nochmals mit Aether aus, löste den Verdunstungsrückstand in wenig Wasser und überließ die Lösung der Ruhe im Exsiccator. Nach einigen Tagen schieden sich Krystalle ab, die, nach einmaligem Umkrystallisieren, die Form, den Schmelzpunkt und die Reaktion der Hemipinsäure zeigten. Dazu derselben Zeit, als ich diesen Versuch ausgeführt hatte, Dobbie und Lauder¹⁾ veröffentlichten, daß sie bei der Oxydation der Corydalinsäure Hemipinsäure erhalten hätten, habe ich die weiteren Versuche aufgegeben. Bemerkenswert ist aber, daß das Corydalin,

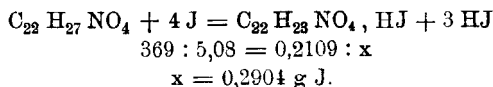
¹⁾ Chem. Ztg. 1894, p. 1954.

ebenso wie das Berberin, bei der Oxydation mit Baryumpermanganat Hemipinsäure liefert.

Einwirkung von Jod auf Corydalin.

Eine kalte alkoholische Corydalinlösung versetzte ich so lange tropfenweise mit alkoholischer Jodlösung, bis die braune Färbung nicht mehr in eine gelbe überging, sondern bestehen blieb. Nach dem Eindampfen schied sich aus dieser Flüssigkeit ein Gemisch von gelben und weißen Krystallen ab, ein Beweis dafür, daß nur ein Teil des Corydalins verändert war. Auch wenn ich eine erwärmte Corydalinlösung in gleicher Weise mit Jodlösung behandelte, zeigten sich nach dem Erkalten, neben vielen gelben Nadeln weisse Krystalle. Ich verfuhr daher in derselben Weise wie E. Schmidt¹⁾ beim Canadin, indem ich Jod bei 100° unter Druck einwirken liefs.

0,2109 g im Exsiccator getrocknetes Corydalin wurden in 30 ccm 96 Proz. Alkohols gelöst, 0,9354 g redestillierten, grofsblättrigen, über Aetzkalk sorgfältig ausgetrockneten Jods hinzugefügt und die Lösung drei Stunden lang in einer gut schließenden Druckflasche im Wasserbade erwärmt. Nach der Einwirkung sah die Flüssigkeit noch braun aus; am Boden der Flasche hafteten braunschwarze, zusammengeballte Massen von Perjodiden. Nach dem Erkalten wurden ca. 2 g KJ, zerriebenes Natriumbikarbonat bis zur schwach alkalischen Reaktion und 60 ccm $\frac{1}{10}$ N. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung zugefügt und die Mischung mehrere Tage lang auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Die Flüssigkeit färbte sich hierdurch sehr bald gelb, auch die schwarzen Perjodide wurden allmählich zerlegt, sodaß schließlich eine gelbe Lösung resultierte, in der feine, gelbe Nadeln suspendiert waren. Die ganze Mischung wurde nun in einen 500 ccm-Kolben gebracht, sorgfältig nachgespült und zur Marke aufgefüllt. Der Ueberschuß von $\frac{1}{10}$ N. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ wurde mit $\frac{1}{10}$ N. J zurücktitriert, unter Anwendung von Stärke als Indikator. Je 200 ccm brauchten 2,50 ccm $\frac{1}{10}$ N. J, 500 ccm also 6,25 ccm $\frac{1}{10}$ N. J mithin waren zur Bindung des überschüssig zugesetzten Jods $60 - 6,25 = 53,75$ ccm $\frac{1}{10}$ N. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ nötig gewesen. Oder da 1 ccm $\frac{1}{10}$ N. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0,0127$ g J, so waren $53,75 \cdot 0,0127 = 0,6826$ g J noch frei vorhanden, während $0,9354 - 0,6826 = 0,2528$ g J, entsprechend 4 Atomen, auf das Corydalin eingewirkt hatten. Der Vorgang dürfte durch folgende Gleichung zu illustrieren sein:



¹⁾ Archiv d. Pharm. 1894, p. 144.

Nach obiger Gleichung hätten also 0,2901 g J auf 0,2109 g Corydalin einwirken müssen.

Ein zweiter, in ganz gleicher Weise angestellter Versuch verlief folgendermaßen:

0,7201 g Corydalin wurden mit 4,0327 g J und 120 ccm Alkohol erhitzt, 2 g KJ, Natriumbikarbonat und 300 ccm $\frac{1}{10}$ N. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zugefügt, und die Mischung zu 1000 ccm aufgefüllt. Je 200 ccm verbrauchten 11 ccm $\frac{1}{10}$ N. J, 1000 ccm also 55 ccm $\frac{1}{10}$ N. J. Es waren somit $245 \cdot 0,0127 = 3,1115$ g J nicht, $4,0327 - 3,1115 = 0,9212$ g J hingegen in Reaktion getreten. Berechnet wären, unter Zugrundelegung obiger Gleichung, 0,9910 g J.

Dafs der unter diesen Bedingungen gebildete neue Körper dem Berberin sehr nahe verwandt ist, geht schon aus der Bildungsweise und der intensiv gelben Farbe desselben hervor. Es mag diese neue Verbindung vorläufig als „Dehydrocorydalin“ bezeichnet werden.

Sowohl die zur Titration gebrauchten Flüssigkeiten, als auch die noch klaren gelben Lösungen verwendete ich zur Reindarstellung des jodwasserstoffsäuren Dehydrocorydalins, soweit dieses nicht schon auskrystallisiert und abfiltriert war. Die gesamten Flüssigkeitsmengen dampfte ich zu diesem Zwecke zur Trockne ein und extrahierte den Rückstand mit heifsem, 96prozentigen Alkohol. Das jodwasserstoffsäure Salz ist in kaltem Alkohol schwer löslich und krystallisiert daher sehr rasch in hellgelben, kleinen glänzenden Nadeln aus.

Um gröfsere Mengen Dehydrocorydalinhydrojodids darzustellen verfuhr ich in ähnlicher Weise, wie bei den quantitativen Versuchen, und zwar wendete ich hauptsächlich dasjenige Corydalin an, welches wohl den richtigen Schmelzpunkt $134,5^{\circ}$ zeigte, aber schon etwas gelb gefärbt war. Je 5 g davon erhitzte ich mit 10 g Jod und 200 ccm Alkohol unter Druck, fügte nach dem Erkalten Natriumbikarbonat und Natriumthiosulfat in wässriger Lösung zu, trennte jedoch nach etwa eintägigem Erwärmen die gelb gewordenen, warmen alkoholischen Lösungen von den Perjodiden, weil aus ersteren nach dem Abfiltrieren und Erkalten sofort das jodwasserstoffsäure Salz auskrystallisierte und beim weiteren Eindampfen in noch gröfserer Menge rein zu gewinnen war. Die Perjodide erwärmte ich in einer Schale mit Natriumbikarbonat und -thiosulfat unter Zusatz von Wasser und wenig Alkohol so lange, bis die

ganze Masse rein gelb geworden war, verdampfte dann den überschüssigen Alkohol, filtrirte die wässrige Lösung, welche die Hauptmenge der organischen Salze enthielt, ab, wusch den Rückstand noch mehrmals mit Wasser nach und kochte ihn schliesslich wiederholt mit 96prozentigem Alkohol aus. Die gewonnene Menge trennte ich durch Absaugen von der Mutterlange, krystallisierte sie aus Alkohol nochmals um, presste und trocknete sie bei gewöhnlicher Temperatur.

Das so erhaltene jodwasserstoffsäure Dehydrocorydalin stellt, mit der Lupe betrachtet, kleine, hellgelbe, glänzende, häufig zu Rosetten angeordnete Nadeln dar, welche unter dem Mikroskop als durchscheinende, prismatische Säulen sich kennzeichnen. Dieselben sind lichtbeständig, lösen sich in heissem Alkohol verhältnismässig leicht, in kaltem schwer, in heissem Wasser sehr schwer und in kaltem fast gar nicht auf.

Das jodwasserstoffsäure Dehydrocorydalin erwies sich als krystallwasserhaltig.

I. 0,9534 g Substanz verloren nach mehrtägigem Trocknen im Wassertrockenschrank 0,0619 g H_2O = 6,49 Proz. H_2O .

II. 0,2186 g über H_2SO_4 getrocknet verloren Nichts.

Dieselbe Menge ergab bei der direkten Jodbestimmung, Zufügen von Silbernitrat im Ueberschuss zu der kochenden, mit wenigen Tropfen Salpetersäure angesäuerten wässrigen Lösung, 0,9963 g Ag J.

Berechnet für:

Gefunden:

$C_{22}H_{23}NO_4, HJ + 2 H_2O$

I II.

H_2O = 6,80 Proz.

6,49

—

J = 24,00 „

—

23,78.

Es dürfte demnach dem jodwasserstoffsäuren Dehydrocorydalin die Formel $C_{22}H_{23}NO_4, HJ + 2 H_2O$ zukommen.

Salzsaures Dehydrocorydalin.

$C_{22}H_{23}NO_4, HCl + 4 H_2O$.

Das Hydrochlorid lässt sich leicht aus dem Hydrojodid erhalten, indem man letzteres in verdünnt-alkoholischer Lösung unter Zusatz von Salzsäure mit feuchtem Chlorsilber längere Zeit kocht. Es scheiden sich nach dem Abfiltrieren und Erkalten gelbe Blättchen und Säulen ab, die allmählich dadurch dunkler erscheinen, dass sie sich übereinander schichten. Die Krystalle sind in Wasser und Alkohol leicht löslich.

0,5819 g verloren bei 100° 0,0914 g H₂O.

Bei 105°—110° verloren sie 0,1128 g = 22,03 Proz. und wurden braun. Es scheint demnach bei dieser Temperatur eine teilweise Abspaltung von HCl einzutreten.

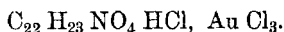
Berechnet für: C₂₂H₂₃NO₄ · HCl + 4 H₂O
H₂O = 15,20 Proz.

Gefunden: H₂O = 15,70 „

0,2917 g bei 100° getrockneter Substanz lieferten nach Carius
0,1027 g AgCl = 8,70 Proz. Cl.

Berechnet: 8,84 Proz. Cl.

Dehydrocorydalingoldchlorid.

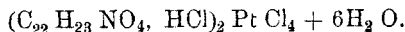


Eine Probe der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes gab mit Goldchlorid eine ähnliche braunrote Fällung wie das Berberin. Ich versetzte daher eine grössere Menge der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes, nach starkem Ansäuern mit HCl, mit Goldchlorid im Ueberschuß. Den sich ausscheidenden braunen Niederschlag saugte ich ab, wusch ihn aus und löste ihn durch anhaltendes Kochen mit angesäuertem absoluten Alkohol, in dem er sehr schwer löslich war. Nach dem Erkalten schieden sich kleine, rotbraune Nadeln aus, die in Farbe und Gestalt durchaus denen des Berberingoldchlorids glichen. Der Schmelzpunkt wurde bei 219° ermittelt.

0,2081 g verloren bei 100° getrocknet Nichts und hinterließen
0,0578 g Au = 27,77 Proz. Au.

Berechnet für C₂₂H₂₃NO₄ · HCl, AuCl₃: Au = 27,90 Proz.

Dehydrocorydalinplatinchlorid.



Beim Versetzen einer stark salzsauren wässrigen Lösung des Dehydrocorydalinhydrochlorids mit Platinchlorid im Ueberschuß, scheidet sich ein flockiger, gelblichweißer Niederschlag ab. Derselbe ist abzusaugen, mit Wasser nachzuwaschen und in absolutem, stark angesäuerten Alkohol zu lösen. Das in der Kälte auskrystallisierende Doppelsalz bildet schöne, hellgelbe, bis 5 mm lange Nadeln.

0,2346 g Substanz verloren bei 100° 0,0206 g H₂O = 8,78 Proz. H₂O.

Dieser Wert würde einem Krystallwassergehalt von 6 Molekülen entsprechen, denn die Formel (C₂₂H₂₃NO₄HCl)₂PtCl₄ + 6H₂O verlangt 8,61 Proz. H₂O.

Bei der Platinbestimmung blieben zurück aus 0,214 g bei 100° getrockneter Subst. 0,037 g Pt = 19,29 Proz. Pt.

Berechnet:	Gefunden:
H ₂ O = 8,61 Proz.	8,78 Proz.
Pt = 17,21 „	17,29 „

Aus dem jodwasserstoff- und chlorwasserstoffsauren Salze suchte ich die freie Base dadurch darzustellen, daß ich zu Lösungen derselben Kalilauge, Natriumcarbonatlösung und Ammoniak fügte. Es trat jedoch keinerlei Fällung ein; ebensowenig konnte ich durch Ausschütteln mit Chloroform und Aether das freie Dehydrocorydalin isolieren.

Der berberinartige Charakter des Dehydrocorydalins lies jedoch erwarten, daß dasselbe, ebenso wie das Berberin¹⁾ eine Acetonverbindung geben würde, aus der dann event. die freie Base, andere Salze und Verbindungen gewonnen werden konnten. Ein Versuch bestätigte diese Annahme.

Darstellung einer Acetonverbindung des Dehydrocorydalins.

Je 5,0 g des jodwasserstoffsauren Dehydrocorydalins wurden in einem Rundkolben mit 100 g Wasser und 50 g Aceton am Rückflußkühler auf der Asbestpappe so lange gekocht, bis vollständige Klärung eingetreten war, die Lösung filtriert und mit starker Natronlauge alkalisch gemacht. Als bald trübte sich die Flüssigkeit und allmählich schieden sich große, ölige Tropfen ab, die nach ein-tägigem Stehen erstarrt waren. Dieselben wurden von der Mutterlauge getrennt, mit Wasser so lange nachgewaschen, bis dasselbe alkalisch reagierte, und zwischen Fließpapier getrocknet. Aus den Mutterlaugen konnten nur noch ganz geringe Mengen ölig-er Tropfen durch Eindampfen gewonnen werden. Die gepressten erstarrten Tröpfchen stellten außen hellgelb, innen braun gefärbte Massen dar, die zum weiteren Trocknen zerrieben und in einen vor Licht geschützten Schwefelsäure-Exsiccator gebracht wurden. Das anfänglich dunkelgelb gefärbte Pulver nahm allmählich eine hellere Farbe an. Um die wahrscheinlich vorliegende Acetonverbindung in eine analysierbare Form zu bringen, versuchte ich, dieselbe aus verschiedenen Lösungsmitteln umzukristallisieren. Eine kleine Probe

¹⁾ Arch. d. Pharm. 1890 p. 607.

des vollständig trocknen, hellgelben Pulvers löste ich zu diesem Zwecke durch ganz vorsichtiges Erwärmen in starkem Alkohol und setzte tropfenweise Wasser bis zur eben wieder verschwindenden Trübung zu: nach dem Stehen schieden sich gelbe Krystalle aus. Als jedoch dieser Versuch mit größeren Mengen anscheinend unter denselben Kautelen wiederholt wurde, wollte es nicht gelingen, jene Krystalle wieder zu erhalten. Auch Auflösen in reinem und in verdünntem Aceton führten zu keinem Ziele. Ich muß es deshalb späteren Versuchen überlassen, diese Verbindung in krystallisierter Gestalt zu gewinnen. Dafs jedoch unter den obigen Bedingungen aus dem Dehydrocorydalin eine Acetonverbindung gebildet ist, dürfte keinem Zweifel unterliegen. Denn einmal spricht die dem Aceton-Berberin analoge Bildungsweise und Form dafür, und ferner der Umstand, dafs beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren, Aceton abgespalten wird, unter gleichzeitiger Bildung der entsprechenden Salze des Dehydrocorydalins.

Versuch, das freie Dehydrocorydalin darzustellen.

Gaze's¹⁾ Angaben über die Darstellung von reinem Berberin aus Aceton-Berberin folgend, erhitzte ich 1,0 g der Acetonverbindung mit 5 ccm Chloroform und 50 ccm absolutem Alkohol 12 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler, destillierte dann einen Teil der gelb gefärbten Flüssigkeit ab, wobei sie einen braunen Farbenton annahm, und überliefs den Rest, geschützt vor Licht, der freiwilligen Verdunstung. In der Mitte der benutzten Glasschale setzten sich gelbe Körner an, die von einem braunen Rand umgeben waren. Letzterer konnte leicht durch Abspülen mit Essigäther entfernt werden, worauf die gelben Krystalle in Wasser gelöst wurden. Beim Verdunstenlassen im Exsiccator schieden sich gleichgeformte gelbe Krystalle ab, doch war die Menge derselben bis jetzt noch so gering, dafs sie bisher keiner Analyse unterworfen werden konnte.

Salzsaures Dehydrocorydalin aus der Acetonverbindung.

Durch Suspendieren der Acetonverbindung in Wasser, Erwärmen der Mischung und tropfenweisen Zusatz von verdünnter

¹⁾ Arch. d. Pharm. 1890 p. 609.

Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion, tritt unter Abgabe von Aceton vollständige Lösung zu einer hellgelb gefärbten Flüssigkeit ein. Nach dem Eindampfen krystallisiert das salzsaure Salz in kleinen, gelbroten, büschelförmig angeordneten Nadeln. Unter dem Mikroskop erscheinen sie als dünne, geschichtete Tafeln. Der Schmelzpunkt des aus Wasser nochmals umkrystallisierten Salzes wurde bei 129° ermittelt.

Da ich die Beobachtung gemacht hatte, daß beim Trocknen bei 100° während einigen Stunden das Krystallwasser wohl vollständig abgegeben wird, hingegen beim weiteren Stehenlassen im Trockenschranke das Gewicht von Tag zu Tag um 1 mg abnimmt, mußte ich annehmen, daß hierbei Abspaltung eines Teiles der flüchtigen Säuren eintritt. Ich trocknete daher von jetzt an die meisten Salze über Schwefelsäure.

I. 0,2258 g des zerriebenen Salzes gaben über Schwefelsäure bei circa 14 tägigem Stehen bis zum konstanten Gewicht ab 0,034 g = 15,05 Proz. H_2O .

II. 0,1918 g derartig getrockneter Substanz lieferten 0,0705 g AgCl = 9,01 Proz. Cl. Berechnet 8,84 Proz. Cl.

Ich analysierte noch ein krystallwasserhaltiges Salz und erhielt dabei folgenden Wert:

III. 0,2177 g Substanz 0,066 g AgCl = 7,45 Proz. Cl.

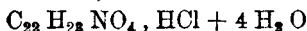
Berechnet für $C_{22}H_{28}NO_4HCl + 4H_2O$: Cl = 7,49 Proz.

Einen Teil des salzsauren Salzes krystallisierte ich aus Alkohol um und machte dabei die Beobachtung, daß es in diesem Lösungsmittel etwas schwerer löslich ist als in Wasser. Auch schien die Krystallform eine andere zu sein, indem sich zunächst feine, hellgelbe Nadeln, später bräunliche, langgestreckte Tafeln ausschieden, die sich an und über einander legten. Unter dem Mikroskop betrachtet, erschienen sie als dünne Säulen oder Blättchen, die sich zu sehr vielen übereinander geschichtet hatten.

IV. 0,2027 g zerriebene Substanz erlitten über Schwefelsäure einen Gewichtsverlust von 0,0299 g = 14,70 Proz. H_2O .

V. 0,1728 g getrocknete Substanz lieferten 0,0631 g AgCl = 9,02 Proz. Cl.

Im Hinblick auf diese Analysendaten muß man annehmen, daß das aus wässriger Lösung gewonnene Salz identisch mit dem aus Alkohol umkrystallisierten ist, und daß beiden die Formel



zukommt.

Es zeigt sich aber auch fernerhin, daß das mit Hilfe der Acetonverbindung gewonnene Salz dieselben Eigenschaften hat, wie das durch Umsetzen des Hydrojodids mit Chlorsilber erhaltene.

Berechnet	Hydrochlorid aus Hydrojodid	Hydrochlorid aus Acetonverbdg. umk. aus H_2O	Hydrochlorid aus Acetonverbdg. umk. aus C_2H_5OH
$H_2O = 15,20$	15,70	15,05	14,70
$Cl = 8,84$	8,70	9,01	9,02

Bromwasserstoffsäures Dehydrocorydalin



Dasselbe wird analog dem Chlorhydrat aus der Acetonverbindung durch Erwärmen derselben mit verdünnter Bromwasserstoffsäure bis zum Verschwinden des Acetongeruches dargestellt. Dasselbe ist schwerer löslich in Wasser als das salzsaure Salz und krystallisiert daraus in gelbbraunen Nadeln, die beim Stehen am Licht eine gelb-grüne Farbe annehmen. Die lufttrockene Substanz sintert bei 126° zusammen, um bald darauf zu öligen, braunen Tröpfchen zu schmelzen.

Aus Alkohol umkrystallisiert, scheiden sich, ähnlich wie beim salzsauren Salz, erst hellgelbe Nadeln, beim längeren Stehen Tafeln und Säulen von dunklerer Farbe ab. Die Analyse des aus Wasser umkrystallisierten Salzes ergab folgende Werte:

I. 0,259 g zerriebene Substanz verloren über Schwefelsäure 0,0366 g = 14,13 Proz. H_2O .

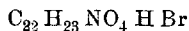
II. 0,2224 g getrocknete Substanz lieferten 0,0941 g Ag Br = 17,98 Proz. Br.

Das aus alkoholischer Lösung gewonnene Salz lieferte folgende Daten:

III. 0,2603 g erlitten über Schwefelsäure einen Wasserverlust von 0,0391 g = 15,02 Proz. H_2O

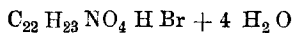
IV. 0,2212 g getrocknetes Salz ergaben 0,093 g Ag Br = 17,85 Proz. Br.

Berechnet für:



Br = 17,93 Proz.

Berechnet für:



$H_2O = 13,89$ Proz.

Gefunden:

II. 17,98

IV. 17,85

Gefunden:

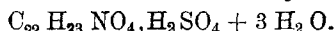
I. 14,13

III. 15,02

Jodwasserstoffsäures Dehydrocorydalin.

Beim Erwärmen der Acetonverbindung mit verdünnter Jodwasserstoffsäure scheidet sich ein amorpher, gelber Niederschlag aus, der, in heißem Alkohol gelöst, nach dem Erkalten dieselben charakteristischen, kleinen Nadeln liefert, welche durch Einwirkung von Jod auf Corydalin gewonnen werden.

Saures schwefelsaures Dehydrocorydalin.



Behandelt man die Acetonverbindung in analoger Weise mit verdünnter Schwefelsäure, so erhält man eine wässrige Lösung des sauren Salzes, aus der nach dem Erkalten prismatische, gelbe Krystalle anschiesßen. Dieselben sind durch Unkrystallisation aus warmem Wasser zu reinigen.

I. 0,208 g Substanz verloren bei 100° 0,0217 g = 10,43 Proz. H_2O .

II. 0,2209 g Substanz verloren 0,0228 g = 10,27 Proz. H.

III. 0,2226 g „ „ 0,023 g = 10,33 „ „

IV. Bei der Schwefelsäurebestimmung lieferten 0,1863 g getrocknete Substanz 0,0935 g BaSO_4 = 21,15 Proz. H_2SO_4 .

V. Bei der Elementaranalyse im beiderseits offenen, mit einem Gemisch von gekörntem Kupferoxyd und Bleichromat beschickten Rohre mit vorgelegter reduzierter Kupferspirale lieferten 0,1981 g getrocknete Substanz 0,4134 g CO_2 und 0,0984 H_2O .

VI. Eine Elementaranalyse in einem ebenso gefüllten Rohr ergab aus 0,1996 g getrockneten Salzes 0,4158 g CO_2 und 0,0986 g H_2O .

Ber.:	Gef.:	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
H_2O = 10,44	10,43	10,27	10,33	—	—	—	—
H_2SO_4 = 21,16	—	—	—	21,15	—	—	—
C = 57,02	—	—	—	—	56,91	56,81	—
H = 5,39	—	—	—	—	5,50	5,46	—

Der gefundene Wassergehalt deutet auf eine Formel mit 3 Molekülen Krystallwasser hin. Die gefundenen Werte von C und H berechtigen zu der Annahme, daß ein Salz mit 23 Atomen H vorliegt. Denn das schwefelsaure Salz von der Formel $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{NO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4$ würde

56,77 Proz. C.

5,80 „ H.

enthalten. Die gefundenen Daten bestätigen daher die frühere Annahme, daß dem Corydalin die Formel $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{NO}_4$ und dem Dehydrocorydalin $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{NO}_4$ zuzuerteilen ist.

Salpetersaures Dehydrocorydalin.



Nur bei einer Probe ist es mir gelungen, das Nitrat direkt aus der Acetonverbindung zu gewinnen, indem ich zu der erwärmten Mischung derselben mit Wasser tropfenweise verdünnte Salpetersäure zufügte, bis schwach saure Reaktion und zugleich Lösung eingetreten war. Es krystallisierten daraus dunkelgelb gefärbte Nadeln. Nach dem Eindampfen der Mutterlauge schieden sich nur noch braune, amorphe Massen ab: jedenfalls nur Oxydationsprodukte. Auch wenn die Acetonverbindung in starkem Alkohol durch ganz gelindes Erwärmen gelöst und tropfenweise verdünnte Salpetersäure bis zur sauren Reaktion zugesetzt wurde, resultierten nur braune, die Oberfläche bedeckende und an den Wandungen des Gefäßes haftende Schuppen. Hingegen konnte ich aus den Filtraten von den Halogenbestimmungen der Dehydrocorydalinsalze das salpetersaure Salz leicht isolieren. Namentlich bei der Analyse der Chloride und Bromide, die in Wasser leicht löslich sind, konnte ich durch Zufügen von einigen Tropfen Salpetersäure und von Silbernitrat im geringen Ueberschuß nach dem Abfiltrieren von dem ausgeschiedenen Halogensilber Lösungen des Nitrats erhalten, aus denen es sich nach dem Erkalten und weiter beim Verdunsten im Exsiccator in gelben, verhältnismäßig langen Nadeln ausschied. Aus Wasser umkrystallisiert, zeigten die angeschossenen, gelben Krystalle gleichfalls die Form von Nadeln.

0,2030 g lufttrockener Substanz verloren bis zum konstanten Gewicht bei 100° getrocknet 0,0162 g H_2O = 7,98 Proz. H_2O .

0,1868 g derartig getrockneter Substanz lieferten bei der Verbrennung im Kupferoxyd-Bleichromatrohr mit vorgelegter reduzierter Kupferspirale 0,4203 g CO_2 und 0,0956 g H_2O .

Berechnet sind für $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{NO}_4 \cdot \text{HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$

$$\text{H}_2\text{O} = 7,75 \text{ Proz.}$$

$$\text{Gefunden } \text{H}_2\text{O} = 7,98 \text{ Proz.}$$

Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{NO}_4 \cdot \text{HNO}_3$

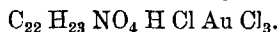
$$\text{C} = 61,68 \text{ Proz.}$$

$$\text{H} = 5,60 \text{ „}$$

Gefunden

$$\text{C} = 61,34 \text{ Proz.}$$

$$\text{H} = 5,67 \text{ „}$$

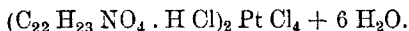
Dehydrocorydalinalgoldchlorid aus der Aceton-
verbindung.

Das Golddoppelsalz stellte ich ebenso, wie oben dar, indem ich eine aus der Acetonverbindung gewonnene, wässrige Lösung des salzsauren Dehydrocorydalins mit Goldchloridlösung versetzte, den braunroten Niederschlag absaugte, auswusch und aus salzsäurehaltigem, absoluten Alkohol umkrystallisierte. Ich erhielt die gleichen braunroten, charakteristischen kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 219°.

0,2137 g Substanz hinterliessen

0,0597 g Au = 27,94 Proz. Au.

Berechnet 27,91 „ Au.

Dehydrocorydalinplatinchlorid aus der Aceton-
verbindung.

Die Darstellung geschah in ganz entsprechender Weise, wie bei dem früher erhaltenen Dehydrocorydalinplatinchlorid. Die aus Alkohol umkrystallisierten gelben Nadeln ergaben folgende Werte:

0,2086 g lufttrockener Substanz bei 100—105° getrocknet gaben ab 0,0182 g H₂O = 8,72 Proz. H₂O.

0,1904 getrocknetes Salz hinterließ 0,0332 g Pt = 17,43 Proz. Pt.

Berechnet:

Gefunden:

H₂O = 8,61

8,72

Pt = 17,21

17,43

Chloroform-Dehydrocorydalin.



E. Schmidt¹⁾ hat zuerst aus dem Berberin ein Chloroform-Berberin $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NO}_4 \cdot \text{CHCl}_3$ als gut krystallisierende, sehr beständige Verbindung dargestellt. Die sonstigen, mit dem Berberin übereinstimmenden Reaktionen des Dehydrocorydalins ließen vermuten, daß dasselbe auch eine ähnliche, charakteristische Verbindung geben würde. Nach E. Schmidt wurde 1,0 g fein zerriebenes Dehydrocorydalinhydrojodid mit 50 ccm Wasser angeschüttelt, die Mischung mit 30 ccm Chloroform ver-

¹⁾ Arch. d. Pharm. 1857.

setzt und mit Natronlauge stark alkalisch gemacht. Die Flüssigkeit wurde einige Zeit auf dem Dampfbade erwärmt und wiederholt kräftig durchgeschüttelt. Dabei wurde die vorher gelb gefärbte wässrige Schicht fast farblos, während das Chloroform gelblich gefärbt erschien. Im Scheidetrichter wurde das Chloroform von der alkalischen Flüssigkeit getrennt und wiederholt mit Wasser ausgeschüttelt. Darauf wurde der größte Teil des Chloroforms abdestilliert und der Rest der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es blieb ein brauner Rückstand, der, nach dem Abspülen mit Alkohol, in wenig warmem Chloroform gelöst wurde, worauf die klare, braune Flüssigkeit in einem verschließbaren Gefäß mit viel Alkohol überschichtet wurde. Nach längerem Stehen schieden sich tafelförmige, fast farblose Krystalle ab, ähnlich denen, welche das Chloroform-Berberin darstellte. Der Schmelzpunkt der zwischen Fließpapier getrockneten Krystalle lag bei 162—163°. Bei 100° erlitt die zerriebene Substanz keinen Gewichtsverlust.

0,2327 g Substanz lieferten nach Carius 0,2073 g Ag Cl = 22,03 Proz. Cl.

Berechnet für $C_{22}H_{23}NO_4 \cdot CHCl_3$: Cl = 21,98 Proz.

Einwirkung von Schwefelammonium auf Dehydrocorydalinhydrojodid.

E. Schmidt¹⁾ hat auch das Reaktionsprodukt von Berberin und gelbem Schwefelammonium zuerst dargestellt, und Gaze²⁾ hat alsdann weitere Untersuchungen hierüber angestellt. Es schien von Interesse zu sein, auch das Dehydrocorydalin nach dieser Richtung hin einer Prüfung zu unterziehen.

Zu einer verdünnt-alkoholischen heißen Lösung des jodwasserstoffsäuren Salzes wurde daher gelbes Schwefelammonium hinzugefügt. Sehr bald, namentlich nach dem Erkalten, schieden sich kleine, braune Nadeln ab, die in dem Verhalten eine große Ähnlichkeit mit dem Berberinwasserstoffpolysulfid zeigten.

Auch die Uebereinstimmung dieser Reaktion mit der des Berberins beweist wieder die nahe Verwandtschaft der beiden Alkaloide.

¹⁾ Arch. d. Pharm. 1887, p. 148.

²⁾ " " " 1890, p. 631.

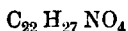
Reduktion des Dehydrocorydalins.

Um zu konstatieren, ob das Dehydrocorydalin, entsprechend dem Berberin, bei der Reduktion wieder vier Atome Wasserstoff, ev. unter Rückbildung von Corydalin, aufnimmt, suspendierte ich 5,0 g Aceton-Dehydrocorydalin in Wasser, fügte verdünnte Schwefelsäure im grossen Ueberschuss und Zinkpulver hinzu und vermehrte die Wasserstoffentwicklung durch zeitweiliges gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade. Nach einigen Tagen war die anfangs intensiv gelb gefärbte Flüssigkeit fast farblos geworden. Ich filtrierte nun die Lösung vom überschüssigen Zink ab, fügte so viel starke Natronlauge zu, bis der anfangs ausgeschiedene Brei von Zinkhydroxyd in Lösung gegangen war, trennte durch Filtrieren den weissen Niederschlag von der Flüssigkeit und schüttelte ihn noch feucht wiederholt mit Aether aus. Die ätherische, schwach gelb gefärbte Lösung engte ich durch Abdestillieren auf ein kleines Volumen ein. Nach einiger Zeit schieden sich aus der dunkel gefärbten Flüssigkeit farblose Krystalle aus, die aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Sie zeigten eine ähnliche Form wie das Corydalin und den Schmelzpunkt desselben 135°. Sie ergaben auch, wie aus der beigefügten Tabelle zu ersehen ist, dieselben Reaktionen wie das Corydalin und färbten sich gleichfalls am Licht gelb. Auch eine Elementaranalyse bestätigte, dass durch die Reduktion des Dehydrocorydalins wieder vier Atome H in das Molekül eingetreten sind.

0,2400 g Substanz im Exsiccator getrocknet, lieferten im Bleichromat-Kupferoxydrohr 0,6266 g CO₂ und 0,1524 g H₂ O.

Berechnet für:

Gefunden:



C = 71,54 Proz.

71,20 Proz.

H = 7,32 „

7,5 „

Es lag daher die Vermutung nahe, dass durch die Reduktion des Dehydrocorydalins das Corydalin mit allen seinen Eigenschaften wieder gewonnen wäre. Zur Bestätigung dieser Annahme versuchte ich, das Goldsalz darzustellen, welches bei dem naturellen Corydalin ausserordentlich charakteristisch ist.

Hierbei machte ich jedoch Wahrnehmungen, die nur auf ein Vorhandensein einer mit dem Corydalin isomeren Base schliessen liessen.

Methoxylbestimmungen im Dehydrocorydalinhydrojodid.

Dobbie und Lauder¹⁾ haben im Corydalin vier Methoxyle nachgewiesen. Demnach war es wahrscheinlich, daß auch in dem Dehydrocorydalin gleichfalls 4(O·CH₃) vorhanden wären. Zum Nachweis hiervon verfuhr ich in der von Zeisel²⁾ angegebenen Methode, nach welcher durch Einwirkung starker Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° aus den Methoxylgruppen die

Methyle in Form von Jodmethyl abgespalten werden, welches dann in alkoholischer Silbernitratlösung Jodsilber abscheidet.

0,2397 g lufttrockenes jodwasserstoffsäures Dehydrocorydalin lieferte bei dieser Bestimmung 0,4297 g Ag J = 23,65 Proz. O·CH₃. Berechnet sind für die Formel C₂₂H₂₃NO₄HJ + 2 H₂O für 4 (O·CH₃) = 23,44 Proz.

Es dürfte hierdurch der Beweis erbracht sein, daß auch das Dehydrocorydalin vier Methoxylgruppen enthält.

Ich versuchte nun, diesen entmethylierten Körper rein darzustellen, weil eine Analyse desselben in reiner Gestalt mit noch größerer Genauigkeit zwischen der wahrscheinlicheren und unwahrscheinlicheren Formel des Corydalins entscheiden mußte.

Aus der nach Abspaltung der vier Methylgruppen resultierenden braunen Flüssigkeit schieden sich beim Erkalten gelbbraune Kristalle ab. Nach Entfernung der überschüssigen Jodwasserstoffsäure lösten sich dieselben in heißem Alkohol auf, ohne jedoch wieder aus demselben zu krystallisieren. Auch nach anhaltendem Kochen mit Chlorsilber und Salzsäure krystallisierte aus der filtrierten Flüssigkeit Nichts aus. Beim Zufügen von Gold- und Platinchlorid zu kleinen Proben trat sofort Reduktion ein. Auch der Versuch, mit Silbernitrat die ganze Menge in das Nitrat umzusetzen, führte zu keinem Ziele.

Es wurde daher eine neue Menge jodwasserstoffsäuren Dehydrocorydalins mit der fünffachen Menge starker Jodwasserstoffsäure ohne Zusatz von amorphem Phosphor auf der Asbestpappe ca. zwei Stunden lang am Steigrohr erhitzt, die überschüssige Säure in eine Schale abgegossen und abgedampft, die im Kolben abgeschiedene

¹⁾ Chem. Pharm. Ctrbl. 1892. II. p. 220.

²⁾ Monatshefte f. Chem. 1835. pag. 959.

Krystallmasse mit verdünnter Jodwasserstoffsäure in eine andere Schale hineingespült. Nach langem Erhitzen auf dem Dampfbade hatten sich in der Mitte der Schale krystallinische, hellgelbe Körper angesetzt, die von einem braunen Rand umgeben waren. Die ganze Menge wurde nochmals mit verdünnter Jodwasserstoffsäure durchfeuchtet und von Neuem zur Trockne verdampft. Der braune Rand war kleiner, die krystallinischen, gelben Körper heller geworden. Ich brachte dieselben nun in ein kleines Becherglas und spülte sie mehrere Male mit starkem kalten Alkohol, in dem sie sich als schwer löslich erwiesen, ab und trocknete sie schließlich auf dem Dampfbade. In dieser Form verwendete ich sie zu den Analysen.

I. 0,2938 g Substanz ergaben nach Carius 0,1575 g AgJ = 28,97 Proz. J.

II. Bei der Verbrennung im Bleichchromatrohr mit vorgelegter reduzierter Kupferspirale lieferten 0,2477 g Substanz 0,4448 g CO₂ und 0,0989 g H₂O.

III. Eine andere, aber nach derselben Weise dargestellte Probe lieferte von 0,2464 g getrockneter Substanz 0,4446 g CO₂ und 0,0927 g H₂O.

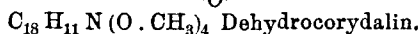
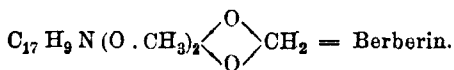
Berechnet für:	Gefunden:			Berechnet für:
C ₁₈ H ₁₅ NO ₄ HJ	I.	II.	III.	C ₁₈ H ₁₇ NO ₄ HJ
J = 29,06	28,97	—	—	J = 28,96
C = 49,42	—	48,98	49,16	C = 49,20
H = 3,66	—	4,40	4,18	H = 4,10

Obschon die gefundenen Werte besser mit der Formel C₁₈H₁₇NO₄HJ, welche weiter auf C₂₂H₂₉NO₄ als richtige Formel des Corydalins hinweisen würde, im Einklange stehen, so stehen sie doch auch nicht mit der Formel C₁₈H₁₅NO₄HJ im Widerspruch, namentlich wenn man erwägt, daß die fragliche Verbindung nicht umkrystallisiert werden konnte.

Nach den bisher vorliegenden Beobachtungen scheint mir die Formel C₂₂H₂₇NO₄ für das Corydalin, unter Berücksichtigung der fast übereinstimmenden Werte, die Dobbie und Lauder, Freund und Josephi und ich bei der Analyse der Base gefunden haben, die richtigere zu sein. Es sprechen dafür ferner die von mir bei der wiederholten Analyse des salpetersauren Corydalins ermittelten Daten, und weiter die Werte, welche die Analyse des sauren schwefelsauren Dehydrocorydalins ergab.

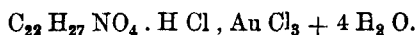
Ferner scheint es mir durch die vorstehenden Versuche nachgewiesen zu sein, daß eine direkte Beziehung des Corydalins zum Berberin besteht.

Dem Berberin kommt die Formel $C_{20}H_{17}NO_4$ zu, es unterscheidet sich also von dem Dehydrocorydalin $C_{22}H_{23}NO_4$ durch einen Mindergehalt von 2 CH_3 . Berücksichtigt man, daß das Berberin 2 Methoxylgruppen und wahrscheinlich eine Oxymethylengruppe enthält, das Dehydrocorydalin hingegen 4 Methoxylgruppen, so könnte man vermuten, daß die Formeln beider Basen zu schreiben seien:



Weitere Untersuchungen werden lehren, ob diese naheliegenden Beziehungen der beiden Basen die richtigen sind.

Goldsalz des reduzierten Dehydrocorydalins.



Stellte ich unter ganz den gleichen Bedingungen wie beim Corydalin aus dem reduzierten Dehydrocorydalin durch Fällen mit Goldchlorid in wässriger Lösung das Goldsalz dar, saugte den gelblich weißen Niederschlag ab und krystallisierte ihn aus Alkohol um, so zeigte schon die alkoholische Lösung nicht die gelbrote, sondern eine rein hellgelbe Farbe. Noch auffälliger war der Unterschied in der Färbung, Form und Löslichkeit der Krystalle. Während das Corydalingoldchlorid rote, büschelig angeordnete, oft ziemlich derbe, in Alkohol schwer lösliche Nadeln bildete, waren die Krystalle des Goldsalzes des reduzierten Dehydrocorydalins hellgelbe, feine, sehr schön ausgebildete, leicht lösliche Säulen. Auch die Analyse bestätigte, daß ein ganz anderes Goldsalz vorlag und zwar ein normales von der Formel $C_{22}H_{27}NO_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3 + 4H_2O$.

Bei längerem Liegen an der Luft verlor das Salz einen Teil des Krystallwassers, woher es kommen mag, daß nur bei einem frisch dargestellten und sofort analysierten Präparat der berechnete Krystallwassergehalt fast vollständig gefunden wurde.

Beim Trocknen bei 100° nahm das Goldsalz eine braune Färbung an.

I. 0,2008 g verloren 0,0174 g H₂O.

II. 0,2308 " " 0,0211 " "

III. 0,2316 " " 0,0205 " "

IV. 0,2859 " " 0,0235 " "

Berechnet für:

Gefunden:

4 Moleküle H₂O

I.

II.

III.

IV.

H₂O = 9,22 Proz.

8,66

9,14

8,85

8,22.

V. 0,1834 g getrocknete Substanz hinterließen 0,0511 g Au.

VI. 0,2097 g getrocknete Substanz 0,0583 g Au.

VII. Bei der Elementaranalyse im Bleichmatrohr fand ich aus 0,2111 g getrockneter Substanz 0,2884 g CO₂ und 0,0742 g H₂O.

Bei den Chlorbestimmungen machte ich dieselbe Erfahrung wie beim Corydalingoldchlorid. Ich führte daher eine Analyse ähnlich wie dort durch Kochen der getrockneten Substanz mit konzentrierter Natriumkarbonatlösung aus und fand dabei aus

VIII. 0,2624 g getrockneter Substanz 0,2114 g Ag Cl.

Gefunden:

V.

VI.

VII.

VIII.

Au 27,86

27,80

—

—

C —

—

37,23

—

H —

—

3,90

—

Cl —

—

19,93

Berechnet für C₂₂H₂₇NO₄ · H Cl · Au Cl₃

Au = 27,75 Proz.

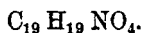
C = 37,25 "

H = 3,95 "

Cl = 20,03 "

Die weiteren Untersuchungen der durch Reduktion des Dehydrocorydalins erhaltene Base werden lehren, ob dieselbe auch in anderer Beziehung Verschiedenheiten von dem naturellen Corydalin zeigte.

Bulbocapnin.



A d e r m a n n¹⁾ hat auch dieses Alkaloid dargestellt und es mit „Corydalin“ bezeichnet. Er giebt an, daß sich seine Base B mit grau-grüner Farbe in Aetzkalkalien löst, ein Verhalten, welches von allen Corydalisalkaloiden nur das Bulbocapnin zeigt. Das salzsaure Salz krystallisiert nach A d e r m a n n's Mitteilungen aus verdünnten Lösungen sehr leicht in feinen, seidenglänzenden, langen Nadeln — aus konzentrierten, dagegen körnig krystallinisch. Auch dieses Ver-

¹⁾ Inaug. Dissert. Dorpat 1890.

halten ist charakteristisch für das Bulbocapnin. Adermann glaubt dieser Base die Formel $C_{22}H_{21}NO_4$ zuerteilen zu sollen.

Freund und Josephi¹⁾ haben den Namen Bulbocapnin für die bei 199° schmelzende Corydalibase eingeführt.

Dieselbe krystallisiert nach Angaben dieser Forscher aus Alkohol in Rhomben und löst sich leicht in Chloroform. Vom Corydalin unterscheidet sich das Bulbocapnin besonders dadurch, daß es in Aetzalkalien mit grüner Farbe löslich ist, eine Färbung, welche auch die konzentrierten Salzlösungen zeigen. Es ist nicht so lichtempfindlich wie das Corydalin, wenigstens kann das salzsaure Salz tagelang selbst im direkten Sonnenlichte stehen, ohne seine Farbe zu verändern. Das salzsaure Bulbocapnin krystallisiert im Gegensatz zu dem salzsauren Corydalin sehr leicht, und zwar in seidenglänzenden, langen, zu Rosetten angeordneten Nadeln; aus konzentrierter Lösung jedoch in körnig-krystallinischer Gestalt.

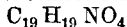
Freund und Josephi²⁾ haben dem Bulbocapnin zuerst die Formel $C_{34}H_3N_2O_7$ beigelegt, dieselbe jedoch später³⁾ in $C_{19}H_{19}NO_4$ umgeändert.

Die von mir mit selbstdargestellten Bulbocapnin vom Schmp. 199° im Kupferoxydrohre ausgeführte Elementaranalyse ergab folgende Werte:

0,2416 g Subst. lieferten 0,6204 g CO_2 und 0,1314 g H_2O .

Bei der Stickstoffbestimmung nach Will und Varrentrapp brauchten 0,2336 g Subst. 7,90 ccm $\frac{1}{10}$ N. HCl = 4,73 Proz. N.

Berechnet für:



C = 70,15

H = 5,84

N = 4,30

Gefunden:

70,03

6,04

4,73

Die gefundenen Werte stimmen mit der von Freund und Josephi aufgestellten Formel $C_{19}H_{19}NO_4$ überein. Ich habe daher keine weiteren Analysen ausgeführt, auch keine Salze dargestellt, sondern nur das Verhalten des Bulbocapnins gegen Jod studiert, und zwar habe ich zu diesen Versuchen ein von E. Merck bezogenes Bulbocapnin vom Schmp. 199° verwendet.

¹⁾ Annal. d. Chem. 277. p. 10.

²⁾ Ber. d. deutschen chem. Ges. 25. 2413.

³⁾ Annal. d. Chemie 277. p. 10,

Verhalten des Bulbocapnins gegen Jod.

Beim tropfenweisen Zufügen von alkoholischer Jodlösung zu alkoholischer Bulbocapninlösung ging die braune Farbe nicht wie bei dem Corydalin in eine gelbe über, vielmehr zeigte sich anfangs eine dunkelgrüne Färbung, die bei weiterem Jodzusatz schwarzgrün wurde. Darauf wurden 0,4355 g Bulbocapnin in alkoholischer Lösung mit 2,1205 g getrockneten Jods in einer Druckflasche drei Stunden im Dampfbade erwärmt. Nach dem Erkalten hatten sich am Boden und an den Wandungen der Flasche schwarze, kohleartige Massen ausgeschieden, während die Flüssigkeit selbst braunschwarz gefärbt war. Ich fügte nun 180 ccm. $\frac{1}{10}$ N. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ Lösung, d. h. einen geringen Ueberschuß derselben, zu, ferner wenig Natriumbicarbonat und etwa 2,0 g Jodkalium, und erwärmte die Mischung mehrere Tage lang auf dem Wasserbade. Während beim Corydalin sehr bald eine Zerlegung der gebildeten Perjodide eintrat, blieb hier die Lösung grau-schwarzgefärbt, und die schwarzen Partikeln veränderten sich auch dann nicht, als ich unter Aufgabe des quantitativen Versuchs, zu einer Probe wässrige schweflige Säure hinzufügte. Weiter angestellte Versuche, durch Kalilauge die Perjodide zu zerlegen und die freigemachte Base durch Aether anzuschütteln, führten zu keinem Resultate. Ich dampfte nun die schwarze Flüssigkeit ein, filtrierte die ausgeschiedenen, kohleartigen Massen ab und wusch sie mit Wasser sorgfältig aus. Eine Probe derselben schüttelte ich mit Wasser an und versuchte sie durch Erhitzen mit feuchtem Chlorsilber umzusetzen; es trat jedoch keine merkliche Veränderung der wässrigen Flüssigkeit ein, auch die schwarzen Partikeln blieben zusammengeballt. Erst nach dem Hinzufügen einiger Tropfen Salzsäure und nach mehrmaligem Aufkochen, wurde die Flüssigkeit tief-schwarz, indem die dunklen Massen in Lösung gingen. Nach dem Erkalten filtrierte ich das überschüssige Ag Cl und gebildete Ag J ab, versetzte die Flüssigkeit mit einigen Tropfen Bleiessig und leitete H_2S ein. Das ausgeschiedene PbS entfernte ich durch Abfiltrieren, den Schwefelwasserstoff durch Eindampfen und ließ einige Tropfen der nun heller gefärbten Flüssigkeit auf einem Uhrglase freiwillig verdunsten: neben noch grauschwarzen, nicht krystallisierten Massen, zeigten sich einige farblose, tafelförmige Krystalle. Auch

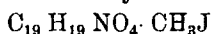
gab die Lösung mit Gold- und Platinchlorid gut ausgebildete, nadel-förmige Krystalle, während vor der Behandlung mit Bleiessig nur schwarze, amorphe Fällungen eingetreten waren.

Nach diesem, mit einer kleinen Probe angestellten Versuch, behandelte ich die Menge der kohligen Massen in gleicher Weise, konnte jedoch, auch nach wiederholtem Zusatz von Bleiessig und Entfernen des Bleies mit Schwefelwasserstoff, keine ungetriebene Lösung und nach dem Verdunsten nur wenig farblose Krystalle erhalten.

Ich gab daher diesen Versuch auf, weil durch jene Beobachtungen bereits dargethan war, daß bei der Einwirkung von Jod auf Bulbocapnin kein gelber, dem Berberin verwandter Körper gebildet wird.

Bulbocapnin und Jodmethyl in alkalischer Lösung.

Freund und Josephi¹⁾ haben durch Digestion von Bulbocapnin mit überschüssigem Jodmethyl das Jodmethylat



in bei 257° schmelzenden glänzenden Tafeln erhalten. Die beiden Forscher geben an, daß in dem Bulbocapnin eine Methoxylgruppe und wahrscheinlich drei Hydroxylgruppen²⁾ vorhanden sind. Die drei H Atome der Hydroxyle versuchte ich durch Methyl zu ersetzen, um dadurch einen Körper zu erhalten, dem die Formel $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{NO}_4$ zukommen würde.

Zu diesem Zwecke löste ich 1,0 g Bulbocapnin in Methylalkohol auf, fügte der Flüssigkeit eine Lösung der berechneten Menge KOH (3 Moleküle KOH auf ein Mol. Bulbocapnin) = 0,6 g in Methylalkohol, sowie überschüssiges Jodmethyl zu und erhitzte die Mischung mehrere Stunden lang in einer Druckflasche im Wasserbade. Die in der Kälte grüne Flüssigkeit, herrührend von der Lösung des Bulbocapnins in überschüssigem Alkali, zeigte nach der Einwirkung eine gelbbraune Farbe. Beim Verdunsten des Methylalkohols und des überschüssigen Jodmethyls auf dem Wasserbade blieben grünliche Krystalle zurück, von denen ich eine Probe in

¹⁾ Ann. d. Chem. 277. p. 14.

²⁾ „ „ „ 277. p. 15.

schwach salzsäurehaltigem Wasser durch Kochen auflöste. Die erhaltene klare Flüssigkeit teilte ich in zwei Teile und fügte zu dem einen nach dem Erkalten verdünnte Natronlauge, zu dem anderen Natriumcarbonatlösung zu: es trat jedoch bei beiden zunächst keine Fällung ein, ein Beweis dafür, daß unverändertes Bulbocapnin nicht mehr vorhanden sein konnte. Erst nach mehrstündigem Stehen schieden sich aus der mit Natronlauge alkalisch gemachten Probe durchsichtige Krystalle ab, welche nach dem Abwaschen und Trocknen bei 235° — 240° schmolzen. Bei einer Prüfung auf Jod konnte ich in einer Probe dasselbe nachweisen. Es schien demnach nur eine Addition von Jodmethyl eingetreten zu sein. Bei einem Versuch, den gebildeten Körper aus heißem Wasser umzukrystallisieren, schieden sich nach dem Erkalten glänzende Tafeln vom Schmelzpunkt 235° — 240° ab.

Eine von der bei 100° getrockneten Substanz ausgeführte Elementaranalyse ergab folgende Werte: 0,2357 g lieferten 0,4472 g CO_2 und 0,1036 g H_2O .

Bei einer nach Carius ausgeführten Jodbestimmung wurden aus 0,2639 g Substanz 0,1322 g AgJ = 27,05 Proz. J gefunden.

Berechnet für	Gefunden:
$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}_4 \cdot \text{CH}_3\text{J}$	
C = 51,39	51,71
H = 4,7	4,88
J = 27,19	27,05

Die gefundenen Werte lehren, daß auch in alkalischer Lösung nur ein Bulbocapninjodmethyl gebildet war: $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}_4 \cdot \text{CH}_3\text{J}$.

Freund und Josephi¹⁾ geben jedoch den Schmelzpunkt ihres aus Wasser umkrystallisierten Jodmethylats bei 257° liegend an; ich habe auch bei den aus Wasser umkrystallisierten glänzenden Tafeln zu wiederholten Malen den Schmelzpunkt nur zwischen 235° und 240° gefunden.

Bulbocapnin und Essigsäureanhydrid.

Wenn nach Freund und Josephi im Molekül des Bulbocapnins drei alkoholische Hydroxyle vorhanden sind, so mußte es mit Wahrscheinlichkeit gelingen, drei Acetylgruppen einzuführen.

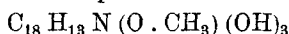
¹⁾ Ann. d. Chem. 277. p. 14.

Zu diesem Zwecke erhitzte ich 2,0 g Bulbocapnin mit 15,0 g Essigsäureanhydrid und etwa 0,2 g entwässertem Natriumacetat vier Stunden lang am Steigrohr bis zum schwachen Sieden. Anfangs war die Flüssigkeit ungefärbt, bei weiterer Einwirkung trat jedoch eine prachtvolle, blaue Fluorescenz ein. Nach vierstündigem Erhitzen verjagte ich das Essigsäureanhydrid auf dem Dampfbade, nahm den Rückstand mit Essigäther auf, filtrierte die ätherische Lösung vom ausgeschiedenen Natriumacetat ab und überließ sie der freiwilligen Verdunstung. Die zurückbleibende weiße Krystallkruste löste ich ohne Erwärmen in absolutem Alkohol, versetzte die schön blau fluoreszierende Flüssigkeit mit soviel Wasser, daß sie eben noch klar blieb, und ließ sie in der Kälte verdunsten. Beim Stehen schieden sich kleine, weiße Nadeln ab, die sich zu kleinen Büscheln anordneten.

Bei der Elementaranalyse im Kupferoxydrohr fand ich aus 0,2078 g vorher im Exsiccator getrockneter Substanz 0,5083 g CO_2 und 0,1037 g H_2O .

	$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{NO}_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_3$	Gefunden:
C	66,52	66,69
H	5,54	5,53

Nach dem Ergebnis der Elementaranalyse scheint es mir nicht zweifelhaft, daß 3 $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})$ in das Bulbocapnin eingetreten sind. Demnach würde auch die Annahme Freund und Josephi's richtig sein, daß das Bulbocapnin die Formel:



hat. Und dem triacetylierten Bulbocapnin würde die Formel



zukommen.

Salzsaures triacetyliertes Bulbocapnin.

Versetzt man eine kalte alkoholische Lösung des triacetylierten Bulbocapnins mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion und darauf mit Wasser bis zur eben wieder verschwindenden Trübung und überläßt die Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung, so scheiden sich allmählig kleine, weiße, büschelig angeordnete, den Krystallen der freien Base sehr ähnliche Nadeln aus.

Den Chlorgehalt dieser Krystalle versuchte ich auf verschiedene Weise zu bestimmen.

I. 0,2091 g Substanz verloren bei 100° 0,0316 g = 15,11 Proz.

0,1775 der bei 100° getrockneten Substanz lieferten nach Carius 0,0052 g Ag Cl = 0,62 Proz. Cl.

Offenbar war bei dem Trocknen bei 100° nicht allein Krystallwasser, sondern auch Salzsäure abgespalten. Es ist demnach das triacetylierte Bulbocapnin, wie erwartet werden mußte, eine sehr schwache Base.

Berechnet für $C_{19}H_{16}NO_4 \cdot (O C_2 H_3)_3 \cdot HCl$

Cl = 7,28 Proz.

Gefunden Cl = 0,62 „

II. Eine andere Probe trocknete ich über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht. Dabei verloren 0,2555 g Substanz 0,0298 g H_2O = 11,66 Proz. H_2O .

0,2257 g derartig getrockneter Substanz ergaben 0,0349 g Ag Cl

= 3,85 Proz. Cl berechnet für getrocknete Substanz,

= 3,36 „ Cl „ „ wasserhaltige Substanz.

Ich führte diesmal die Chlorbestimmung so aus, daß ich das getrocknete Salz in wenig starkem Alkohol löste, zerriebenes Silbernitrat und starke Salpetersäure zufügte, die Mischung mit viel Wasser verdünnte, einmal aufkochte und das ausgeschiedene Ag Cl abfiltrierte.

III. Zum dritten Male versuchte ich, den Chlorgehalt aus dem lufttrockenen Salz zu bestimmen. Ich verfuhr dabei in der Weise, daß ich eine bestimmte Menge der Substanz direkt in ein Becherglas abwog, dieselbe mit überschüssigem, zerriebenen Silbernitrat mischte, starke Salpetersäure, Wasser und wenig Alkohol zusetzte, die Flüssigkeit aufkochte und das ausgeschiedene Ag Cl abfiltrierte.

0,2494 g lufttrockener Substanz lieferten 0,036 g Ag Cl = 3,56 Proz. Cl.

IV. Zu dieser Analyse verwendete ich ein später, aber auf gleiche Weise dargestelltes Präparat. Die Bestimmung selbst führte ich mit lufttrockenem Material nach Carius aus.

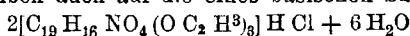
0,2817 g Substanz ergaben 0,0414 g Ag Cl = 3,62 Proz. Cl.

Die bei Analyse I gefundenen Daten können nicht in Betracht kommen. Hingegen stimmen die bei II, III und IV gefundenen Werte auf lufttrockenes Salz berechnet, annähernd überein:

Gefunden:

	II.	III.	IV.
H_2O =	11,66	—	—
Cl =	3,36	3,56	3,62

Nach diesen Daten aber eine Formel aufzustellen, dürfte gewagt sein, wenn dieselben auch auf die eines basischen Salzes:



einigermassen stimmen. Ein solches verlangt

H_2O = 10,32 Proz.

Cl = 3,39 „

Platinchlorid und triacetyliertes Bulbocapnin.

Säuert man eine in absolutem Alkohol bereitete Lösung des triacetylierten Bulbocapnins mit Salzsäure stark an und fügt Platinchlorid im Ueberschuß zu, so scheiden sich beim Verdunsten kleine, hellgelb gefärbte Nadeln ab. Nach dem Absaugen, Abspülen mit Alkohol und Trocknen zwischen Fließpapier sehen sie wie Nadeln des salzsauren Salzes aus, welche durch Platinchlorid gelb gefärbt sein könnten.

I. 0,2105 g verloren bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet 0,0105 g = 4,98 Proz und hinterließen 0,0224 g Pt = 10,64 Proz. Pt berechnet auf lufttrockene Substanz.

Weitere Analysen führte ich aus mit Material späterer Darstellung, welches 1, 2, 3 und 4 mal aus mäßig erwärmten, mit Salzsäure und Platinchlorid versetzten Alkohol umkrystallisiert war.

II. 0,2408 g verloren bei 100° 0,0066 g = 2,74 Proz. und lieferten 0,0288 g Pt = 11,96 Proz. Pt.

III. 0,2880 g lufttrockenes Salz ergaben 0,0349 g Pt = 12,11 Proz. Pt.

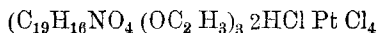
IV. 0,2072 g lufttrockenes Salz lieferten 0,0267 g Pt = 12,88 Proz. Pt.

V. 0,2229 g lufttrockenes Salz hinterließen 0,0283 g Pt = 12,69 Proz. Pt.

Gefunden:

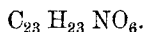
I.	II.	III.	IV.	V.
Pt = 10,64	11,96	12,11	12,88	12,69

Wenn auch durch wiederholtes Umkrystallisieren der Pt-Gehalt des Präparates nicht unwesentlich gesteigert wird, so entspricht er doch nicht dem berechneten. Das Platinsalz:



würde 14,82 Proz. enthalten.

Corycavin.



Birsmann¹⁾ scheint, nach den Krystallformen des salzsauren und salpetersauren Salzes seiner β -Base zu urteilen, bereits Corycavin dargestellt zu haben. Freund und Josephi²⁾ haben dasselbe jedoch zuerst in größerer Menge und in analysierbarer

¹⁾ Inaug. Dissert. Dorpat 1892.

²⁾ Annal. d. Chem. 277 p. 15.

Form erhalten, ihm auch den Namen Corycavin zuerteilt. Nach ihren Angaben schmilzt dasselbe bei 214° — 215° . Ich fand jedoch den Schmelzpunkt, sowohl bei dem von Noelle stammenden Präparat, als auch bei der von mir selbst dargestellten, aus Alkohol umkrystallisierten Base wiederholt bei 216° — 217° .

In Alkohol ist das Corycavin bedeutend schwerer löslich als das Corydalin und krystallisiert daraus in rhombischen, äußerst lichtempfindlichen Tafeln. Aus seinen Salzlösungen wird es durch kohlensaure und Aetzalkalien gefällt; in einem Ueberschusse derselben ist es unlöslich. Freund und Joseph¹⁾ sind auf Grund ihrer Elementaranalysen zu der Annahme gelangt, daß dem Corycavin die Formel $C_{23}H_{23}NO_5$ zuzuerteilen sei. Sie geben diese Formel jedoch nur als eine vorläufige bekannt, weil sie aus Mangel an Substanz keine weiteren Analysen ausführen konnten. Sie nehmen jedoch bei allen von ihnen dargestellten Salzen ein Molekül Krystallwasser an, obwohl sie dasselbe beim Trocknen bei 100° und selbst bei 110° nicht nachweisen können. Sie glauben nur auf diese Weise die Zusammensetzung der Salze mit der Formel der freien Base in Einklang bringen zu können.

Nach den Resultaten meiner Elementaranalysen muß ich annehmen, daß dem Corycavin die Formel $C_{23}H_{23}NO_6$ zukommt. Mit dieser Formel wäre auch zugleich der Zusammenhang zwischen den Analysen der Base selbst und der Salze hergestellt.

I. Bei der Elementaranalyse im beiderseits offenen Kupferoxydrohr mit vorgelegter reduzierter Kupferspirale lieferten 0,275 g Substanz 0,679 g CO_2 und 0,1386 g H_2O .

II. 0,251 g Subst. ergaben, in gleicher Weise verbrannt, 0,622 g CO_2 und 0,1298 g H_2O .

III. 0,2161 g Subst. ergaben 0,5367 g CO_2 und 0,1109 g H_2O .

IV. 0,218 g Subst. in einem mit gemischtem Kupferoxyd und Bleichromat gefüllten Rohre verbrannt lieferten 0,5414 g CO_2 und 0,1128 g H_2O .

V. Bei der N-Bestimmung nach Will und Varrentrapp gebrauchten 0,3012 g Subst. 8,2 ccm $\frac{1}{10}$ N. HCl = 3,81 Proz. N.

Berechnet für:

Gefunden:

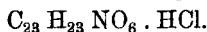
$C_{23}H_{23}NO_6$	I.	II.	III.	IV.	V.
C = 67,48	67,31	67,56	67,70	67,70	—
H = 5,62	5,6	5,69	5,69	5,73	—
N = 3,42	—	—	—	—	3,81

¹⁾ Annal. d. Chem. 277 p. 16.

Freund und Josephi haben

berechnet	und gefunden:	
für $C_{23}H_{23}NO_5$	I.	II.
C = 70,23	70,79	70,46
H = 5,85	6,04	6,05.

Salzsaures Corycavin.



Das salzsaure Salz erhält man durch Auflösen der Base in salzsäurehaltigem heißen Wasser. Aus der Lösung krystallisiert es in farblosen, derben, zu Rosetten angeordneten Nadeln.

Das Salz erwies sich wasserfrei.

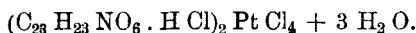
I. Bei der Elementaranalyse im Bleichromatrohr lieferten 0,2083 g Subst. 0,4722 g CO_2 und 0,1063 g H_2O .

II. 0,2051 g ergaben 0,0628 g $AgCl = 7,55$ Proz. Cl .

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{23}H_{23}NO_6 \cdot HCl$	I.	II.
C = 61,95	61,63	—
H = 5,38	5,65	—
Cl = 7,97	—	7,55

Nach Freund und Josephi soll dem salzsauren Corycavin die Formel $C_{23}H_{23}NO_5 \cdot HCl + H_2O$ zukommen. Das Corycavinhydrochlorid verliert jedoch selbst bei 110^0 nichts an Gewicht.

Corycavinplatinchlorid.



Fügt man zu einer stark salzsauren Lösung der Base Platinchlorid, so fällt ein hellgelber, amorpher Niederschlag aus. Derselbe kann in heißem Wasser gelöst werden, und scheidet sich dann aus dieser Flüssigkeit das Platinsalz in der Kälte in kleinen, körnigen Krystallen ab.

0,277 g verloren bei 105^0 0,0138 g H_2O .

0,2632 g getrocknetes Salz hinterließen 0,0424 g Pt.

Berechnet für $(C_{23}H_{23}NO_6 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 3H_2O$: $H_2O = 4,22$ Proz.

Gefunden $H_2O = 4,98$ Proz.

Berechnet für $(C_{23}H_{23}NO_6 \cdot HCl)_2PtCl_4$: Pt = 16,12 Proz.

Gefunden Pt = 16,10 Proz.

Obwohl Freund und Josephi bei 140^0 ebenfalls nur 4,38 Proz. Wasser gefunden haben, nehmen sie doch 5 Moleküle Krystallwasser an.

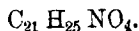
Verhalten des Corycavins gegen Jod.

Diesen Versuch stellte ich in ganz analoger Weise wie beim Corydalin und Bulbocapnin an. Ich löste 0,3419 g Corycavin in 50 ccm Alkohol und erwärmte die Lösung mit 1,8533 g getrockneten Jods drei Stunden lang in einer Druckflasche im Dampfbade. Nach der Einwirkung sah die Lösung braun aus, und am Boden hatten sich braune Massen. Nach Zusatz von Natriumbicarbonat, Jodkalium und 150 ccm $\frac{1}{10}$ N. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung wurde die Mischung mehrere Tage gelinde erwärmt. Die Flüssigkeit färbte sich auch gelb und die braunen Partikel verschwanden, aber am Boden des Gefäßes setzte sich ein grau-weißer Niederschlag ab. Die Mischung wurde zu 500 ccm aufgefüllt, und es wurden alsdann je 100 ccm davon zur Titration verwendet, und zwar brauchten sie 26,5 ccm $\frac{1}{10}$ N. J., 500 ccm also 132,5 ccm $\frac{1}{10}$ N. J. Demnach wäre beinahe kein Jod in Reaktion getreten, jedenfalls keine Menge, die irgend welcher Gleichung entspräche.

Ich konnte auch nachweisen, daß unverändertes Corycavin in der Flüssigkeit vorhanden war, indem ich den grau-weißen Niederschlag in salzsäurehaltigem Wasser löste und die Lösung mit Natriumcarbonat übersättigte. Das ausfallende Pulver krystallisierte ich aus Alkohol um: es schossen aus der Lösung Krystallindividuen an, welche die Form und den Schmelzpunkt 216^0 — 217^0 des Corycavins hatten.

Es scheint also auch auf das Corycavin das Jod keine Einwirkung zu haben. Es würde daher nach meinen vorläufigen Untersuchungen in keiner näheren Beziehung zum Corydalin und Berberin stehen.

Corybulbin.



Die Angaben, welche Freund und Josephi¹⁾ über diese auch von ihnen dargestellte Base machen, sind noch sehr ungenau. Sie geben an, daß sie aus einem Corydalin, bezogen aus der Schuchardt'schen Fabrik, durch Fällern mit Natronlauge zunächst das reine Corydalin entfernt, darauf in die alkalische

¹⁾ Ann. d. Chem. 277, p. 18.

Flüssigkeit CO_2 bis zur Sättigung eingeleitet haben, wodurch eine weitere Fällung entstanden ist. Dieser Niederschlag erwies sich in Alkohol sehr schwer löslich, krystallisierte daraus in filzigen, weissen Säulen und zeigte den Schmelzpunkt 207^0 — 208^0 .

Wie ich oben angegeben habe, gelang es mir, aus dem von Noelle stammenden, zwischen 120^0 und 180^0 schmelzenden Alkaloidgemisch auf die gleiche Weise eine kleine Menge einer Base zu isolieren, welche nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol ein feinkrystallinisches Pulver darstellte, jedoch bei 235^0 schmolz. Ferner habe ich das Extrakt der Corydalisknollen, nach dem Ausschütteln mit Aether, zunächst mit Salzsäure angesäuert, mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht, mit Chloroform ausgeschüttelt und daraus gleichfalls Corybulbin vom Schmelzpunkt 238^0 — 239^0 erhalten.

In jüngster Zeit, als ich gerade diese neue Base dargestellt hatte, veröffentlichten Dobbie und Lauder¹⁾ ihre neuesten Arbeiten über die Corydalisalkaloide. Sie teilen mit, daß sie aus käuflichem Corydalin-Schuchardt zunächst das Corydalin durch Natriumcarbonat gefällt, darauf in die Lauge CO_2 im Ueberschuss eingeleitet und den Niederschlag aus Alkohol umkrystallisiert haben. Eine zweite Darstellungsweise aus dem gleichen käuflichen Corydalin ist nach ihren Angaben die folgende: man entfernt aus dem käuflichen Corydalin das reine Corydalin durch Ausziehen mit wenig heissem Alkohol und behandelt den verbleibenden Rückstand mit grossen Mengen siedenden Alkohols. Aus diesen letzten Lösungen krystallisiert das Corybulbin als fein-krystallinisches Pulver, welches durch Krystallisierenlassen seines Chlorhydrates und Zerlegen desselben mit Ammoniak zu reinigen ist.

Die Angaben stimmen alle darin überein, daß dieses neue Alkaloid durch saure kohlensaure Alkalien vollständig gefällt wird und in Alkohol sehr schwer löslich ist. Es wird aber ferner auch gefällt durch Aetzalkalien und durch kohlensaure Alkalien, welche Fällungsmittel jedoch im starken Ueberschuss angewendet lösend wirken. Leicht löslich ist es ferner in Chloroform, kann aber aus dieser Lösung in schönen weissen Nadeln erhalten werden. Das

¹⁾ Chem. Ztg. 1894.

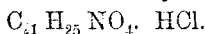
Corybulbin ist sehr lichtempfindlich und wird auch schon im Trockenschrank bei 100° gelb. Der Zersetzungspunkt liegt nach Freund und Josephi zwischen 207° und 208°, während Dobbie und Lander angeben, daß es bei 210° weich wird, aber bei 238° bis 240° noch nicht vollständig schmilzt. Nach meinen Beobachtungen schmilzt das aus Chloroform krystallisierte Alkaloid genau zwischen 238° und 239° vollständig. Als Formel haben die englischen Forscher aufgestellt $C_{21}H_{25}NO_4$, während Freund und Josephi nur ihre Analysendaten veröffentlichen, ohne daraus Schlüsse zu ziehen.

0,2061 g der im Exsiccator getrockneten Base ergaben bei der Elementaranalyse im Kupferoxydrohre 0,5345 g CO_2 und 0,1332 g H_2O .

Berechnet für	Gefunden von Freund		Ziegenbein
$C_{21}H_{25}NO_4$	und Josephi		
	I.	II.	
C = 70,93	71,07	70,14	70,72
H = 7,04	7,2	7,2	7,18

Sowohl die von Freund und Josephi, als auch die von mir gefundenen Werte sprechen für die Richtigkeit der von den englischen Forschern aufgestellten Formel: $C_{21}H_{25}NO_4$. Aus Mangel an Material habe ich nur das salzsaure Salz und das Platindoppelsalz dargestellt, um den Rest mit Jod zu behandeln.

Salzsaures Corybulbin.



Da das aus den Corydalisknollen dargestellte salzsaure Corybulbin, auch nach häufigem Umkrystallisieren, immer noch eine graue Farbe zeigte, erhitzte ich einen Teil in wässriger Lösung mit wenig frisch ausgeglühter Tierkohle. Aus dem schwach gelb gefärbten heißen Filtrat krystallisierten gelbliche, prismatische Nadeln. Dieselben sind auch in heißem Wasser schwer löslich, leichter bei Gegenwart von freier Salzsäure.

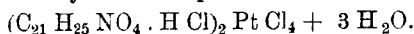
0,1479 g bei 100° getrocknet verloren nichts an Gewicht und ergaben 0,0541 g AgCl.

Berechnet für $C_{21}H_{25}NO_4 \cdot HCl$

Cl = 9,06 Proz.

Gefunden Cl = 9,00 „

Corybulbinplatinchlorid.



Beim Versetzen einer möglichst konzentrierten, stark salzsauren Lösung des salzsauren Corybulbins mit überschüssigem Platinchlorid

fiel ein gelbweißser, amorpher Niederschlag aus, der durch Absaugen von der Flüssigkeit getrennt, mit wenig Wasser nachgewaschen und zwischen Fließpapier getrocknet wurde. Aus der Mutterlauge schieden sich nach langem Stehen einige rötlich gefärbte, in der Form dem salzsauren Salz gleichende Krystalle aus.

0,2396 g verloren bei 100–105° getrocknet 0,0117 g.

0,2279 g der getrockneten Substanz hinterließen 0,0388 g Pt.

Berechnet für $(C_{21}H_{25}NO_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$: Pt = 17,37 Proz.

Gefunden Pt = 17,02 Proz.

Berechnet für $(C_{21}H_{25}NO_4 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 3H_2O$: $H_2O = 464$ Proz.

Gefunden $H_2O = 4,88$ Proz.

Nach der gefundenen Wassermenge ist anzunehmen, daß dem Platinsalz drei Moleküle Krystallwasser zukommen.

Einwirkung von Jod auf Corybulbin.

Schon der Versuch in der Kälte zeigte, daß Jod auf das Corybulbin reagiert, in ähnlicher Weise, wie es beim Corydalin beobachtet war.

Darauf löste ich 0,2026 getrockneten Corybulbins in circa 60 ccm 96proz. Alkohol, fügte 1,2720 g trocknes Jod hinzu und erwärmte in einer Druckflasche drei Stunden lang im Wasserbad.

Nach dem Erkalten war die Flüssigkeit braun gefärbt und am Boden der Flasche lagen braune, zusammengefloßene Massen, die gebildeten Perjodide. Ich fügte nun 90 ccm $\frac{1}{10}$ N. $Na_2S_2O_3$ Lösung 2 g KJ und wenig Natriumbicarbonat zu und erwärmte die Mischung auf dem Dampfbade. Nach wenigen Tagen waren die Perjodide zerlegt, und es resultierte eine intensiv gelb gefärbte Flüssigkeit, in der jedoch keine gelb gefärbten Krystalle suspendiert waren. Die ganze Flüssigkeit brachte ich in einen 500 ccm-Kolben und füllte zur Marke auf. Je 100 ccm der Flüssigkeit titrierte ich mit $\frac{1}{10}$ N. J-Lösung

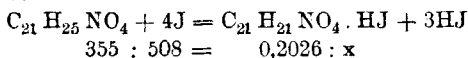
Der Umschlag war schwer zu erkennen, zeigte sich nur durch eine grünliche Färbung an. Durch zweimalige Titration stellte ich fest, daß je 100 ccm 2,8 ccm $\frac{1}{10}$ N. J-Lös. zur Rücktitration des $Na_2S_2O_3$ brauchten, 500 ccm also 14 ccm $\frac{1}{10}$ N. J-Lös. Somit waren $90 - 14 = 76$ ccm $\frac{1}{10}$ N. $Na_2S_2O_3$ zur Bindung des von vornherein im Ueberschuß zugesetzten Jods nötig gewesen, oder dieser Ueberschuß betrug $0,0127 \cdot 76 = 0,9652$ J.

Waren ferner 1,2720 g J zugefügt,

und 0,9652 g hatten nicht eingewirkt,

so waren 0,3068 g J mit 0,2026 g Corybulbin in Reaktion getreten.

Der Vorgang dürfte demnach durch folgende Gleichung illustriert werden können:



Nach obiger Gleichung würden 0,2898 g J auf 0,2026 g Corybulbin haben einwirken müssen.

Ich versuchte nun, den gebildeten gelben Körper zu isolieren, indem ich zunächst die zur Titration verwendeten 200 ccm zur Trockne eindampfte, den Rückstand auf ein Filter brachte mit Wasser auswusch, und das Uebrigbleibende erst in verdünntem, dann in starkem Alkohol zu lösen versuchte. Aus beiden Lösungsmitteln krystallisierte aber kein gelber Körper aus. Die übrig gebliebenen 300 ccm stellte ich an einen sehr kalten Ort bei Seite: nach einigem Stehen schieden sich schöne, citronengelb gefarbte, 3 bis 4 mm lange Nadeln aus, gröfser als die beim Corydalin gebildeten. Doch war die Menge zu gering, um sie analysieren zu können.

Ich erhitzte nun noch einmal eine kleine Menge (0,2—0,3 g) Corybulbin mit Jod im Ueberschuß und behandelte die Flüssigkeit in gleicher Weise. Die nach dem Erwärmen mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ resultierende gelbe Lösung dampfte ich zur Trockne ein, wusch den Rückstand mit Wasser aus und kochte einen Teil des gelben Pulvers in verdünnt-alkoholischer Lösung mit feuchtem Chlorsilber und Salzsäure. Nach dem Filtrieren und Verdunsten der Lösung zeigten sich kleine, gelbe Nadeln, auch gab die Lösung mit Platinchlorid einen gelben und mit Goldchlorid einen rotbraunen Niederschlag. Der Mangel an Material hinderte mich leider, die Einwirkung des Jods weiter zu studieren.

Schon ein Vergleich der Formeln des Corydalins $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{NO}_4$ und der Corybulbins $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{NO}_4$, nach welchem das Corydalin als Methylcorybulbin anzusprechen wäre, wozu noch mehr das Vorhandensein von 3 (O. CH_3)-Gruppen¹⁾ im Corybulbin berechtigt, liefs ahnen, dafs das Jod auf beide Alkaloide ähnlich einwirkt. Der Versuch hat gezeigt, dafs auch aus dem Corybulbin unter Austritt von 4 H ein gelber, dem Berberin jedenfalls auch nahe verwandter Körper entsteht.

¹⁾ Chem. Ztg. 1894.

Verhalten der einzelnen Basen gegen diverse Reagentien.

	Corydalin	Reduziertes Dehydrocorydalin.	Bulbocapnin	Corycavin	Corybulbin
Konzentrierte Schwefelsäure.	zunächst keine Färbung, nach langer Zeit rot, dann violett	—	orange, nach 15 Minuten violett	schmutzig grün, dann braun, schließlich violett	—
Konzentrierte Schwefelsäure bei 100°.	—	—	violett	dunkelgrün	—
Konzentrierte Salpetersäure.	gelb	gelb	rotbraun	rot	gelb
Erdmann's Reagenz.	gelb, bald grün, schließlich violett	gelb, grün und violett	blau, dann blauviolett	schmutzig grün	gelb
Fröde's Reagenz.	gelb, blaugrün, dann hellblau	gelb und blau	dunkelblau	dunkelgrün	rot, braun, dann grün
Vanadin-Schwefelsäure.	gelb, dann grün und blau	gelb, grün, blau	hellblau, dunkler werdend	dunkelgrün	braun, dann grün