

**388. Ernst Späth und Erich Mosettig: Über Corydalis-Alkaloide,
V. Mitteilung¹⁾: Die Konstitution des Corypalmins.**

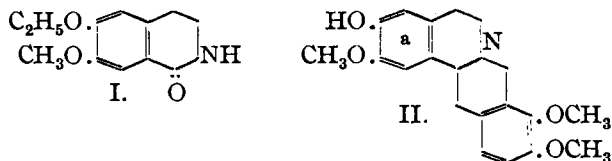
[Aus d. I. u. II. Chem. Laborat d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 27. Juli 1925.)

Die Knollen von *Corydalis cava* enthalten ähnlich wie das Opium eine besonders große Anzahl von Alkaloiden, welche von Freund, Dobbie und namentlich von Gadamer aufgefunden und bearbeitet worden sind. Gelegentlich unserer Untersuchungen über das Corydalin haben wir zwei neue Alkaloide aus diesem Pflanzenmaterial isoliert. Die eine dieser Verbindungen erwies sich als die Rechtsform des Tetrahydro-palmatins, das bekanntlich als inaktives quaternäres Produkt in der Colombowurzel vorkommt. Die andere Base, die wir Corypalmin benannten, war ein rechts-Tetrahydro-palmatin, in welchem eine der vier Methoxygruppen als phenolischer Hydroxylrest vorhanden war. Die Stellung der Hydroxylgruppe konnte damals wegen der geringen Menge, die uns zur Verfügung stand, nicht ermittelt werden.

Bei der neuerlichen Aufarbeitung von *Corydalis*-Knollen, die wir in der bereits früher beschriebenen Weise vornahmen, gelang es abermals, eine kleine Menge Corypalmin darzustellen. Wir waren nun in der Lage, die seinerzeit offen gelassene Lücke auszufüllen und aus dem durch Oxydation der Base erhaltenen Abbauprodukt einen Schluß auf die Stellung der freien phenolischen Hydroxylgruppe zu ziehen. Diese Untersuchung war dadurch ermöglicht, daß vor kurzem Späth und Dobrowsky am Corybulbin einen ähnlichen Abbau durchgeführt und die hierbei möglichen Corydaldine durch Synthese erhalten hatten.

Zur Aufklärung der Konstitution des Corypalmins haben wir ca. 0.1 g dieser Base mit Diazo-äthan in statu nascendi an der phenolischen Hydroxylgruppe äthylirt und das so erhaltene Äthyläther-corypalmin in schwach alkalischer Suspension mit Kaliumpermanganat in der Kälte oxydiert. Das Reaktionsprodukt wurde erschöpfend mit Chloroform extrahiert und durch einen sorgfältig durchgeführten Trennungsvorgang eine bei 171–173° schmelzende Verbindung erhalten, die sich mit dem von uns synthetisch erhaltenen 7-Methoxy-6-äthoxy-1-keto-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (I) identisch erwies. Der Misch-Schmelzpunkt der



synthetischen und der durch Abbau erhaltenen Verbindung gab keine Depression, und auch der mikroskopische Befund zeigte die Gleichheit dieser beiden Stoffe. Da wir bereits früher festgestellt hatten, daß das Corypalmin bei der Methylierung Tetrahydro-palmatin liefert, und die Konstitution

¹⁾ I.: E. Späth und N. Lang, B. 54, 3074 [1921]; II.: E. Späth und E. Mosettig, A. 433, 138 [1923]; III.: E. Späth, E. Mosettig und O. Tröthandl, B. 56, 875 [1923]; IV.: Späth und Dobrowsky, B. 58, 1274 [1925].

dieser Base durch die Arbeiten von K. Feist²⁾ und ferner E. Späth und Lang³⁾ eindeutig bestimmt worden ist, kann man mit Sicherheit annehmen, daß dem Corypalmin die Konstitution II zukommt. Dieselbe Formel haben Späth und Duschinsky⁴⁾ letzthin für das Tetrahydro-jatrorrhizin ermittelt. Aus diesem Grunde ergibt sich, daß das Corypalmin die Rechtsform des Tetrahydro-jatrorrhizins vorstellt.

Es ist bemerkenswert, daß unter den natürlichen Phenolbasen, die sich von tetrahydro-berberin-artigen Verbindungen ableiten, bisher nur solche aufgefunden worden sind, welche die phenolische Hydroxylgruppe im Benzolkern a besitzen. Unter diesen Verbindungen überwiegen, wie die Konstitutionen von Corybulbin, Tetrahydro-jatrorrhizin und Corypalmin zeigen, die Basen, deren phenolische Hydroxylgruppe an der Stelle 6 des oberen Isochinolin-Kernes sich befindet.

Beschreibung der Versuche.

Aus etwa 5 kg trocknen Knollen von *Corydalis cava*, die in der Nähe von Wien im Frühling 1923 gesammelt worden waren, wurden in der früher beschriebenen Weise 0.2 g reines Corypalmin vom Schmp. 235—236° (im Vakuum) erhalten. Der Misch-Schmelzpunkt dieser Verbindung mit einem seinerzeit dargestellten Präparat gab keine Depression, was uns bewies, daß wir Corypalmin neuerlich gewonnen hatten.

Zunächst wurde die Base an der phenolischen Hydroxylgruppe äthylirt. Hierzu wurden 0.093 g Corypalmin in ein Gemisch von 1 ccm Nitroso-äthylurethan und 8 ccm Äthylalkohol eingetragen und dann im Laufe von 2 Stdn. unter Eiskühlung eine Lösung von 0.32 g Natrium in 10 ccm absol. Äthylalkohol hinzugefügt. Das Gemisch wurde 12 Stdn. sich selbst überlassen und hierauf durch Stehen im Vakuum über Schwefelsäure vom Alkohol befreit. Der mit verd. Lauge behandelte Rückstand wurde mit Äther ausgezogen und hierbei 0.055 g des amorphen Äthyläther-corypalmins erhalten. Aus der alkalischen Mutterlauge wurde durch Ansäuern, Versetzen mit Soda und Ausschütteln mit Äther 0.04 g unverändertes Corypalmin zurückgewonnen. Dasselbe wurde in der gleichen Weise neuerlich mit Nitroso-äthylurethan behandelt und hierdurch noch 0.024 g des Äthyläther-corypalmins erhalten. Insgesamt lagen also von dieser Verbindung 0.079 g vor. Eine Reinigung und Analyse der äthylirten Base konnte nicht angestrebt werden und war übrigens zur Lösung der Konstitution im vorliegenden Fall von keiner Bedeutung.

Die erhaltenen 0.079 g Äthyläther-corypalmin wurden in wenig verd. Schwefelsäure gelöst und dann mittels Wasser auf 100 ccm verdünnt. Hierauf wurde mit Soda bis zur bleibenden Trübung versetzt und sogleich Kaliumpermanganat-Lösung hinzugefügt. Dieselbe war aus 0.1352 g KMnO_4 und 50 ccm Wasser bereitet worden und wurde portionenweise eingetragen. Das nach einigen Stunden völlig entfärbte Reaktionsprodukt wurde im Extraktionsapparat 4 Tage mit Chloroform erschöpfend ausgezogen. Beim Abdampfen der Chloroform-Lösung hinterblieb eine amorphe Masse, die mehrmals mit heißem Wasser ausgezogen wurde. Die abgekühlten und klar filtrierten Lösungen wurden nun im Vakuum über H_2SO_4 zur Trockne gebracht.

²⁾ Ar. 256, 5 [1918].

³⁾ B. 54, 3064 [1921].

⁴⁾ B. 58 [1925], erscheint im nächsten Heft.

Die durch Auskochen des Rückstandes mit Äther erhaltenen Lösungen wurden eingeeignet, wobei eine Ausscheidung von Krystallen eintrat, die bei 158–161° schmolzen. Diese wurden im evakuierten Röhrchen bei 220° langsam destilliert, wobei das ölig übergehende Produkt allmählich zu weißen glänzenden Krystallen erstarrte. Der Schmelzpunkt der so erhaltenen Substanz lag bei 171–173°. Das Gemisch dieser Verbindung mit dem bei 175° schmelzenden 7-Methoxy-6-äthoxy-1-keto-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin schmolz bei 173–175°. Mit Rücksicht auf den Aufbau des Corypalmins waren nur noch Corydaldin, das ist 6.7-Dimethoxy-1-keto-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin und 6-Methoxy-7-äthoxy-1-keto-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin zu erwarten. Da wir aber früher zeigen konnten, daß die genannten drei corydaldin-artigen Verbindungen nach der gegenseitigen Vermischung starke Depressionen der Schmelzpunkte erleiden, bewies der obige Misch-Schmelzpunkt klar, daß das aus dem Corypalmin erhaltene Abbauprodukt mit dem 7-Methoxy-6-äthoxy-1-keto-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin identisch war. Dieser Befund wurde durch die mikroskopische Beurteilung, die wir Hrn. Prof. Leitmeier verdanken, bestätigt:

„Auf Grund der mikroskopischen Untersuchung sind beide Stoffe zweifellos identisch. Sie haben die gleiche Lichtbrechung, die gleiche Doppelbrechung und zeigen die gleichen Interferenzfarben. Die Krystalle (durch Sublimation dargestellt) sind dicksäulig, sehr schlecht ausgebildet und von faserigen Aggregaten begleitet. Bringt man beide Substanzen auf den gleichen Objektträger, so ist es unmöglich, dieselben voneinander zu unterscheiden.“

389. Hans Pringsheim, Werner Knoll und Erich Kasten: Über die Konstitution des Lichenins und der Cellulose.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 31. August 1925.)

Durch Erhitzen von Lichenin in Glycerin auf 240° erhielten wir den Elementarkörper dieses Polysaccharids, den wir „Lichosan“ nennen. Wir werden im Folgenden zeigen, daß die Zerschlagung des Kolloids Lichenin in seine Strukturmolekeln unter dem Einflusse der Reaktion eine Veränderung des Verteilungszustandes durch zeitweise Aufhebung der Nebervalenzwirkungen ist, die ohne Veränderung der Struktur des Elementarkörpers vor sich geht.

Das Lichosan, das zu 30% aus dem Lichenin erhalten werden konnte, stellt ein amorphes, weißes Pulver dar, das eine beträchtliche Löslichkeit in kaltem Wasser zeigt. Es handelt sich dabei um eine echte Lösung, da sich das Molekulargewicht des Anhydro-zuckers auf kryoskopischem Wege unschwer und mit Genauigkeit ermitteln läßt; die Bestimmungen ergaben auf ein Glucose-anhydrid stimmende Werte. Da wir bei der Desassoziation zur niedrigst möglichen Strukturmolekel gelangten, so kann die Richtigkeit der Molekulargewichts-Bestimmung nicht angezweifelt werden. Wir stützten dieses Ergebnis durch die Kryoskopie des Acetates in Phenol, welches uns in verdünnter Lösung auf Glucose-anhydrid-acetat stimmende Werte lieferte; bei konzentrierteren Lösungen findet, wie bei Acetaten der Anhydro-zucker häufig beobachtet¹⁾, Assoziation, jedoch nicht bis zum doppelten Molekulargewicht, statt.

¹⁾ K. Heß, B. 54, 2867, 2874 [1921].