

Das Trinitro-*m*-kresolat der neuen Base schmilzt bei 216° unter Aufschäumen, das des Sparteins bei 218°. Ein Gemisch der beiden Salze zersetzte sich bei 217°.

3.781 mg Stbst.: 6.740 mg CO<sub>2</sub>, 1.57 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>29</sub>H<sub>36</sub>O<sub>14</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 48.31, H 5.04. Gef. C 48.62, H 4.65.

Ferner wurden nach den Angaben von Scholtz und Pawlicki<sup>5)</sup> die Jodmethylate über die Jodmethylat-Jodhydrate dargestellt. Sie schmolzen für sich allein und im Gemisch unter Aufschäumen bei 235°.

Schließlich wurden aus beiden Basen die Bisulfate gewonnen, deren Schwefelsäure-Gehalt nicht konstant ist<sup>6)</sup>. Die beiden Bisulfate wurden in einem Vakuum-Exsiccator 1 Woche über Schwefelsäure stehen gelassen; dann lagen die Schmelzpunkte beider Salze und der Misch-Schmp. bei 244° unter Aufschäumen.

Das Bisulfat der Base aus Chelidonium drehte bei  $c = 11.12$  im 1-dm-Rohr  $-2.57^\circ$ , Dichte 1.043. Daraus  $[\alpha]_D^{25} = -23.1^\circ$ .

Sparteins-Bisulfat bei  $c = 11.26$  im 1-dm-Rohr:  $-2.62^\circ$ . Daraus  $[\alpha]_D^{25} = -23.3^\circ$ .

### 170. Ernst Späth und Percy Lavon Julian: Neue Corydalis-Alkaloide: *d*-Tetrahydro-coptisin, *d*-Canadin und Hydro-hydrastinin.

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

(Eingegangen am 5. März 1931.)

Vor mehreren Jahren haben wir<sup>1)</sup> festgestellt, daß in den Corydalis-Knollen, die im Wiener Wald gesammelt worden waren, im Gegensatz zu dem bisher untersuchten Pflanzenmaterial derselben Art aus Mitteleuropa, nur wenig Corydalin auftrat, daß hingegen das ähnlich gebaute, noch nicht aufgefundene *d*-Tetrahydro-palmatin in reichlicher Menge vorhanden war. In den damals gewonnenen Rohbasen haben wir noch andere neue Alkaloide aufgefunden, doch wurde ein teilweiser Abschluß der Bearbeitung erst später durchgeführt. Kollege Gadamer hatte etwa gleichzeitig dieses Pflanzenmaterial von uns zur Verfügung bekommen und sich mit der genaueren Durcharbeitung der basischen Inhaltsstoffe beschäftigt. Da diese in einer Dissertation von K. F. Knörck erhaltenen Versuchs-Ergebnisse noch nicht veröffentlicht worden sind, dieselben ferner z. T. korrekturbedürftig und lückenhaft erscheinen, halten wir unsere Untersuchung, die etwa zu gleicher Zeit und unabhängig durchgeführt worden ist, nicht weiter zurück.

Die Knollen dieser Pflanze beanspruchen aus physiologischen Gründen ein besonderes Interesse. Sie enthalten nämlich im Gegensatz zu den meisten anderen alkaloid-führenden Pflanzen eine sehr beträchtliche Zahl von Basen, die durch genauere Untersuchungen mit größeren Mengen Pflanzenmaterials noch vergrößert werden wird. Die hier auftretenden Alkaloid-Typen und die Variationen innerhalb einer jeden Alkaloid-Gruppe weisen den Weg, welchen die Pflanze, ausgehend von einfachen Bausteinen, bei der Synthese dieser Basen nimmt. Sobald man imstande sein wird, die Entstehung der Alkaloide in den Pflanzen mit einiger Aussicht auf Erfolg studieren zu können, werden vielleicht die Corydalis-Basen erhöhte Bedeutung erlangen. Besonders günstig für diese Untersuchungen wird der Umstand sein, daß bereits jetzt die Mehrzahl dieser Stoffe im Aufbau erkannt und synthetisch dargestellt worden ist.

<sup>5)</sup> Arch. Pharmaz. **242**, 513 [1904].

<sup>6)</sup> Willstätter-Marx, B. **87**, 2357 [1904].

<sup>1)</sup> Späth, Mosettig u. Tröthandl, B. **56**, 875 [1923].

Die Gewinnung der im folgenden erhaltenen Basen wollen wir nur andeuten, werden aber später eine genauere Trennung der Corydalis-Basen mitteilen, um künftige Arbeiten der Botaniker zu erleichtern. Die hier untersuchten Nicht-phenol-Basen von *Corydalis cava* wurden durch die Bildung des sauren weinsauren Salzes in Äthylalkohol in zwei Hauptfraktionen geteilt: Das in Alkohol schwer lösliche krystallisierte Salzgemisch enthielt *d*-Tetrahydro-palmatin, neben geringeren Mengen von Basen ähnlicher Konstitution, während in der Mutterlauge neben anderen Basen namentlich Corydalin vorhanden war. In der durch *d*-Weinsäure fällbaren Basen-Fraktion wurden, außer *d*-Tetrahydro-palmatin, zwei neue Corydalis-Basen gefunden.

Die eine dieser Basen war in Alkohol besonders schwer löslich, schmolz im Vakuum-Röhrchen bei 203—204°, zeigte  $[\alpha]_D^{16} = +310^{\circ}$  und besaß die Bruttoformel  $C_{16}H_{17}O_4N$ . Methoxygruppen waren in der Base nicht vorhanden, wie der negative Ausfall der Zeisel-Bestimmung bewies. Hingegen entstand beim Erhitzen mit Phloroglucin und Schwefelsäure eine deutliche Rotfärbung, wodurch die Anwesenheit von Methylendioxygruppen wahrscheinlich gemacht war. Bei der Dehydrierung mit alkohol. Jod-Lösung wurde ein gelbes quartäres Salz erhalten, das durch Reduktion in eine bei 227—228° schmelzende tertiäre Base überging. Wie der direkte Vergleich durch Misch-Schmelzpunkt mit *d,l*-Tetrahydro-coptisin, das Späth und Posega<sup>2)</sup> seinerzeit aus Protopin erhalten hatten, zeigte, waren beide Stoffe identisch. Demnach mußte die aus *Corydalis cava* erhaltene Base als *d*-Tetrahydro-coptisin angesehen werden.

Zur Sicherung dieses Ergebnisses haben wir das *rac.* Tetrahydro-coptisin in die optisch aktiven Komponenten gespalten. Die hierbei auftretenden experimentellen Schwierigkeiten waren erheblich größer als die bei der Gewinnung des ähnlich gebauten *d*- und *l*-Canadins. Spaltung mit *d*-Weinsäure, wie sie beim *d,l*-Tetrahydro-palmatin durchgeführt worden ist, war erfolglos. Hingegen führte die Salzbildung mit *d*-Brom-campher- $\pi$ -sulfonsäure zum Ziele. Läßt man die Racembase in verd. essigsaurer Lösung mit Brom-campher-sulfonsäure mehrere Tage bei 0° stehen, so krystallisieren die Salze der Racem- und *l*-Base aus. Mehrfaches Umkrystallisieren dieses Salzes aus Wasser lieferte schließlich das reine *d*-brom-campher- $\pi$ -sulfonsaure Salz des *l*-Tetrahydro-coptisins. Die aus dem Salz gewonnene freie Base schmolz im Vakuum-Röhrchen bei 203—204°, zeigte  $[\alpha]_D^{16} = -310.5^{\circ}$ . Gleiche Teile der natürlichen Base und des synthetischen *l*-Tetrahydro-coptisins lieferten das bei 228° schmelzende *d,l*-Tetrahydro-coptisin, was mit der Annahme, daß das natürliche Alkaloid *d*-Tetrahydro-coptisin vorstellt, in Einklang steht.

In den Mutterlauge des brom-campher-sulfonsauren *l*-Tetrahydro-coptisins war neben der Racembase das *d*-Tetrahydro-coptisin vorhanden. Die in Freiheit gesetzte Base zeigte in Chloroform  $[\alpha]_D^{16} = +165^{\circ}$ , war also nur etwa zur Hälfte die *d*-Base. Umlösen der aus dieser Verbindung hergestellten brom-campher-sulfonsauren Salze führte nur zu einer sehr allmählichen Erhöhung der Drehung. Eine weitere Reinigung wurde aber durch Krystallisation der Base aus wenig heißem Chloroform erzielt, wodurch der Hauptteil des in kaltem Chloroform schwerer löslichen Racemproduktes

<sup>2)</sup> Späth u. Posega, B. 62, 1029—1033 [1929].

zur Abscheidung gelangte. So wurde die Drehung auf etwa  $+251^{\circ}$  gesteigert. Nun wurde aus Alkohol Lösung das *d*-weinsäure Salz krystallisieren gelassen und wiederholt umgelöst. Die aus diesem Salz erhaltene Base lieferte nach mehrfachem Krystallisieren aus Alkohol das reine *d*-Tetrahydro-coptisin. Es schmolz im Vakuum-Rohr bei  $203-204^{\circ}$ , zeigte  $[\alpha]_D^{15} = +310.5^{\circ}$  und war, wie der Misch-Schmelzpunkt erwies, identisch mit dem natürlichen *d*-Tetrahydro-coptisin.

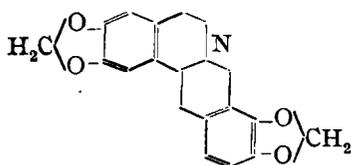
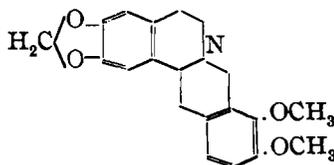
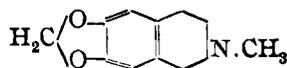
In Form der optisch inaktiven quartären Verbindung wurde Coptisin von Zenjiro Kitasato<sup>3)</sup> aus *Coptis japonica* erhalten.

In der Fraktion der Nicht-phenol-Basen der Knollen von *Corydalis cava*, die als in Alkohol schwer lösliche *d*-weinsäure Salze isoliert werden konnten, wurde ein weiteres neues Corydalis-Alkaloid aufgefunden. Diese Base bildete ein besonders schwer lösliches Chlorhydrat, was ihre Abscheidung ermöglichte. Sie schmolz bei  $131-132^{\circ}$ , zeigte  $[\alpha]_D^{15} = +299^{\circ}$  und lieferte bei der Reduktion der dehydrierten Verbindung *d,l*-Tetrahydro-berberin. Damit war bewiesen, daß die erhaltene Base *d*-Canadin (*d*-Tetrahydro-berberin) vorstellt. Der direkte Vergleich bestätigte dieses Ergebnis. Wir haben nun *d,l*-Tetrahydro-berberin nach den Angaben von Gadamer und Voß<sup>4)</sup> mit *d*-Brom-campher- $\pi$ -sulfonsäure in die optisch aktiven Komponenten gespalten und die Abtrennung der optisch aktiven Basen von der Racemverbindung durch Krystallisation aus Äther wesentlich vereinfacht. Das erhaltene *d*-Canadin war in allen seinen Eigenschaften mit dem von uns aus *Corydalis cava* erhaltenen Alkaloid identisch. Das Gemisch beider Stoffe schmolz bei  $131-132^{\circ}$ .

Der optische Antipode dieses Stoffes, das *l*-Canadin, wurde von Ernst Schmidt in *Hydrastis canadensis* aufgefunden.

Ein drittes neues Corydalis-Alkaloid fanden wir in den Mutterlaugen nach der Abtrennung des Corydalins und des *d*-Tetrahydro-palmatins. Dieses Produkt wurde aus der ätherischen Lösung mit zur Neutralisierung unzureichenden Mengen verd. Salzsäure ausgeschüttelt und die am stärksten basische Fraktion als freie Basen bei  $0.01$  mm auf  $160^{\circ}$  erhitzt. Das hierbei übergehende Öl krystallisierte nach erfolgter Reinigung und schmolz dann bei  $66^{\circ}$ . Wie der Vergleich der freien Basen und ihrer Pikrate zeigte, lag Hydro-hydrastinin vor. Auch diese Base, die den Charakter eines Proto-Alkaloids hat, ist bisher im Pflanzenreich nicht aufgefunden worden.

Die erhaltenen Alkaloide besitzen die folgenden Konstitutionen:

*d*-Tetrahydro-coptisin*d*-Canadin

Hydro-hydrastinin

Wir hoffen, in einiger Zeit über neue Corydalis-Basen berichten zu können.

<sup>3)</sup> *Proced. Imp. Jap. Acad. Tokyo* **2**, 124 [1926].

<sup>4)</sup> *Arch. Pharmaz.* **248**, 56 [1910].

**Beschreibung der Versuche.*****d*-Tetrahydro-coptisin.**

Zur Gewinnung dieser Verbindung wurden 62 g Nicht-phenol-Basen der Knollen von *Corydalis cava*, die bei Wien gesammelt worden waren, mit 300 ccm Äthylalkohol auf dem Wasserbade erhitzt, wobei der Hauptteil in Lösung ging. Das Ungelöste und das bei kurzem Stehen der erkalteten Lösung Ausgeschiedene stellten in der Hauptsache Corycavin vor. Die abgetrennte alkohol. Flüssigkeit wurde mit 30 g *d*-Weinsäure erwärmt, bis Lösung eingetreten war, und dann mit einer Spur *d*-weinsaurem *d*-Tetrahydro-palmatin geimpft. Bald trat reichliche krystallinische Fällung auf, deren Abscheidung durch mehrtägiges Stehen bei 0° möglichst vervollständigt wurde. In dieser ersten Fällung, die überwiegend aus *d*-weinsaurem *d*-Tetrahydro-palmatin bestand, war nur wenig *d*-Tetrahydro-coptisin vorhanden. Die durch Abtrennung der Krystalle erzielte Mutterlauge wurde im Vakuum von Alkohol befreit und aus dem erhaltenen Rückstand durch Lösen in Wasser, Alkalisieren und Ausschütteln mit Äther die freien Basen gewonnen. Die Lösung derselben in 100 ccm heißem Methylalkohol wurde abgekühlt, mit einer Spur Corydalin geimpft, wobei sogleich reichliche Krystallabscheidung eintrat. Nach kurzem Stehen wurde abgesaugt und mit eiskaltem Methylalkohol nachgewaschen. Diese Fraktion stellte fast reines Corydalin vor. Die Mutterlauge des Corydalins wurde vom Methylalkohol befreit und der Rückstand aus 50 ccm Äthylalkohol als *d*-weinsaures Salz krystallisieren gelassen. Die nach mehrtägigem Stehen bei 0° erhaltene Fällung wurde abgetrennt und in Form der freien Basen aus möglichst wenig heißem Methylalkohol krystallisieren gelassen. Durch mehrfaches Lösen der erhaltenen Krystalle in wenig heißem Chloroform, Versetzen mit Methylalkohol und Einengen der Lösung, zwecks Vertreibung des Chloroforms, wurden 0.52 g Krystalle vom Vakuum-Schmp. 203—204° erhalten, welche *d*-Tetrahydro-coptisin vorstellten. Zur Reinigung bewährt sich recht gut das Krystallisieren des *d*-weinsauren Salzes aus Alkohol.

Das *d*-Tetrahydro-coptisin bildete farblose oder schwach gelbliche Krystalle, die in Chloroform leicht, in Äther, Äthyl- und Methylalkohol aber schwer löslich sind. Das Chlorhydrat ist in Wasser und namentlich in verd. Salzsäure schwer löslich. Die Elementaranalyse führt zur Formel  $C_{19}H_{17}O_4N$ .

3.318 mg Sbst.: 8.525 mg  $CO_2$ , 1.590 mg  $H_2O$  (Pregl). — 3.650 mg Sbst.: 9.424 mg  $CO_2$ , 1.762 mg  $H_2O$  (Pregl). — 5.300 mg Sbst.: 0.210 ccm N (15°, 745 mm).

$C_{19}H_{17}O_4N$ . Ber. C 70.56, H 5.30, N 4.34.

Gef. „ 70.07, 70.42, „ 5.36, 5.40, „ 4.60.

Die Base ist rechtsdrehend:  $[\alpha]_D^{25} = +310^{\circ}$  (in Chloroform,  $c = 0.8805$ ).

Methoxygruppen sind in der Base nicht nachweisbar. Ebenso war die Methylimid-Bestimmung negativ. Dagegen wies die Reaktion mit Phloroglucin und Schwefelsäure auf die Anwesenheit von Methylendioxygruppen hin.

Bei der Dehydrierung mit alkohol. Jod-Lösung entstand ein quartäres Jodid, das durch Erhitzen mit Zink und verd. Schwefelsäure in eine farblose Hydroverbindung übergeführt werden konnte. Die aus dem Salz gewonnene freie Base war inaktiv und schmolz im Vakuum-Röhrchen bei 228°. Dieser Schmelzpunkt und die Bruttoformel wiesen auf *rac*. Tetrahydro-coptisin, das uns von den Versuchen von Späth und Posega zur Verfügung stand. Das Gemisch der beiden Basen schmolz bei der gleichen Temperatur. Damit war bewiesen, daß die natürliche Base *d*-Tetrahydro-coptisin vorstellt.

Zur Gewinnung der optisch aktiven Verbindungen wurden 0.92 g *d,l*-Tetrahydro-coptisin (nach Späth und Posega) in 120 ccm 20-proz. wäßriger Essigsäure unter Erhitzen gelöst und eine Lösung von 0.92 g *d*-br om-

campher- $\pi$ -sulfonsaurem Ammonium in 10 ccm 10-proz. Essigsäure hinzugegeben. Nach 2-tägigem Stehen im Eisschrank hatten sich Krystalle abgeschieden, die von der Mutterlauge getrennt wurden. Die aus diesem Salz gewonnene freie Base wog 0.4 g und zeigte  $[\alpha]_D^{16} = -198^{\circ}$  (in Chloroform,  $c = 0.902$ ). Die Spaltung hatte also Erfolg, war aber noch nicht völlig glücklich. Daher wurde aus der erhaltenen unreinen *l*-Base das *d*-brom-campher- $\pi$ -sulfonsaure Salz dargestellt und dasselbe mehrfach aus 10-proz. wäßriger Essigsäure umkrystallisiert. Die letzte Ausscheidung wurde in warmer verd. Schwefelsäure gelöst und nach dem Versetzen mit überschüssigem Ammoniak mit reichlich Äther ausgeschüttelt. Der nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende Rückstand wurde in wenig heißem Chloroform gelöst und die mit Methylalkohol versetzte Lösung zur Vertreibung des Chloroforms auf ein kleines Volumen eingengt und nun mit 5 ccm Methylalkohol versetzt. Dieses Umlösen wurde einige Male vorgenommen. Die hierbei erhaltene reine *l*-Base wog 0.23 g, schmolz bei  $203-204^{\circ}$  im Vakuum-Röhrchen und zeigte in Chloroform  $[\alpha]_D^{16} = -310.5^{\circ}$ . Der Schmelzpunkt war also derselbe wie der der natürlichen Base, nur war das Drehungsvermögen entgegengesetzt, wenn auch gleich groß. Nun wurden gleiche Teile der natürlichen Base und der synthetischen *l*-Base in einem Vakuum-Röhrchen durchgeschmolzen und wieder erstarren gelassen. Der Schmp. lag nun  $24^{\circ}$  höher und stimmte mit dem des *d, l*-Tetrahydro-coptisins überein.

Während demnach die Gewinnung des *l*-Tetrahydro-coptisins einigermaßen glatt möglich war, war die Darstellung der *d*-Base weitaus verwickelter und führte erst nach vielen Versuchen zum Ziele. Hierzu wurden die ersten Mutterlauge des brom-campher-sulfonsauren Salzes des *l*-Tetrahydro-coptisins vereinigt und nach dem Alkalisieren mit reichlich Äther ausgeschüttelt. Der nach dem Abdestillieren des Äthers erhaltene Rückstand hatte in Chloroform  $[\alpha]_D^{16} = +165^{\circ}$  und stellte demnach ein Gemisch von etwa gleichen Teilen von *d*- und Racem-Base vor. Krystallisation des brom-campher-sulfonsauren Salzes dieser Basen-Fraktion lieferte keine guten Ergebnisse. Weit besser verlief die Krystallisation des Gemisches aus wenig Chloroform, in welchem die Racem-Base viel schwerer löslich ist als die aktiven Komponenten. Zu diesem Zwecke wurde in möglichst wenig heißem Chloroform gelöst und gut verschlossen einige Stunden bei  $+10^{\circ}$  stehen gelassen. Die ausgeschiedene Fällung wurde durch ein kleines Filter gegossen und mit wenig eines Gemisches von gleichen Teilen Alkohol und Chloroform nachgewaschen. Die auf dem Filter befindlichen Krystalle waren fast inaktiv, während die Aktivität der in der Lösung vorhandenen Base beträchtlich gestiegen war. In Chloroform wurde  $[\alpha]_D^{16} = +251^{\circ}$  gefunden. Die so erhaltenen 0.27 g der unreinen *d*-Base und 0.27 g *d*-Weinsäure wurden mit 40 ccm Äthylalkohol auf dem Wasserbade erwärmt, bis völlige Lösung eingetreten war, dann wurde klar filtriert und auf 12 ccm eingengt. Beim Kratzen erfolgte krystallinische Ausscheidung, die nach 3 Stdn. abgesaugt wurde. Die Drehung der freien Base war nun auf  $+273^{\circ}$  gestiegen. Diese wurde nun in wenig Chloroform gelöst, mit 10 ccm Äthylalkohol und 0.227 g *d*-Weinsäure versetzt. Nun wurde erwärmt, bis die Weinsäure gelöst war, das Gemisch auf ein kleines Volumen eingengt und dann Äthylalkohol hinzugefügt, so daß die gesamte Lösung 10 g wog. Beim Kratzen trat eine Fällung ein, die nach 3 Stdn. abgesaugt wurde. Dieser letzte Reinigungsprozeß wurde noch 2-mal vorgenommen. Die letzte Fraktion wurde in die freie Base übergeführt, dieselbe

in wenig heißem Chloroform gelöst, diese Lösung mit Methylalkohol versetzt und nach dem Einengen auf ein kleines Volumen etwas Methylalkohol hinzugefügt. Nach nochmaligem Umlösen in derselben Weise wurden 0.16 g reines *d*-Tetrahydro-coptisin erhalten. Der Schmp. lag bei 203–204° (Vakuum-Röhrchen). Gleiche Teile von synthetischen *l*- und *d*-Tetrahydro-coptisin gaben das bei 228° schmelzende *rac.* Tetrahydro-coptisin. Der Misch-Schmp. zwischen der natürlichen Base und dem synthet. *d*-Tetrahydro-coptisin lag gleichfalls bei 203–204°. Auch stimmten die Drehungen überein. Die synthetische Base zeigte in Chloroform  $[\alpha]_D^{15} = +310.5^{\circ}$ , während für die natürliche  $[\alpha]_D^{15} = +310^{\circ}$  gefunden wurde. Damit ist die Identität beider Verbindungen ausreichend bewiesen.

#### *d*-Canadin<sup>5)</sup>.

Die Isolierung dieser Verbindung aus den Nicht-phenol-Basen von *Corydalis cava* gelingt leicht in der folgenden Weise: Die aus den krystallisierten *d*-weinsäuren Salzen erhaltenen freien Basen werden mit viel Äther ausgeschüttelt und diese Lösung auf ein Volumen von etwa 150 ccm eingeeengt. Hierbei krystallisiert die Hauptmenge des vorhandenen *d*-Tetrahydro-palmatins aus. Nun wird die Lösung von den Krystallen getrennt und auf 20 ccm eingedampft. Die jetzt auftretende Krystallmasse stellt gleichfalls *d*-Tetrahydro-palmatin vor. Der beim Eindampfen der Mutterlauge erhaltene Rückstand wird nun mit einem Gemisch von 38 ccm Wasser und 2 ccm rauchender Salzsäure gekocht, bis klare Lösung eintritt. Die beim Abkühlen und Kratzen abgeschiedenen Krystalle werden noch einmal aus verd. Salzsäure derselben Konzentration umgelöst und die aus dem Salz gewonnene freie Base aus wäßrigem Methylalkohol krystallisieren gelassen. Der Schmp. liegt bei 130–131°, die Ausbeute ist 0.52 g.

$[\alpha]_D^{15} = +290^{\circ}$  (in Chloroform,  $c = 0.929$ ).

3.015 mg Sbst.: 4.155 mg AgJ (Zeisel-Pregl).

$C_{20}H_{21}O_4N$ . Ber.  $CH_3O$  18.27.

Die Dehydrierung der Base mit alkoholischer Jodlösung und die nachfolgende Reduktion lieferte *d,l*-Tetrahydro-berberin (Schmp. 172°), wie der Misch-Schmp. deutlich zeigte. Daher mußte die isolierte Base *d*-Canadin vorstellen.

Wir haben *d*- und *l*-Canadin durch Spaltung von *d,l*-Tetrahydro-berberin mit *d*-brom-campher-sulfonsäurem Ammonium dargestellt und hierbei im wesentlichen die Angaben von Gadamer und Voß befolgt. Die Abtrennung der optisch aktiven Formen von der begleitenden Racembase gelingt nach den Angaben der genannten Autoren nur durch mühsame Krystallisationen. Wir kamen durch Beachtung der Tatsache, daß *rac.* Canadin (Tetrahydro-berberin) in Äther sehr viel schwerer löslich ist als die optisch aktiven Formen, rasch zum Ziel. Die nach Gadamer und Voß aus 3 g Tetrahydro-berberin erhaltenen Basen-Fractionen, die ein Gemisch von etwa 35% optisch aktiver Base und 65% Racemverbindung vorstellen, wurden aus der sauren Lösung durch Alkalisieren und Ausschütteln mit viel Äther aufgenommen. Die filtrierte ätherische Lösung gab beim Eindampfen auf etwa 100 ccm eine reichliche Abscheidung von fast reinem *d,l*-Tetrahydro-berberin. Die davon abgetrennte ätherische Lösung wurde nun auf 20 ccm eingeeengt, wobei neuer-

<sup>5)</sup> Wurde auch von Knörck aufgefunden.

lich Racembase ausfiel. Das beim Eindampfen der ätherischen Lösung erhaltene Produkt war fast reines *d*- oder *l*-Canadin und konnte durch Krystallisation aus wäßrigem Methylalkohol leicht völlig rein erhalten werden.

### Hydro-hydrastinin.

Zur Gewinnung dieser Verbindung wurden die in den Mutterlaugen der Nicht-phenol-Basen der Knollen von *Corydalis cava* nach der Abscheidung des *d*-Tetrahydro-palmatins und des Corydalins vorhandenen Basen aus ihrer ätherischen Lösung durch fraktioniertes Ausschütteln mit verd. Salzsäure in 5 Tle. zerlegt. Die Basen der ersten Fraktion, die am stärksten basisch waren, wurden in ein Destillationskölbchen gefüllt und bei 0.01 mm auf 160° erhitzt. Die übergehende Flüssigkeit wurde mehrfach bei niedriger Temperatur übergetrieben, durch Krystallisation des Pikrates aus wenig Methylalkohol gereinigt und die daraus zurückgewonnene Base neuerlich im Hochvakuum übergetrieben. Das Öl, das 0.05 g wog, erstarrte nun sehr rasch, schmolz bei 66° und gab nach dem Vermischen mit Hydro-hydrastinin, das durch Reduktion von Hydrastinin erhalten worden war, denselben Schmelzpunkt. Die Pikrate beider Verbindungen und auch das Gemisch derselben schmolz bei 175–176°. Die Analyse der freien Base spricht ebenfalls für das Vorliegen von Hydro-hydrastinin.

4.012 mg Subst.: 10.175 mg CO<sub>2</sub>, 2.525 mg H<sub>2</sub>O (Pregl).

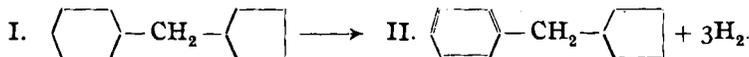
C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 69.07, H 6.86. Gef. C 69.17, H 7.04.

### 171. Maximilian Ehrenstein: Über die katalytische Dehydrierung cyclischer Basen (I. Mitteil.).

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

(Eingegangen am 4. März 1931.)

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Alkaloide des Tabaks interessierte mich die Frage, wie weit es möglich ist, durch katalytische Dehydrierungen Konstitutions-Beweise zu führen. Die katalytische Dehydrierung isocyclischer Verbindungen ist in erster Linie von Zelinsky studiert worden. Dieser Forscher fand, daß sich hexahydro-aromatische Verbindungen glatt zu den entsprechenden Benzol-Verbindungen dehydrieren lassen. Bei Cycloheptan und Cyclopentan gelingt diese Reaktion jedoch nicht. Zelinsky diskutierte vor einigen Jahren<sup>1)</sup> die Dehydrierung des Cyclohexyl(1)-methyl(3)-cyclopentans zu Diphenyl. Wie er jedoch ganz kürzlich<sup>2)</sup> mitteilte, ist er damals einem Irrtum zum Opfer gefallen, indem sich das vermeintliche Cyclohexyl(1)-methyl(3)-cyclopentan als Dicyclohexyl herausstellte. Gleichzeitig<sup>2)</sup> gelang ihm der Nachweis, daß Cyclohexyl-cyclopentyl-methan (I) bei der Dehydrogenisation in Phenyl-cyclopentyl-methan (II) übergeht:



Es haben sich also bisher keine Anhaltspunkte dafür ergeben, daß der Cyclopentan-Ring bei der Dehydrierung unter Ringerweiterung in den Benzolring übergehen kann.

<sup>1)</sup> B. 58, 2755 [1925].

<sup>2)</sup> B. 64, 184 [1931].