

346. Hans Alexander: Reduction des Cumarons.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 13. Juli.)

Die Reduction des Cumarons, welche von Fittig und Ebert¹⁾ vergeblich angestrebt worden war, gelang unter Anwendung von Natrium und absolutem Alkohol. Bei der Reaction werden in der Hauptsache 2 Wasserstoffatome addirt, während nur zum kleinsten Theil unter Aufnahme von 4 Wasserstoffatomen eine Sprengung des fünfgliedrigen Ringes unter Phenolbildung bewirkt wird.

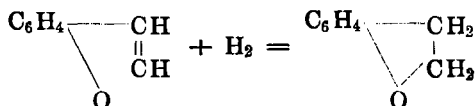
1. Das Hydrocumaron C₈H₈O.

Man lässt eine siedende Lösung von Cumaron in der fünffachen Menge absoluten Alkohols möglichst rasch zu Natrium, welches in einem am Rückflusskühler befindlichen langhalsigen Kolben enthalten ist, fließen und beschleunigt die Reaction durch Nachgiessen von siedendem Alkohol, bis alles Natrium zu Aethylat gelöst ist. Wird hiernach die Flüssigkeit A zur Zerstörung des Natriumäthylates mit Wasser zersetzt, so tritt infolge von Oelausscheidung Trübung ein. Beim Abdestilliren des Alkohols geht mit ihm ein Oel über, welches aus seiner alkoholischen Lösung durch Wasserzusatz abgeschieden werden kann. Bei längerem Verweilen im Scheidetrichter sinkt das Oel, welches nur wenig schwerer als Wasser ist, allmählich zu Boden. Die Flüssigkeit A, aus der der Alkohol möglichst vollständig abdestillirt wurde, enthält noch geringe Mengen desselben Oeles, welches durch Wasserdampf abgeblasen und mit der ersten Portion vereinigt werden kann. Das Oel wird nun in Aether aufgenommen und die ätherische Lösung erst wiederholt mit Natronlauge, dann mit Wasser gewaschen und der Aether schliesslich verdunstet. Um das Oel von Cumaron zu befreien, wird es in wenig Wasser suspendirt, mit concentrirter Schwefelsäure versetzt und mit Wasserdampf abgeblasen. Diese Behandlung wird so lange wiederholt, bis eine Probe des mit Wasserdampf übergelassenen Oels mit concentrirter Schwefelsäure nicht mehr verharzt. Cumaron verharzt mit concentrirter Schwefelsäure. Das nicht verharzte Oel wird dann in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung getrocknet, von Aether befreit und das Oel fractionirt. Es siedet bei 188—189°. Die bei der Elementaranalyse ermittelten Zahlen passten für einen Körper C₈H₈O.

Ber. für C ₈ H ₈ O		Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	80.0	79.9	80.0	80.1	— pCt.
H	6.7	6.9	7.2	7.0	6.85 »

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 216, 168; 226, 354.

Das Cumaron hat also bei der Reduction zwei Wasserstoffatome aufgenommen und ist unter Lösung der doppelten Bindung entsprechend der Gleichung:



in Hydrocumaron übergeführt worden. Das Hydrocumaron ist ein farbloses Oel von angenehmem, sich vom Cumaron unterscheidendem Geruch. Sein spezifisches Gewicht ist bei 23° gegen Wasser derselben Temperatur 1.06488. Es ist löslich in Aether, Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in Wasser. Mit Alkoholdämpfen verflüchtigt es sich, noch leichter mit Wasserdämpfen. In einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz erstarrt es nicht. In Alkalien ist es vollkommen unlöslich; mit concentrirter Schwefelsäure verharzt es nicht. Mit etwas Eisenchlorid und concentrirter Schwefelsäure versetzt giebt es eine violette Färbung, welche das Cumaron nicht zeigt.

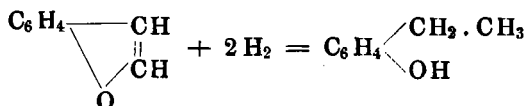
2. Aethylphenol.

Wird die Flüssigkeit A nach dem Abdestilliren des Alkohols und dem Abblasen des Hydrocumarons mit Schwefelsäure angesäuert, so trübt sie sich und es tritt starker Kreosotgeruch auf. Das auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmende Oel wird am besten mit Wasserdampf abgeblasen, wiederholt mit Natronlauge gewaschen, mit Aether ausgezogen, wieder angesäuert und von neuem mit Wasserdampf überdestillirt. Schliesslich wird es in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung sorgfältigst getrocknet und dann fractionirt. Bei 202—203° (uncorrig.) geht eine farblose Flüssigkeit über, deren Zusammensetzung durch die Analyse sehr annähernd als C₈H₁₀O ermittelt wurde.

	Ber. für C ₈ H ₁₀ O	Gefunden
C	78.7	78.3 pCt.
H	8.2	8.9 »

Das Oel riecht stark kreosotartig. An der Luft färbt es sich gelblich. Es ist in Alkohol, Aether und den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich, von Wasser wird es in nicht unbeträchtlicher Menge aufgenommen. Es ist ausserordentlich hygroskopisch und hält hartnäckig Wasser zurück, wodurch sein Siedepunkt erniedrigt wird. Dies ist wohl auch der Grund für die mangelhaften Analysenresultate. In Alkalien ist es leicht löslich. Mit Eisenchlorid giebt es eine grüngraue Färbung. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Salicylsäure, welche durch ihren Schmelzpunkt und die Eisenchloridreaction erkannt wurde. Der Siedepunkt des Körpers liegt sehr nahe einem bereits

bekanntes *o*-Aethylphenol, welches bei 206—207° (uncorrig.) sieden soll¹⁾. Nach seinem ganzen Verhalten ist dieses Oel demnach als ein *o*-Aethylphenol aufzufassen, welches bei der Reduction des Cumarons im Sinne folgender Gleichung sich bildet:



347. Martin Freund und Walter Josephy: Ueber die Alkaloïde, welche in der Wurzel von *Corydalis cava* (Schwgg.) enthalten sind.

[Vorläufige Mittheilung aus der chem. Abthlg. des pharmakol. Inst. zu Berlin.]
(Vorgetragen von Herrn Freund.)

Die knolligen Rhizome der *Corydalis cava*, welche früher in der Thierheilkunde Verwendung fanden, sind zum ersten Male von Wackenroder²⁾ im Jahre 1826 untersucht worden. Derselbe constatirte in der Droge das Vorhandensein eines Alkaloïdes, welchem er den Namen »Corydalin« ertheilte. Später haben sich Peschier Winkler, Döbereiner, Ruickholdt, Müller, Leube³⁾ und Wicke⁴⁾ mit dem Studium jener Droge befasst.

Die Angaben, welche von diesen Forschern über das darin enthaltene Alkaloïd gemacht werden, weichen ausserordentlich von einander ab. Nach Wicke's Untersuchung ist es eine gut krystallisirende, tertiäre Base, welche bei 130° schmilzt und die Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_4$ besitzt.

In letzter Zeit ist die Droge von Adermann⁵⁾ untersucht worden. Derselbe giebt an, dass vier Alkaloïde in derselben enthalten seien, von denen er zwei näher untersucht hat. Die eine Base soll mit dem Hydroberberin entweder identisch oder nahe verwandt sein; sie besitzt die Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{NO}_4$ und den Schmelzpunkt 138°. Das

1) Ann. Chem. Pharm. 102, 166. Diese Berichte XVII, 670.

2) Handbuch der organ. Chemie von Gmelin-Kraut, Bd. IV, 2, pag. 1993.

3) Ebendasselbst.

4) Ann. Chem. Pharm. 137, 274.

5) Beiträge zur Kenntniss der in der *Corydalis cava* enthaltenen Alkaloïde. Inaug.-Diss., Dorpat, 1890