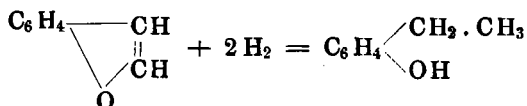


bekanntes *o*-Aethylphenol, welches bei 206—207° (uncorrig.) sieden soll¹⁾. Nach seinem ganzen Verhalten ist dieses Oel demnach als ein *o*-Aethylphenol aufzufassen, welches bei der Reduction des Cumarons im Sinne folgender Gleichung sich bildet:



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

andre Alkaloid, welches Adermann als Corydalin anspricht, schmilzt bei 160° und besitzt nach seinen Angaben die Zusammensetzung $C_{22}H_{23}NO_4$.

Wir haben nicht die Droge direct verarbeitet, sondern vorläufig ein Präparat benützt, welches in der Fabrik von Trommsdorff in Erfurt hergestellt worden war. Für die Mittheilung über das Verfahren, mit Hülfe dessen die Verarbeitung der Droge erfolgte, sind wir Herrn Dr. Ehrenberg in Erfurt zu besonderem Danke verpflichtet.

Die zerkleinerten Wurzelknollen wurden mit Spiritus erschöpft, der Alkohol abdestillirt und die zurückbleibende wässrige Lösung, welche schwach sauer reagirte, vom Harz abfiltrirt. Das Filtrat wurde alsdann mit Ammoniak versetzt und die abgeschiedenen Basen mit Aether ausgeschüttelt. Nachdem der grösste Theil des Aethers abdestillirt war, krystallisirte bei einigem Stehen eine Fraction vom ungefähren Schmelzpunkt 160° , welche beseitigt wurde. Die concentrirten, ätherischen Mutterlaugen ergaben nach Zusatz von Alkohol eine ziemlich bedeutende Menge von Krystallen, welche durch Lösen in Spiritus gereinigt wurden.

Das so gewonnene Präparat, welches bei $126-130^{\circ}$ schmolz, wurde uns von der Fabrik als Corydalin geliefert.

Wir haben bei der Untersuchung gefunden, dass jenes Product keine einheitliche Verbindung ist, sondern aus einem Gemisch von wenigstens drei Basen besteht.

Corydalin, $C_{22}H_{27}NO_4$.

Zunächst haben wir aus dem Trommsdorff'schen Präparat eine bei $133-134^{\circ}$ schmelzende Base isolirt, deren Analyse Zahlen ergab, welche mit keiner der bisher für das Corydalin aufgestellten Formeln in Einklang zu bringen waren.

Wir waren schon einige Zeit mit dem Studium dieses Alkaloids beschäftigt, als eine Abhandlung von Dobbie und Lauder¹⁾ erschien, in welcher dieselbe Verbindung beschrieben wurde. Die beiden Forscher haben ein aus der Schuchardt'schen Fabrik bezogenes Corydalin untersucht. Dasselbe schmolz nach mehrfachem Umkrystallisiren bei 134.5° , besitzt nach ihren Analysen die Zusammensetzung $C_{22}H_{28}NO_4$ und ist identisch mit dem hydraberberinartigen (?). Körper (Schmp. 138°), welchen Adermann isolirt hat.

Das Alkaloid ist von der Substanz, welche Wicke in Händen hatte, nicht nur in der Zusammensetzung, sondern deutlich auch dadurch unterschieden, dass es in überschüssigem, freiem Alkali unlöslich ist, während Wicke's Corydalin sich darin auflösen soll. Da aber Dobbie und Lauder der Base vom Schmelzpunkt 134.5° den

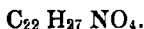
¹⁾ Journ. Chem. Soc. 1892, 244; Chem. Ztg., XVI, 869.

Namen Corydalin belassen haben, so möchten wir denselben nicht umändern.

Die Angaben der beiden Chemiker über die Eigenschaften der Base und ihrer Salze können wir bestätigen. Was die Zusammensetzung des Alkaloides betrifft, so möchten wir die von jenen aufgestellte Formel



welche sich mit dem Gesetz der paaren Atomzahlen nicht in Uebereinstimmung befindet¹⁾, umändern in



Von den zahlreichen Analysen, welche wir von der freien Base, dem prachtvoll krystallisirenden Chlorhydrat und Jodhydrat ausgeführt haben, sei vorläufig nur die folgende mitgetheilt:

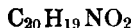
0.2339 g dieser Substanz gaben 0.6157 g Kohlensäure und 0.1576 g Wasser.

	Ber. f. $\text{C}_{22} \text{H}_{27} \text{NO}_4$	Gefunden
C	71.54	71.79 pCt.
H	7.32	7.49 »

Bulbocapnin, $\text{C}_{34} \text{H}_{36} \text{N}_2 \text{O}_7$.

Ausser der bei 134° schmelzenden Verbindung enthält das Trommsdorff'sche Präparat eine durch Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnete Base, welche bei $198/199^\circ$ glatt schmilzt. Dieselbe ist zum Unterschied von der vorigen in überschüssigem Alkali löslich, wodurch sich die Trennung beider leicht bewerkstelligen lässt.

Reichwald²⁾, welcher vor einigen Jahren im Dragendorff'schen Laboratorium die Wurzel von *Corydalis cava* verarbeitet hat, um das darin enthaltene Alkaloid mit dem Fumarin (aus *Fumaria officinalis*) zu vergleichen, giebt an, dass das von ihm gewonnene Corydalin, für welches er die Formel



aufstellte, gegen 190° zusammensintere und bei 197° schmelze.

Wir sind überzeugt, dass Reichwald das zweite von uns isolirte Alkaloid, aber in noch nicht reinem Zustande, in Händen hatte. Da der Name Corydalin für die bei 134° schmelzende Verbindung beansprucht worden ist, möchten wir für die bei $198/199^\circ$ schmelzende Base die Bezeichnung »Bulbocapnin« vorschlagen, welche von *Bulbocapnus cavus* (Bernh.), einem Synonym für *Corydalis cava*, hergeleitet ist.

¹⁾ Neuerdings gebrauchen D. und L. die Formel $\text{C}_{22} \text{H}_{29} \text{NO}_4$, siehe Chem.-Ztg. XVI, 869.

²⁾ Pharm. Ztg. 406, 1889.

Die zahlreichen Analysen, von denen wir vorläufig nur die folgenden beiden publiciren möchten, führten uns zur Aufstellung der Formel

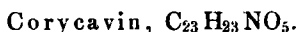


0.2096 g Substanz gaben 0.5362 g Kohlenstoff 0.1166 g Wasserstoff.

0.2017 g Substanz gaben 8.6 ccm Stickstoff bei 14° und 758.5 mm Druck.

Ber. für $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_7$		Gefunden	
		I	II
C	69.86	69.75	—
H	6.16	6.15	—
N	4.78	—	5.0

Obleich das aus absolutem Alkohol umkrystallisirte Bulbocapnin bei 120° kein Wasser abgiebt, so leiten sich doch das Jodmethylat (Schmp. 250°) und die zahlreichen, gut krystallisirenden Salze von einer um zwei Moleküle Wasser ärmeren Base her. Analysirt wurden bisher das Chlorhydrat, Platindoppelsalz, Brom- und Jodhydrat, das Sulfat und Nitrat. Das Bulbocapnin vereinigt sich mit 2 Aequivalenten der Säuren und ist bitertiär.



Neben Corydalin und Bulbocapnin, welche die Hauptbestandtheile des Trommsdorff'schen Präparates vom Schmp. 126/130°¹⁾ bilden, findet sich in diesem in sehr kleiner Menge eine dritte Base. Etwas mehr ist in der bei 156—160° schmelzenden Fraction vorhanden, welche bei Verarbeitung der Droge aus der ätherischen Lösung sich zuerst absondert. Dieselbe besteht zum größten Teil aus Bulbocapnin, während sich Corydalin und das dritte Alkaloid in untergeordneter Menge darin vorfinden.

Wir möchten für dasselbe den Namen »Corycavin« vorschlagen, welcher aus Corydalis cava durch Zusammenziehung gebildet worden ist.

Das Corycavin ist wie das Corydalin in Alkali unlöslich; da es von absolutem Alkohol schwerer wie das letztere aufgenommen wird, so wurden beide bisher durch Krystallisation aus diesem Lösungsmittel getrennt. Das Corycavin krystallisirt in prachtvollen rhombischen Tafeln vom Schmp. 214/215°. Die Analysen der freien Base führten zur Formel $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{NO}_5$.

0.1766 g Subst. gaben 0.4558 g CO_2 0.0955 g H_2O .

0.2300 g Subst. gaben 7.7 Cc N bei 21° und 760 mm B.

¹⁾ Wir schätzen die Menge des ersten auf 60—70, die des letzten auf 20—30 Procent.

	Berechnet für $C_{23}H_{23}NO_5$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	70.23	70.38	—	›
H	5.85	6.0	—	›
N	3.56	—	3.75	›

Von den Salzen wurde bisher das Chlorhydrat, $C_{23}H_{23}NO_5 \cdot HCl + H_2O$, Jodhydrat, $C_{23}H_{23}NO_5 \cdot HJ + H_2O$, und Platindoppelsalz, $(C_{23}H_{23}NO_5 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, analysirt.

In allen diesen Salzen ist das Wasser so fest gebunden, dass es beim Trocknen bei $120-130^\circ$ nicht entweicht.

Das Jodmethylat schmilzt bei 218° .

Wir haben ferner zwei Präparate untersucht, welche als »Corydalin« aus den Fabriken von E. Merck, Darmstadt resp. Th. Schuchardt, Görlitz bezogen waren. Das erste bestand aus Corydalin (134°) und Bulbocapnin (199°), während Corycavin bei der kleinen, in Arbeit genommenen Menge nicht nachgewiesen werden konnte. Das Schuchardtsche Präparat enthält hauptsächlich Corydalin (134°); ausser diesem isolirten wie eine kleine Menge einer in Alkali löslichen Base, die bei $205-207^\circ$ schmolz und weder mit Bulbocapnin noch mit Corycavin identisch ist.

Endlich scheint in den Mutterlaugen, aus denen das Corydalin krystallisirt ist, noch eine niedriger schmelzende Base vorhanden zu sein, deren Isolirung wir bisher nicht vorgenommen haben.

Die Substanz, welche Wicke in Händen hatte, war jedenfalls keine einheitliche Verbindung, sondern ein Gemisch von zwei oder mehreren dieser Basen.

Dasselbe dürfte von der bei 160° schmelzenden Verbindung gelten, welche Adermann¹⁾ als Corydalin bezeichnet.

Die gewonnenen Verbindungen sollen mit Ausnahme des Corydalins (134°), dessen nähere Untersuchung Dobbie und Lauder in Angriff genommen haben, weiter studirt werden.

¹⁾ vergl. auch: Birsmann, Studien über die Alkaloide der *Corydalis nobilis* (Pers.). Inaug.-Diss., Dorpat, 1892.