

0.1265 g Sbst.: 0.2593 g CO<sub>2</sub>, 0.1178 g H<sub>2</sub>O. — 0.1474 g Sbst.: 9.5 ccm N (21°, 751 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>ONCl (193.5). Ber. C 55.9, H 10.4, N 7.2. Gef. C 55.9, H 10.4, N 7.5.

3. *N*-Cyclohexyl-arabinamin: 15 g Arabinose und 10 g Cyclohexylamin wurden mit einer kolloiden Platin-Lösung, enthaltend 1.1 g Platin und 3 g Gummi arabicum, der Hydrierung bei Zimmer-Temperatur und 3 Atm. Überdruck unterworfen. Es wurde die für 1 Mol. berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Nach dem Ausflocken des Platins durch Erhitzen mit Salzsäure (40 ccm konz. Säure) wurde aus dem Filtrat durch Zusatz von viel Pottasche der Amino-alkohol, das *N*-Cyclohexyl-arabinamin, ausgesalzen. Nach einigem Stehen im Eisschrank wurde er zusammen mit anorganischen Salzen abgesaugt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol war sein Schmp. konstant bei 135–137°.

0.1172 g Sbst.: 0.2418 g CO<sub>2</sub>, 0.1076 g H<sub>2</sub>O. — 0.1458 g Sbst.: 7.3 ccm N (21° 753 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>O<sub>4</sub>N (233). Ber. C 56.6, H 9.9, N 6.0. Gef. C 56.2, H 10.2, N 5.8.

Das Hydrochlorid krystallisiert aus Alkohol in derben Nadeln vom Schmp. 167°.

0.1273 g Sbst.: 0.2270 g CO<sub>2</sub>, 0.1040 g H<sub>2</sub>O. — 0.1381 g Sbst.: 6.5 ccm N (22°, 750 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>NCl (269.5). Ber. C 48.8, H 8.9, N 5.2. Gef. C 48.7, H 9.1, N 5.4.

4. *N*-Cyclohexyl-mannamin: 18 g Mannose und 10 g Cyclohexylamin wurden mit einer kolloiden Platin-Lösung, enthaltend 1 g Platin und 2 g Gummi arabicum, der Hydrierung bei Zimmer-Temperatur und 3 Atm. Überdruck unterworfen. Es wurde nahezu die für 1 Mol. berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Nach Ausflocken und Abfiltrieren wurde im Filtrat der Amino-alkohol, das *N*-Cyclohexyl-mannamin, mit Pottasche ausgesalzen und aus seiner alkoholischen Lösung mit salzsaurem Alkohol als Hydrochlorid vom Schmp. 165–167° gefällt.

0.1481 g Sbst.: 0.2620 g CO<sub>2</sub>, 0.1215 g H<sub>2</sub>O. — 0.1470 g Sbst.: 6.0 ccm N (22°, 762 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub>NCl (300). Ber. C 48.0, H 8.7, N 4.7. Gef. C 48.3, H 9.1, N 4.7.

## 261. Ernst Späth und Otto Hromatka: Über Alkaloide von *Corydalis cava*, XIII.: Die Synthese des *d*-Corytuberin-dimethyläthers.

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

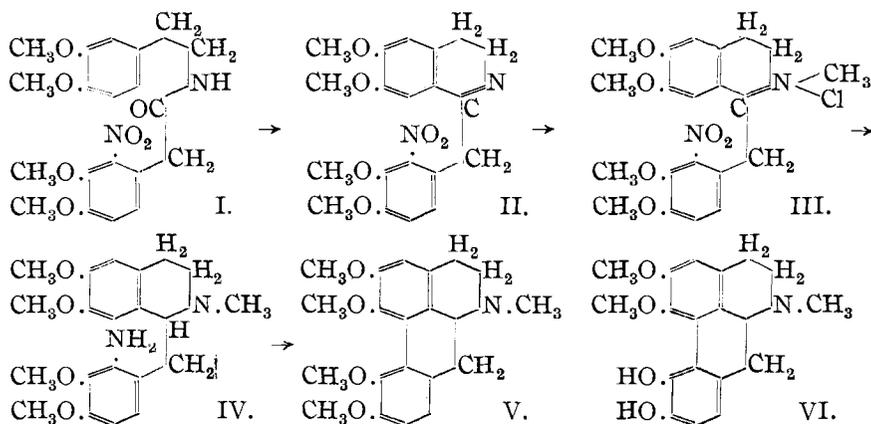
(Eingegangen am 2. Juli 1928.)

Den Corytuberin-dimethyläther erhielt Gadamer<sup>1)</sup> durch Methylierung des Corytuberins (VI), das ein in den Knollen von *Corydalis cava* vorkommendes Alkaloid vorstellt. Auch der aus der gleichen Pflanze isolierte Monomethyläther des Corytuberins, das Corydin, geht beim Methylieren in den gleichen Corytuberin-dimethyläther über. Gadamer stellte Untersuchungen über die Konstitution dieser Alkaloide an<sup>2)</sup> und kam teils auf experimentellem Wege, teils durch Heranziehung von Spekulationen zu einer Konstitution des Corytuberin-dimethyläthers, die durch

<sup>1)</sup> Arch. Pharmaz. **249**, 661 [1911].

<sup>2)</sup> Arch. Pharmaz. **249**, 503 u. 641 [1911].

die Formel (V) ausgedrückt ist. Wir waren nun bemüht, das Ergebnis Gadamers durch die Synthese zu prüfen. Will man ferner den künstlichen Aufbau von Corytuberin und Corydin durchführen, so scheint es ebenfalls wohl am zweckmäßigsten, zunächst die Synthese des Corytuberindimethyläthers anzustreben. Dazu wendeten wir die gleiche Methode an, mit der wir bei der Synthese des Bulbocapnin-methyläthers<sup>3)</sup> zum Ziele gekommen waren, nämlich die Kombination des Isochinolin-Ringschlusses nach Bischler und Napieralski<sup>4)</sup> mit der Pschorrschen Phenanthren-Synthese<sup>5)</sup>. Die von uns durchgeführte Totalsynthese führte demnach über folgende wesentliche Zwischenstufen (I bis V):



Zur Darstellung des [2-Nitro-homoveratroyl]-homoveratrylamins (I) gingen wir von 2-Nitro-homoveratrumsäure aus, die wir uns nach den Angaben von Pschorr und Sumuleanu<sup>6)</sup>, sowie Pictet und Kay<sup>7)</sup> bereitet hatten. Durch Behandeln dieser Verbindung mit Thionylchlorid erhielten wir ein krystallisiertes Säurechlorid. Diese Verbindung ließen wir in benzolischer Lösung auf Homoveratrylamin einwirken. Die Bildung des Dihydro-isochinolin-Ringes gelang uns durch 1-stdg. Erhitzen einer Lösung des Säure-amids in Toluol mit Phosphorpentoxyd. Das Dihydro-isochinolin-Derivat entstand dabei in sehr guter Ausbeute (72%), ein deutlicher Beweis dafür, daß die Nitrogruppe zumeist keineswegs den Ringschluß verhindert, wie dies andere Autoren annahmen. Von weit größerem Einfluß auf den guten Verlauf der Reaktion scheint die Gegenwart von Methoxylgruppen im Benzolkern des Isochinolin-Komplexes zu sein.

Beim Erhitzen der vorhin beschriebenen Verbindung mit Jodmethyl bildete sich außerordentlich leicht ein Jodmethylat, dessen Schmp. 102 bis 104° die Gegenwart von Krystallwasser vermutlich machte. Eine Bestimmung desselben wies auf die Anwesenheit von 1 $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser auf 1 Mol. Jodmethylat hin. Die entwässerte Verbindung schmolz bei 179—182° unt. Zers.,

<sup>3)</sup> E. Späth und O. Hromatka, B. **61**, 1334 [1928]. — In dieser Arbeit ist auf S. 1335 durch einen Druckfehler in der Formel VI des Bulbocapnins irrtümlicherweise von der Stelle 1 des Isochinolin-Komplexes nach unten eine Doppelbindung eingezeichnet, während die einfache Bindung naturgemäß zu Recht besteht.

<sup>4)</sup> B. **26**, 1903 [1893].

<sup>5)</sup> B. **29**, 496 [1896].

<sup>6)</sup> B. **32**, 3405 [1899].

<sup>7)</sup> Journ. chem. Soc. London **108**, 950 [1913].

im Vakuum-Röhrchen etwas tiefer, bei 176–178°. Durch Digerieren mit frisch gefälltem Silberchlorid führten wir das Jodmethylat in das Chlor-methylat (III) über.

Beim Behandeln des Chlormethylates mit Zinn und Salzsäure erfolgte Reduktion der Nitro- zur Aminogruppe und Überführung des Dihydro-isochinolin-Ringes in ein Tetrahydro-isochinolin. Die entstandene Verbindung (IV), ein bräunliches Öl, reinigten wir nicht weiter, sondern verwendeten das Rohprodukt zur Diazotierung. Wir bestimmten jedoch die verbrauchte Nitrit-Menge und hatten dadurch einen gewissen Anhaltspunkt für die Reinheit der Aminbase. Das Diazoniumsalz zersetzten wir dann mit Kupferpulver und mußten dadurch zum *d*, *l*-Corytuberin-dimethyläther gelangen. Nebenbei bildeten sich Verbindungen vom Dilaudanosin-Typ und Phenol-Basen. Zur Reinigung wählten wir im wesentlichen die fraktionierte Destillation im Hochvakuum und dann die Bildung des *l*-Bitartrates. Durch öfteres Umlösen dieser Verbindung konnten wir eine Spaltung in die optischen Antipoden erzielen. *d*-Corytuberin-dimethyläther ist bis jetzt nicht in krytallisiertem Zustand bekannt, und wir nahmen deshalb zur Identifizierung unseres synthetischen Produktes den Vergleich einiger Derivate vor.

Das schwer lösliche *l*-Bitartrat schmolz in reinem Zustand bei 213–215° unt. Zers. Da sich bei der Reindarstellung dieser Verbindung gezeigt hatte, daß ihr Schmelzpunkt gegen Verunreinigungen recht empfindlich ist, bestimmten wir den Misch-Schmelzpunkt mit dem *l*-Bitartrat der aus natürlichem Corydin durch Methylierung erhaltenen Base, trotzdem der Schmelzvorgang unter Zersetzung erfolgte. Dieser zeigte keine Depression, was deutlich für Identität spricht. Ferner untersuchten wir die optische Drehung der Verbindung und fanden einen mit Gadamers Angaben für das natürliche Produkt übereinstimmenden Wert. Einen weiteren Beweis für die Identität lieferte uns eine optisch-mikroskopische Untersuchung. Außerdem zogen wir das Jodmethylat zum Vergleich heran, das ebenfalls mit dem aus Corydin hergestellten Präparat in Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt übereinstimmte.

Durch diese Ergebnisse ist die Identität des synthetischen Corytuberin-dimethyläthers mit dem natürlichen unzweifelhaft sichergestellt und damit die von Gadamer aufgestellte Konstitutionsformel dieser Verbindung bewiesen.

### Beschreibung der Versuche.

#### [2-Nitro-homoveratroyl]-homoveratrylamin.

Als Ausgangsprodukt diente uns einerseits 2-Nitro-homoveratrumsäure (Schmp. 146°), die wir uns nach den Angaben von Pschorr und Sumuleanu, sowie Pictet und Kay bereiteten. Das zweite Ausgangsprodukt war Homoveratrylamin, das nach dem Verfahren von K. W. Rosenmund<sup>8)</sup> hergestellt wurde. Zu seiner Charakterisierung gewannen wir das Pikrat, das im Vakuum-Röhrchen bei 163–164° unt. Zers. schmolz.

13,5 g 2-Nitro-homoveratrumsäure wurden mit 60 g Thionylchlorid 2 Stdn. auf 60° erhitzt, das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum

<sup>8)</sup> K. W. Rosenmund, B. 43, 3412; C. Mannich und W. Jakobsohn, B. 43, 189 [1910].

abdestilliert, und die letzten Reste im Vakuum-Exsiccator über Ätzkali entfernt. Das auf diese Weise erhaltene Säurechlorid (Schmp. 56°) wurde in 80 ccm Benzol gelöst und in kleinen Portionen zu einer Lösung von 10 g Homoveratrylamin in 80 ccm Benzol zufließen gelassen. Die Reaktion verlief unter mässiger Wärme-Entwicklung, weshalb der Kolben mit Leitungswasser gekühlt wurde. Zur Zerlegung des ausgeschiedenen Chlorhydrates wurde eine Lösung von 2.5 g Natriumhydroxyd in 15 ccm Wasser zugesetzt. Nach 3-stdg. Stehen wurde die Benzol-Lösung im Scheidetrichter abgetrennt und nacheinander mit verd. Natronlauge und Salzsäure ausgeschüttelt, um auf diese Weise unveränderte Ausgangsstoffe zu entfernen. Das Benzol wurde dann im Vakuum abdestilliert. Es blieb ein bräunliches Öl zurück, das in Methylalkohol gelöst wurde. Durch Wasser-Zusatz zu der erkalteten Lösung konnte das Säure-amid zum Krystallisieren gebracht werden. Die Ausbeute betrug 20.5 g, also 92% der theoretischen. Eine völlige Reinigung des Säure-amids wurde durch mehrmaliges Umlösen aus Methylalkohol erzielt. Die weißen Krystalle sinterten im Vakuum-Röhrchen bei 69° und schmolzen bei 72°. Eine kleine Trübung der Schmelze blieb jedoch auch bei weiterem Erhitzen bestehen. Die Verbindung erwies sich als sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol, Toluol und Äther, in Petroläther ist sie nahezu unlöslich.

3.028 mg Sbst.: 6.940 mg AgJ (Zeisel-Pregl).

$C_{20}H_{24}O_7N_2$ . Ber.  $OCH_3$  30.7. Gef.  $OCH_3$  30.3.

#### Ringschluß zum Dihydro-isochinolin-Derivat.

19.0 g des vorhin beschriebenen Säure-amids wurden in Portionen von 1.5–3 g in der 60-fachen Menge Toluol gelöst, die Lösung zu gelindem Sieden erhitzt und mit der ungefähr 5-fachen Menge Phosphorpentoxyd versetzt. Im Laufe einer Stunde wurde noch weiteres Pentoxyd in kleinen Portionen zugegeben, so daß immer eine gewisse Menge in feiner Verteilung vorlag. Das Phosphorpentoxyd backte unter Wasser-Aufnahme sofort zusammen; Verharzung trat nicht ein. Nach dem Erkalten wurde der Überschuß von Pentoxyd mit Wasser zersetzt. Es erfolgte völlige Lösung. Nach Vereinigung der einzelnen Portionen wurden 20 ccm konz. Salzsäure zugesetzt, dann von der Toluol-Lösung getrennt und die saure Lösung mehrfach mit Äther ausgeschüttelt. Dann wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und die gebildete Base mit Chloroform extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels blieb eine bräunliche, krystallinische Masse zurück (14.8 g), die zur weiteren Reinigung aus Methylalkohol umgelöst wurde. Dadurch wurden derbe, farblose Krystalle in einer Menge von 9.5 g erhalten. Weitere 3.5 g der Base konnten aus der Mutterlauge durch Versetzen mit Wasser erhalten werden. Demnach betrug die Ausbeute 72% der theoretischen. Bei einem Vorversuch mit 0.7 g Säure-amid, gelöst in 70 ccm Toluol, wurden sogar 93% der Base erhalten.

Die reine Substanz schmolz im Vakuum-Röhrchen bei 165–166°. Sie ist in Chloroform leicht, in Äther hingegen schwer löslich. 1 Tl. der Verbindung löst sich in ungefähr 25 Tln. heißem Methylalkohol. Leichte Löslichkeit in stark verdünnter Salzsäure zeigt ausgeprägte basische Eigenschaften an.

3.394 mg Sbst.: 8.320 mg AgJ (Zeisel-Pregl). — 5.141 mg Sbst.: 0.343 ccm N (25°, 749 mm Hg) (Pregl).

$C_{20}H_{22}O_6N_2$ . Ber.  $OCH_3$  32.13, N 7.25. Gef.  $OCH_3$  32.39, N 7.53.

4.8 g des Dihydro-isochinolin-Derivates wurden mit 9 ccm Jodmethyl im Bombenrohr 20 Min. auf 100° erhitzt. Die Base ging anfangs völlig in Lösung, nach einigen Minuten schieden sich jedoch Öltropfen aus, die bald zu Krystallen erstarrten. Hierauf wurde das überschüssige Jodmethyl abdestilliert, das Jodmethylat mit Methylalkohol aus der Bombe gelöst und das Lösungsmittel verdampft. Beim Umlösen aus heißem Wasser blieben kleine Harzmengen zurück. Ausbeute 95%.

Das Jodmethylat schmolz zwischen 100° und 104° und wurde dann wieder halbfest. Daraus schlossen wir auf die Anwesenheit von Krystallwasser. Die Substanz wurde im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Dabei verlor sie etwas Krystallwasser, nahm aber bei längerem Liegen in der Wage bis zu einem konstanten Werte an Gewicht zu. Diese lufttrockene Substanz erhitzen wir nun 5 Stdn. im Vakuum über Phosphor-pentoxyd auf 100°. Der Gewichtsverlust bei dieser Behandlung ließ auf die Anwesenheit von 1½ Mol. Krystallwasser schließen.

4.686 mg Sbst.: 0.231 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>J + 1½H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 4.87. Gef. H<sub>2</sub>O 4.93.

4.455 mg getrocknete Sbst.: 7.930 mg AgJ (Zeisel-Pregl).

C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>J. Ber. OCH<sub>3</sub> 23.50. Gef. OCH<sub>3</sub> 23.52.

Die Lösung von 16.0 g des Jodmethylates in heißem Wasser wurde mit frisch gefälltem Silberchlorid (aus 25 g AgNO<sub>3</sub>) 4 Stdn. am siedenden Wasserbade digeriert. Nach der Filtration von den Silberhalogeniden wurde das Wasser im Vakuum abdestilliert. Es blieb das Chlormethylat in farblosen Krystallen zurück. Zur Reinigung wurde ein Teil der Verbindung aus Wasser umgelöst; sie schmolz dann bei 100–103° in ihrem Krystallwasser, dessen Bestimmung in gleicher Weise wie beim Jodmethylat ausgeführt wurde. Es dürften 3 Mol. vorhanden sein.

4.511 mg Sbst.: 0.522 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Cl + 3H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 11.01. Gef. H<sub>2</sub>O 11.57.

3.989 mg Sbst.: 8.390 mg AgJ (Zeisel-Pregl).

C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Cl. Ber. OCH<sub>3</sub> 28.4. Gef. OCH<sub>3</sub> 27.8.

#### Reduktion und Kondensation zum Phenanthren-Derivat.

12.8 g des Chlormethylates wurden in 240 ccm Alkohol gelöst und 240 ccm konz. Salzsäure, sowie 30 g Zinnspäne zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde dann unter Rückflußkühlung 8 Stdn. zu gelindem Sieden erhitzt und während dieser Zeit 2-mal weitere 20 g Zinn und 20 ccm Salzsäure zugesetzt. Die letzte Menge wurde nicht mehr völlig verbraucht. Darauf wurde die Hauptmenge von Alkohol und Salzsäure im Vakuum bei einer Badtemperatur von 50° abdestilliert und die konz. Lösung in 2 l Wasser gegossen. Dabei fiel öliges Zinndoppelsalz aus, ging jedoch beim Erhitzen wieder in Lösung. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die heiße Lösung wurde Zinnsulfid ausgefällt, dieses in Salzsäure 1:1 gelöst, verdünnt, die Säure zum Großteil mit Sodälösung abgestumpft und die Fällung des Zinns mit Schwefelwasserstoff wiederholt. So vermieden wir große Verluste, die dadurch hervorgerufen werden, daß das gefällte Zinnsulfid Substanz einschließt. Beide Filtrate vom Zinnsulfid wurden nun im Vakuum auf 400 ccm eingengt (50° Badtemperatur). Dann wurde die Lösung alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des

Lösungsmittels blieb die Aminbase als braunes Öl zurück. Die Ausbeute betrug 7.35 g, also 67% der theoretischen.

7.0 g Aminbase wurden in 80 ccm 2-n. Schwefelsäure gelöst, mit 160 g Eis versetzt und eine frisch gestellte Nitrit-Lösung (1 ccm enthielt 0.0696 g  $\text{NaNO}_2$ ) zufließen gelassen, bis die Lösung Jodkalium-Stärke-Papier bläute (16.9 ccm). Dies entsprach einem Gehalt unserer Base von 91% diazotierbarer Verbindung. Dann wurden 3.5 g Naturkupfer C (Kahlbaum) zugesetzt, was starke Stickstoff-Entwicklung hervorrief. Nach 8 Stdn. wurde vom Kupferpulver filtriert, die Lösung mit 10 g Zinkstaub und 20 ccm konz. Salzsäure versetzt und 1 Stde. am siedenden Wasserbad reduziert. Dann wurde die saure Lösung einmal mit Äther ausgeschüttelt und dadurch eine kleine Menge nicht-basischer Verunreinigungen entfernt. Nach dem Alkalisich-machen mit Natronlauge wurde wieder mit Äther ausgeschüttelt und dadurch 4.09 g Basen erhalten. Diese wurden mit Methylalkohol in ein Röhrchen gebracht und im Hochvakuum destilliert. Von 120–150° bei 0.02 mm Hg wurde ein kleiner Vorlauf übergetrieben; die Hauptmenge ging von 200–240° und 0.06 mm Hg über. Diese Fraktion wurde dann in verd. Salzsäure gelöst, filtriert und nochmals ausgefällt (2.58 g).

Diese gereinigte Base wurde nun mit 1.2 g *l*-Weinsäure versetzt und in ca. 30 ccm heißem absol. Alkohol gelöst. Beim Abkühlen fiel das *l*-Bitartrat in amorpher Form aus, zeigte aber nach längerem Stehen Krystallisations-Ansätze. Es wurde die Alkohol-Lösung abgegossen und der Rückstand mit 96-proz. Alkohol umgelöst. Es schieden sich 0.26 g *l*-Bitartrat in weißen Krystallen aus. Aus den Mutterlaugen konnten noch weitere 0.31 g Krystalle gewonnen werden. Das erste Produkt schmolz gänzlich unscharf von 130–190°. Durch 2-maliges Umlösen aus absol. Alkohol konnte der Schmp. aber auf 213–215° gebracht werden. Mit diesem Produkt wurde auch ein Misch-Schmelzpunkt mit einem aus Corydin bereiteten Vergleichspräparat (siehe unten) vorgenommen. Er lag bei 212–214°. Alle Schmelzpunkte der Bitartrate wurden im offenen Röhrchen bestimmt.

0.0085 g Sbst., gelöst in 0.969 g Wasser, drehten im 1-dm-Rohr + 1.26°. Daraus  $[\alpha]_D^{25} = +147^\circ$ .

2.307 mg Sbst.: 4.163 mg AgJ (Zeisel-Pregl).

$\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ . Ber.  $\text{OCH}_3$  24.56. Gef.  $\text{OCH}_3$  23.90.

Hr. Prof. Leitmeier vom Mineralogischen Institut der Wiener Universität hatte die Güte, sowohl das synthetisch erhaltene *l*-Bitartrat des *d*-Corytuberin-dimethyläthers, als auch das aus Corydin erhaltene Präparat einer optisch-mikroskopischen Untersuchung zu unterziehen. Er teilte uns darüber Folgendes mit:

Die Präparate, sowohl das aus natürlichem Corydin bereitete als auch das synthetische, ergaben beim Auskrystallisieren aus Alkohol nadelförmige Krystalle, die teils in Büscheln, teils in einzelnen Nadeln auftreten, die bei starker Vergrößerung (700-fach) deutlich rechteckige Begrenzung zeigen. Alle untersuchten Nadeln beider Präparate löschen auf den Flächen, auf denen sie aufliegen, gerade aus. Die Doppelbrechung ist gering, die kleinen Krystalle erscheinen bei der starken Vergrößerung einfach-brechend, sie geben unter gekreuzten Nicols bei sehr starker Vergrößerung keine Interferenzfarben. Die Lichtbrechung ist nach allen Richtungen der Nadeln etwas größer als die des Benzols, steht ihr aber ziemlich nahe. Die Präparate beider Substanzen unterscheiden sich optisch absolut nicht, höchstens sind die Nadelchen des synthetischen Präparates ein wenig kleiner. Sonst können sie jederzeit miteinander verwechselt werden, so daß ihre Identität nach dem mikroskopisch-optischen Bild nicht angezweifelt werden kann.

## Jodmethylat des Corytuberin-dimethyläthers.

0.01 g *l*-Bitartrat wurde in Wasser gelöst, mit Natronlauge alkalisch gemacht und die Base mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde der Rückstand in der Bombe mit 1 ccm Jodmethyl 20 Min. auf 100° erhitzt. Es schieden sich schon in der Kälte Krystalle aus, die nach dem Umlösen aus Wasser im Vakuum-Röhrchen den Schmp. 238° unt. Zers. zeigten. Die Mischung mit dem Jodmethylat eines aus Corydin gewonnenen Corytuberin-dimethyläthers schmolz im Vakuum-Röhrchen bei 238° unt. Zers. Dabei ist die Geschwindigkeit des Erhitzens von Einfluß auf die Lage des Schmp. Wir erhitzten bei allen Bestimmungen gleichmäßig langsam.

## Corytuberin-dimethyläther aus natürlichem Corydin.

0.3 g Corydin wurden in 40 ccm Methylalkohol gelöst und mit einer ätherischen Diazo-methan-Lösung, die aus 2 ccm Nitroso-methylurethan hergestellt worden war, versetzt. Nach 20-stdg. Stehen wurde der Äther abdestilliert, neuerdings ebensoviel Diazo-methan-Lösung zugegeben und weitere 10 Stdn. stehen gelassen. Dann wurde das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand mit Äther aufgenommen. Ein Teil blieb ungelöst zurück. Die ätherische Lösung wurde 3-mal mit 5-proz. Natronlauge ausgeschüttelt, nach dem Abdestillieren des Äthers der Rückstand in verd. Salzsäure aufgenommen, filtriert, mit viel Natronlauge alkalisch gemacht und neuerlich ausgeäthert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels blieb eine farblose, nicht krystallisierte Verbindung, Corytuberin-dimethyläther, zurück. Ausbeute: 0.23 g.

*l*-Bitartrat: 0.02 g der Base wurden mit 0.0093 g *l*-Weinsäure versetzt und in ungefähr 6 ccm heißem absol. Alkohol in Lösung gebracht. Beim Abkühlen schied sich das Bitartrat in farblosen Krystallen reichlich aus. Schmp. 212—214° unt. Zers.

Jodmethylat: 0.03 g Base wurden mit ca. 1 ccm Jodmethyl im Bombenrohr 20 Min. auf 100° erhitzt. Dann wurde das überschüssige Jodmethyl abdestilliert und der Rückstand aus Wasser umkrystallisiert. Schmp. 237° unt. Zers.

## 262. Ernst Späth, Wolfgang Leithe und Fritz Ladeck: Über Curare-Alkaloide, I.: Die Konstitution des Curins.

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

(Eingegangen am 2. Juli 1928.)

Unter Curare versteht man bekanntlich die von südamerikanischen Indianerstämmen bereiteten und als Pfeilgift verwendeten Extrakte, die nach ihrer Verpackungsform bezeichnet werden: Das Tubo-Curare, eine dunkle harzartige Masse, die in Bambusröhren eingefüllt ist, das in Flaschen-Kürbissen in Handel gebrachte Calebassen-Curare, das in Töpfchen aus ungebranntem Ton verpackte Topf-Curare und schließlich eine neuerdings entdeckte Sorte, das Säckchen-Curare<sup>1)</sup>. Herkunft und Herstellungsart dieser Stoffe werden von den indianischen Medizinmännern sorgfältig geheim gehalten. Frühere Autoren nehmen an, daß eine bestimmte Curare-Sorte wenigstens von annähernd gleicher Zusammensetzung sei, jetzt wird aber

<sup>1)</sup> L. Levin, Chem.-Ztg. 1923, 65.