



# Experimentelle Untersuchungen

über

# Darstellung und Eigenschaften des Fumarins.

## Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines

## Magisters der Pharmacie

verfasst und mit Bewilligung

Einer Hochverordneten medicinischen Facultät der Kaiserl.  
Universität zu Dorpat

zur öffentlichen Vertheidigung bestimmt

von

**Rudolph Reichwald**

aus Curland.



### Ordentliche Opponenten:

Doc. Mag. E. Masing. — Prof. Dr. R. Kobert. Prof. Dr. G. Dragendorff

Dorpat.

Druck von H. Laakmann's Buch- und Steindruckerei

1883.



Gedruckt mit Genehmigung der medicinischen Facultät.  
Referent: Professor Dr. Dragendorff.

Dorpat, den 25. August 1888.

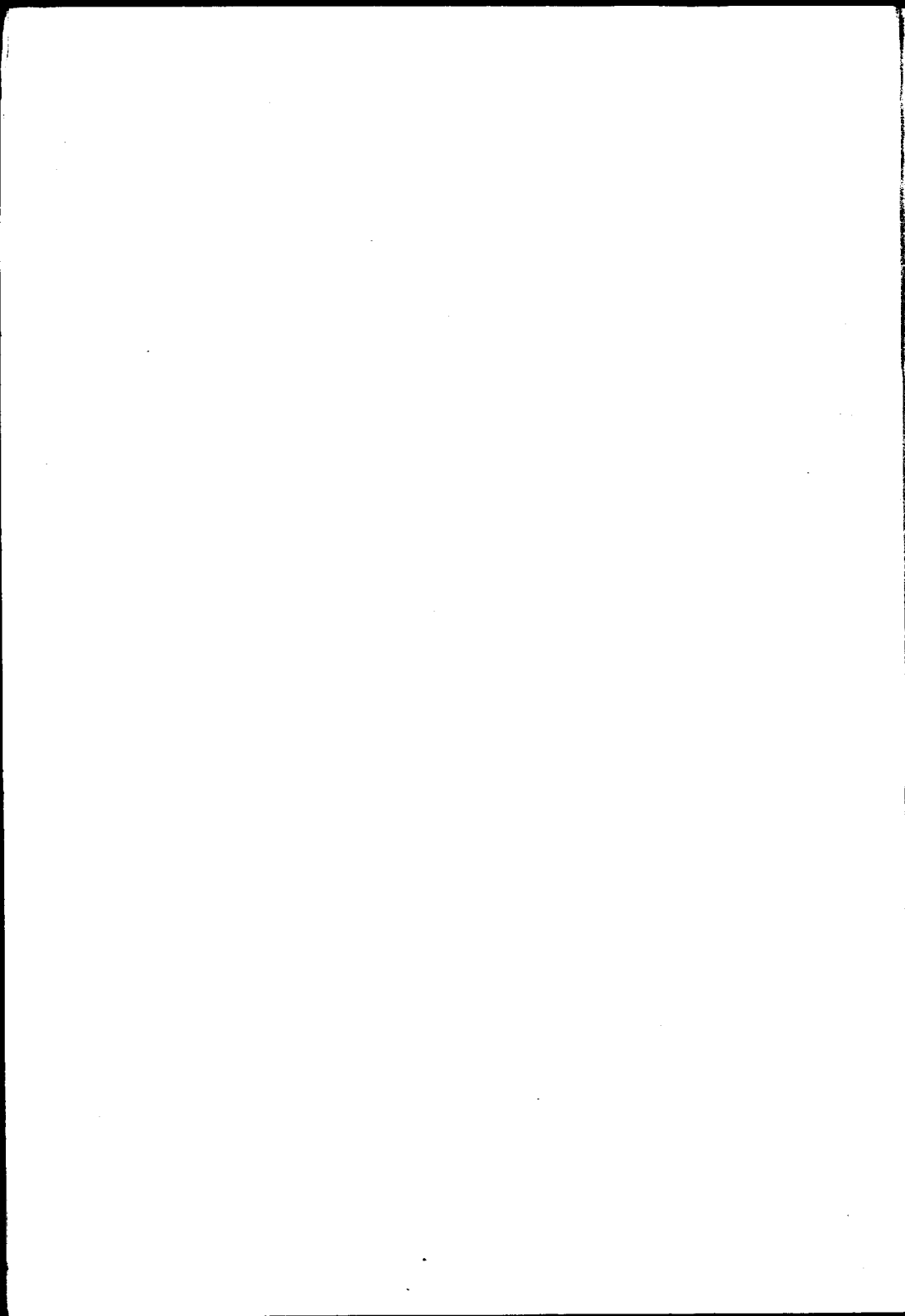
Nr. 359.

Dean: R. Rachmann

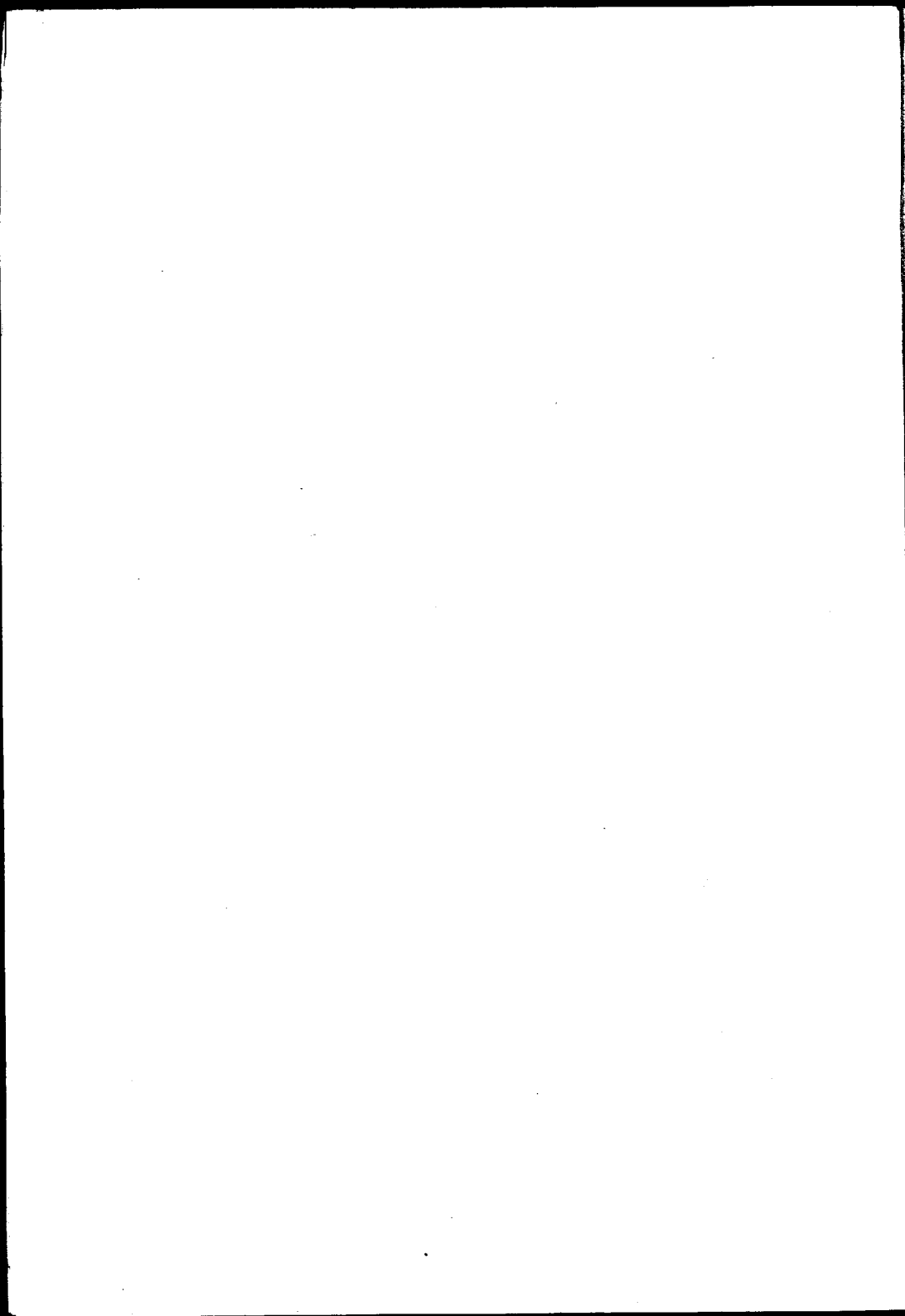
Meinen Eltern

IN LIEBE UND DANKBARKEIT

gewidmet.



Beim Abschluss meiner Studien an der hiesigen Hochschule sage ich allen meinen hochverehrten Lehrern für vielfach genossene wissenschaftliche Anregung, insbesondere aber Herrn Prof. Dr. G. Dragendorff und Herrn Prof. Dr. C. Schmidt, für ihre freundliche Leitung und Förderung meiner pharmaceutischen Studien meinen aufrichtigsten Dank.



## Einleitung.

Zu denjenigen Alkaloiden, welche bisher noch wenig untersucht sind, gehört das Fumarin. Der Grund hierfür wird wol zunächst darin zu suchen sein, dass das Kraut »Herba Fumariae« bisher keine besonders hervorragende Wirkung erwiesen hat und in Folge dessen, so gut wie gar keine medicinische Anwendung findet; dass ferner das Alkaloid nur in sehr geringen Quantitäten im Kraut enthalten ist, und dass aus diesem Grunde schliesslich, die Erlangung einer zur Ausführung chemischer Untersuchungen erforderlichen Menge des Alkaloides mit nicht geringen Kosten verbunden ist.

Bei vorliegender Abhandlung machte ich es mir zunächst zur Aufgabe die früher erschienenen Arbeiten über Fumarin mir zu verschaffen, um mich mit den bis hierzu erlangten Resultaten über diesen Gegenstand bekannt zu machen und die Brauchbarkeit der Darstellungsweisen zu prüfen. Alsdann versuchte ich zu einer neuen Darstellungsweise des Fumarin's zu gelangen und dasselbe genauer chemisch zu

untersuchen, da aus der Literatur zu ersehen war, dass z. B. noch kein Versuch gemacht worden ist, die Formel des Fumarin's zu ermitteln. Zum Schluss habe ich eine kurze vergleichende Untersuchung zwischen Fumarin und Corydalin ausgeführt, um entscheiden zu können, ob diese beiden Alkaloide identisch sind.

Trotzdem, dass vergleichende Untersuchungen zwischen Fumarin und Corydalin nicht in den Rahmen dieser Arbeit hineingehörten, so musste es doch interessant erscheinen, endgültig darüber Aufklärung zu erhalten, ob eine Identität nachzuweisen ist. Einige Autoren, von denen ich nur Flückiger<sup>1)</sup> anführen will, haben behauptet, dass bei genauerer Untersuchung des Fumarin's es vielleicht gelingen wird die Identität beider Alkaloide nachzuweisen.

---

1) F. A. Flückiger. Lehrbuch der Pharmacognosie des Pflanzenreiches 1867, pag. 459.

## Geschichtliches.

Im Jahre 1829 versuchte Peschier <sup>1)</sup>, welcher sich aus den Knollen von *Corydalis Cava* Corydalin dargestellt hatte, auch aus dem Kraut von *Fumaria officinalis* dasselbe Alkaloid abzuscheiden. Wie aus seinen Angaben zu ersehen ist, gelang es ihm auch aus der *Fumaria officinalis* Krystalle zu gewinnen, welche er für Corydalin ansah. Da Peschier nur sehr dürftige Mittheilungen über die Resultate seiner Untersuchungen gemacht hatte, so sehe ich davon ab auf seine Abhandlung einzugehen, glaube aber zu der Annahme berechtigt zu sein, dass Peschier aus der *Fumaria officinalis* nicht Corydalin, sondern Fumarin abgeschieden hat; wenigstens ist es mir nicht gelungen ein anderes Alkaloid, als Fumarin im genannten Kraute nachzuweisen.

Den Namen „Fumarin“ hat das Alkaloid von Hannon <sup>2)</sup> erhalten, welcher 1852 das Kraut von *Fumaria officinalis* einer Untersuchung unterzogen hat und bei dieser Gelegenheit das Alkaloid abschied.

1) Peschier. *Tronunsdorff. N. Journ. pharm.* Bd. 17, Th. 2, pag. 80. 1829.

2) Hannon. *Journ. de Chim. med.* S. 3, T. 8, p. 705, 1852.

Zur Gewinnung des Fumarins versetzte Hannon das zerriebene frische Kraut mit dem gleichen Volumen destillirten Wassers, gab darauf Essigsäure bis zur stark sauren Reaction hinzu und erhitzte 2 bis 3 Stunden im Dampfbade auf  $80^{\circ}$  C. Die abgepresste filtrirte Flüssigkeit wurde bis zum Syrup eingedampft, mit siedendem Alcohol ausgezogen und mit Thierkohle entfärbt, wobei nach Verdunsten des Alcohol essigsaures Fumarin in kleinen Nadeln auskrystallisirte.

Nach einer anderen Methode erhielt er das schwefelsaure Salz, indem er abgepressten Saft des frischen Krautes mit dem doppelten Volumen Wasser versetzte, filtrirte und mit Bleizucker ausfällte. Aus dem Filtrat wurde der Ueberschuss des Bleies mit verdünnter Schwefelsäure entfernt und das Filtrat eingedampft, wobei schwefelsaures Fumarin auskrystallisirte. Aus der Lösung des essigsauren resp. schwefelsauren Salzes wurde die freie Base durch Fälln mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien erhalten und durch Verdunsten der alcoholischen Lösung des Alkaloides, dasselbe krystallisirt erhalten.

Hannon hat das so gewonnene Alkaloid nur auf seine physiologische Wirkung untersucht und darf ich aus den Resultaten, die er erlangt hat, schliessen, dass man dem Fumarin keine besonders hervorragende Wirkung zuschreiben kann.

Die letzte Arbeit über Fumarin veröffentlichte Preuss<sup>1)</sup> im Jahre 1866. Er kochte das getrocknete Kraut mit schwach essigsäurehaltigem Wasser aus, fällte die vom Kraut abgepresste Flüssigkeit mit Bleiessig, entfernte aus dem Filtrate den Ueberschuss des Bleies mit Schwefelsäure und fällte das Alkaloid aus dem stark schwefelsauren Filtrate mit metawolframsaurem Natron. Der Niederschlag wurde mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgewaschen, dann mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat eingetrocknet, darauf mit siedendem Alcohol ausgezogen, der Alcohol verdampft, der Rückstand in verdünnter Essigsäure gelöst, nochmals mit Bleiessig gefällt, und das entbleite, stark eingedampfte Filtrat mit conc. Kalilauge übersättigt. Der Niederschlag wurde mit wenig Wasser nachgewaschen, getrocknet und darauf in Schwefelkohlenstoff in der Wärme gelöst. Die filtrirte Lösung wurde mit wenig salzsäurehaltigem Wasser geschüttelt, die salzsaure Lösung mit kohlensaurem Baryt eingetrocknet und aus dem Rückstande die reine Base mit absolutem Alcohol ausgezogen.

Preuss charakterisirt einige Verbindungen des Fumarin's mit Säuren, erwähnt ferner, dass sich Fumarin von Corydalin dadurch unterscheide, dass

1) Preuss. Zeitschr. f. Chem. Jahrg. 1866, pag. 414.

Letzteres in Aether leichtlöslich sei, Ersteres dagegen sehr schwer, führt auch die charakteristische Violetfärbung des Fumarins mit conc. Schwefelsäure an, behauptet, dass Corydalin dabei farblos bleibe und sagt zum Schluss: »Da es mit unüberwindlichen Schwierigkeiten verbunden ist, grössere Mengen des Alkaloides rein darzustellen, so muss ich von einer genaueren chemischen Untersuchung des Alkaloides absehen.

## Voruntersuchungen.

Zunächst wurden etwa 30 Gramm des trocknen, grob gepulverten Krautes von *Fumaria officinalis* mit 2% Schwefelsäure extrahirt. Der filtrirte Auszug wurde auf ein geringeres Volumen eingedampft, zur Abscheidung von schleimigen Stoffen mit dem vierfachen Volumen 90° Alcohol's versetzt, nach 24 stündigem Stehen vom Filtrat der Alcohol abdestillirt, der Rückstand mit Natriumbicarbonat alkalisch gemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt. Der Rückstand, welcher nach Verdunsten des Chloroform's resultirte, wurde in schwefelsäurehaltigem Wasser aufgenommen und mit Alkaloidgruppenreagentien versetzt; hierdurch wurden deutliche Alkaloidreactionen erlangt und war somit die Anwesenheit eines solchen dargethan.

Ferner wurde versucht nach den Methoden von Hannon und Preuss das Fumarin darzustellen; da jedoch hierbei die Ausbeute eine sehr geringe war, das Alkaloid nicht ganz rein zu erhalten war, und eine Zersetzung desselben durchaus nicht als ausgeschlossen zu betrachten ist, so musste ich da-

rauf sinnen zu einer sich mehr eignenden Darstellungsweise zu gelangen.

Zu diesem Zwecke überzeugte ich mich zunächst davon, in welche Lösungsmittel das Fumarin am leichtesten übergeht, indem ich das von Prof. Dragendorff in seiner Pflanzenanalyse<sup>1)</sup> empfohlene Verfahren benutzte. Ich gelangte dabei zu der Ueberzeugung, dass sich zum Ausschütteln des Rohalkaloides Chloroform am besten eignet, da das Alkaloid in Chloroform am leichtesten löslich ist; dass es jedoch bei weiterer Verarbeitung auf reines Alkaloid mit Benzol besser auszuschütteln ist, da selbiges weniger Farbstoffe aufnimmt.

Die meiste Mühe machte die Ausfindigmachung einer brauchbaren Methode zur Abscheidung des reinen Alkaloides aus dem durch Ausschütteln mit Chloroform erhaltenen Rohproduct, da das Fumarin von einem nichtalkaloidischen braunen, harzigen Körper begleitet wird, welcher weder durch Herausfüllen des Alkaloides, noch durch Behandlung mit Thierkohle zu entfernen ist.

Ich lasse hier in Kürze die Methoden folgen, welche ich in Anwendung brachte, um das Alkaloid rein darzustellen, um alsdann auf die Darstellungsweise überzugehen, welche ich zur Erlangung eines

1) Die qualitative und quantitative Analyse von Pflanzen und Pflanzentheilen. Göttingen 1882, pag 44.

vollständig reinen Alkaloides in der Folge in Anwendung brachte. Zunächst wurde das durch Ausschütteln mit Chloroform erhaltene Rohalkaloid, nach Abdestilliren des Chloroform's und Verdunstenlassen der letzten Reste bei gew. Temperatur, fein verrieben und mit 2 0/0-ger Essigsäure behandelt, wobei ein grosser Theil eines harzartigen Stoffes, welchen ich hier mit (a) bezeichne, ungelöst zurückblieb; die essigsäure, tiefbraune Lösung wurde mit Thierkohle entfärbt. Die hierauf resultirende gelbe Flüssigkeit wurde mit Ammoniak in ganz geringem Ueberschuss versetzt, der entstandene Niederschlag abfiltrirt, mit wenig Wasser nachgewaschen und mit siedendem Alcohol von 96 0/0 erschöpft. Die vom Ammoniakniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit, welche ich mit (b) bezeichne, enthielt noch beträchtliche Mengen Alkaloid, was durch Gruppenreagentien nachgewiesen werden konnte. Um eine weitere Abscheidung von Alkaloid aus dem Harze (a) und der Flüssigkeit (b) zu erzielen, wurde das getrocknete Harz fein verrieben und mit schwefelsäurehaltigem Wasser erschöpft; die schwefelsaure Lösung wurde filtrirt, mit der Flüssigkeit (b) vereinigt, mit Natriumbicarbonat alkalisch gemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt. Der Chloroformrückstand wurde in derselben Weise, wie vorher erwähnt, mit säurehaltigem Wasser erschöpft und das Alkaloid aus der Lösung mit Ammoniak niederge-

schlagen. Auch hier hinterblieb ungelöstes Harz, welches ebenso wie die vom Ammoniakniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit, noch Alkaloid enthielt. Dieses Harz, sowie die Flüssigkeit, wurden abermals wie früher (a) und (b) behandelt.

Die alcoholischen Lösungen des durch Ammoniak gefällten Alkaloides wurden vereinigt filtrirt und zur Krystallisation gestellt. Die resultirende Krystallmasse war noch braun gefärbt. Die weitere Reinigung wurde durch Binden an Salzsäure versucht, aber auch hier waren, selbst bei mehrfachem Umkrystallisiren, die Krystalle noch stark gelb gefärbt.

Ferner versuchte ich durch wiederholtes Auflösen in Schwefelsäure, Fällen mit Natriumbicarbonat und Ausschütteln mit Chloroform das Alkaloid zu reinigen; dadurch gelang allerdings eine theilweise Entfernung des braunen harzartigen Farbstoffes, aber selbst bei 10-maliger Wiederholung dieser Operation war das Alkaloid noch stark braun gefärbt, da der Farbstoff in Säuren leicht löslich ist und auch von Chloroform in reichlichen Mengen aufgenommen wird.

Nach vielen resultatlosen Versuchen behandelte ich das nach Verdunsten des Chloroforms erhaltene Rohalkaloid schliesslich mit 90 % Alcohol, um es versuchsweise daraus umzukrystallisiren, und gelangte

dabei zu dem überraschenden Resultate, dass der braune harzige Stoff mit Leichtigkeit in Lösung ging, während sich das Alkaloid als in Alcohol sehr schwer löslich erwies und sich als weises Krystallmehl am Boden des Gefässes absetzte. Dadurch war ich zugleich auf eine Darstellungsweise hingewiesen, welche jegliche Zersetzung des Alkaloides ausschliesst, was jedoch bei den früheren Darstellungsweisen und meinen übrigen Vorversuchen wegen der Complicirtheit der Manipulationen zu befürchten war.

Die Darstellungsweise gestaltete sich nun folgendermassen:

### Darstellung des Fumarins.

Um das Fumarin zu gewinnen, extrahirte ich das grob gepulverte, lufttrockene Kraut vom *Fumaria officinalis* L. mit 80 % Alcohol, indem ich auf 1 Theil Kraut 5 Theile Alcohol nahm und bei einer Temperatur von 20—25 ° C. 3 Tage macerirte<sup>1)</sup>. Darauf wurde der alcoholische Auszug abgepresst und filtrirt und der Pressrückstand noch 2-mal in derselben Weise extrahirt. Die vereinigten Auszüge wurden bei 62—65 ° C. abdestillirt und zwar bei Luftverdünnung.

---

1) Ein Zusatz von Schwefel -- resp. Weinsäure beim Extrahiren erwies sich durch Vorversuche als unnöthig.

Damit die Erwärmung des Retorteninhaltes nicht zu lange andauere, wodurch vielleicht eine Zersetzung des Alkaloides hervorgerufen werden könnte, so wurden nur immer 2 Liter Flüssigkeit auf einmal in die Retorte gebracht und destillirt, wozu etwa 20—25 Minuten erforderlich sind, und dann der Rückstand in der Retorte gleich in eine Schale ausgegossen. Nach 24stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur hatten sich aus den Destillationsrückständen harzartige Substanzen und Chlorophyll in reichlicher Menge abgeschieden neben geringen Mengen eines fetten Oels. Von diesen Substanzen wurde die wässrige stark sauer reagirende Flüssigkeit durch Filtration getrennt und direct mit Aether ausgeschüttelt, um die letzten Reste von in der Flüssigkeit gelöst gebliebenem Harz, Chlorophyll und Oel zu entfernen; 5-maliges succesives Ausschütteln hatte der wässrigen Flüssigkeit alles in Aether Lösliche entzogen.

Da bei weiterem Ausschütteln mit Chloroform Aether hätte störend sein können, so wurde nach Abheben des Aethers, der in der wässrigen Flüssigkeit gelöst gebliebene Aether dadurch entfernt, dass so lange ein starker Luftstrom durchgeleitet wurde, als noch der Geruch nach Aether wahrzunehmen war. Dann wurde mit Natriumbicarbonat die Flüssigkeit schwach alkalisch gemacht und nun

mit Chloroform das Alkaloid ausgeschüttelt. Nach achtmaligem, jedesmal 10 Minuten andauerndem Behandeln mit Chloroform, war sämtliches Alkaloid von diesem aufgenommen worden. Nach Abdestilliren des grössten Theiles des Chloroforms und Verdunstenlassen des Restes bei gewöhnlicher Temperatur resultirt eine braune harzige Masse, in welcher dem unbewaffnetem Auge erkennbare Krystalle eingeschlossen sind.

Die Chloroformausschüttelung zeigt namentlich bei auffallendem Licht eine prachtvolle Fluorescenz ins Blaugrüne. Löst man den Verdunstungsrückstand in 2%iger Schwefelsäure auf und verdünnt darauf stark mit Wasser, so scheiden sich braune Flocken aus, welche abfiltrirt und mit Wasser gut ausgewaschen, sowohl in Säuren, als auch in Alcohol, Aether und Chloroform unlöslich sind, sich dagegen in Kalilauge leicht auflösen, aber keine Alkaloidreactionen geben.

Macht man, nachdem diese braune Substanz abfiltrirt worden, die schwefelsäurehaltige Flüssigkeit wieder alkalisch und schüttelt dann wieder mit Chloroform aus, so fluorescirt die immer noch braune Chloroformausschüttelung nicht mehr. Ob dieser fluorescirende Stoff sich in dem flockigen Niederschlage befand, welcher sich abschied, wenn die schwefelsaure Lösung des Rohalkaloides mit Wasser

verdünnt wurde, oder ob er sich zersetzt hatte, konnte ich nicht entscheiden, da es mir an der nöthigen Zeit fehlte ihn weiter zu verfolgen, doch werde ich bemüht sein in Zukunft ausführlicher über denselben zu berichten.

Da aus dem braunen harzigen Chloroformauschüttelungs-Rückstand die letzten Reste von Chloroform schwer zu entfernen sind, weil selbiges sehr energisch gebunden wird, das Alkaloid aber von Chloroform sehr leicht gelöst wird und in Folge dessen bei nachherigem Abscheiden des Alkaloides mit Alcohol, viel in Lösung gehen würde, so versetzte ich erst das Rohalkaloid mit wenig Alcohol und rührte zu einem Brei an, dann wurde der Alcohol verdunstet und mit ihm entwichen auch die letzten Reste von Chloroform. Nun wurde das trockene, fein verriebene Rohalkaloid mit 90 % Alcohol behandelt: dabei scheidet sich das Alkaloid als weisses Krystallmehl ab, während geringe Mengen des Alkaloides und der braune harzige Farbstoff in Lösung gehen. Durch Nachwaschen mit Alcohol und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Chloroform wird das Alkaloid in vollständig farblosen Krystallen erhalten, und selbst eine gesättigte Lösung in Chloroform (1 : 11) erscheint vollständig wasserhell. In seiner Pflanzenanalyse macht Prof. Dragendorff darauf aufmerksam, dass bei Abscheidung der Fette

aus Pflanzentheilen jene sehr oft eventuell vorhandene Alkaloide einschliessen; ferner hat Magister Jürgens<sup>1)</sup> bei der Behandlung des abgeschiedenen fetten Oeles von der Aconitindarstellung nicht unbedeutliche Mengen Alkaloid erhalten.

Da sich bei mir recht bedeutende Mengen von Harz, Oel und Chlorophyll abgeschieden hatten, so durfte ich darauf rechnen aus genannten Substanzen noch Alkaloid abzuscheiden.

Ich behandelte deshalb die Harz- und Chlorophyllmassen in der vorgeschriebenen Weise zu wiederholten Malen mit 2<sup>o</sup>/<sub>o</sub>-ger Schwefelsäure, machte darauf die filtrirte Flüssigkeit alkalisch und schüttelte mit Chloroform aus. Das Resultat war ein durchaus ergiebiges, da ich auf diese Weise etwa 80 <sup>o</sup>/<sub>o</sub> des auf anderem Wege isolirten reinen Alkaloides abscheiden konnte.

Um aus den Mutterlaugen auch noch Alkaloid abzuscheiden, wurde der Alcohol abdestillirt, der restirende braune harzige Rückstand bei gew. Temperatur getrocknet, fein verrieben und in 2<sup>o</sup>/<sub>o</sub>-ger Schwefelsäure aufgelöst, dann mit Wasser verdünnt, wobei sich noch viel Harz abschied, darauf sauer mit Chloroform ausgeschüttelt, wodurch auch noch

1) A. Jürgens. Beiträge zur Kenntniss der Alkaloide des Aconit. Napellus. Inaugural-Dissertation. Dorpat 1885.

Harz und Farbstoffe entfernt wurden, dann alkalisch gemacht und mit Benzol ausgeschüttelt.

Beim Ausschütteln des in den Mutterlaugen enthaltenen Alkaloides wählte ich deshalb Benzol, statt Chloroform, weil in den Mutterlaugen nur noch wenig Alkaloid enthalten war und dasselbe, wie ich schon früher erwähnte, in Benzol rascher und reiner übergeht. Nach sechsmaligem successivem Ausschütteln war alles Alkaloid aus der wässrigen Flüssigkeit entfernt worden, Nach Abdestilliren des Benzols scheidet sich das Alkaloid aus dem verbleibenden Rückstand gleich krystallinisch ab und kann durch Waschen mit Alcohol und Umkrystalliren aus Chloroform rein erhalten werden.

Sowohl das aus den Mutterlaugen, als auch das aus dem Harz und Chlorophyll abgeschiedene Alkaloid erwies sich bei der Elementaranalyse als identisch mit dem Alkaloid, welches aus dem wässrigen Destillationsrückstande des alcoholischen Auszuges abgeschieden war.

Hannon gibt in seiner Abhandlung über Fumarin an, dass im Kraut von *Fumaria officin.* 3—5 % des wirksamen Principes enthalten seien, doch ist es nicht denkbar, dass er diese Zahlen auf reines Alkaloid bezogen hat, denn ich habe bei sorgfältigster Arbeit nicht mehr als etwa 0,04 % reines Alkaloid erhalten können. Die Ausführung einer ge-

nauen quantitativen Bestimmung des im Kraute enthaltenen Alkaloides durch Titriren mit Kaliumquecksilberjodid wurde zur Unmöglichkeit, weil mit dem Alkaloid zusammen auch der braune Farbstoff herausgefällt wird, wodurch die Alkaloidmenge zu gross gefunden wurde. Nach dem Ausfall der Titrirung hätte ich über 200 Gramm Fumarin erhalten müssen, da ich 45 Kilogramm trockenes Kraut verarbeitet habe. In der That habe ich nicht mehr als 15 Gramm reines Alkaloid gewonnen.

Um zu constatiren, ob dreimaliges Extrahiren des Krautes genügt, uns alles Alkaloid daraus abzuscheiden, macerirte ich 300 Gramm des Pressrückstandes mit der genügenden Menge 2 $\%$ -ger Schwefelsäure, dampfte auf ein geringeres Volumen den abgepressten Auszug ein, versetzte darauf mit der vierfachen Menge 96 $\%$  Alcohols zur Abscheidung von schleimartigen Stoffen, destillirte nach der Filtration den Alcohol ab, machte den schwefelsäurehaltigen Rückstand alkalisch und schüttelte mit Chloroform aus. Nach Verdunsten des Chloroforms hinterblieb ein sehr geringer brauner Rückstand, welcher, in wenig verdünnter Schwefelsäure aufgenommen, mit Kaliumquecksilberjodid nur eine sehr geringe Fällung gab.

## Chemische Zusammensetzung des Fumarins.

Behufs Ausführung der Elementaranalyse des reinen Fumarins wurde dasselbe erst bei  $110^{\circ}$  bis zum constanten Gewicht getrocknet, wobei ein Gewichtsverlust von  $0,2\%$  sich ergab, was jedenfalls nur auf hygroskopische Feuchtigkeit zu beziehen ist.

Die Verbrennung wurde im Sauerstoffstrome ausgeführt, bei vorgelegtem Kupferoxyd und Anwendung einer Silberspirale, wobei ich zu folgenden Resultaten gelangte:

gr. Subst.	gr. CO <sup>2</sup>	% C	H <sup>2</sup> O	% H.
I 0,3 gaben	0,793	= 72,08	und 0,148	= 5,45
II 0,3 »	0,7845	= 71,31	0,146	= 5,38
III 0,3 »	0,7935	= 72,31	0,145	= 5,34
IV 0,3 »	0,788	= 71,63	0,143	= 5,27
V 0,3 »	0,786	= 71,45	0,142	= 5,26

hiervon das Mittel, ergibt:  $71,72\%$  C und  $5,34\%$  H

Zur Bestimmung des Stickstoff's benutzte ich das von Arnold<sup>1)</sup> modificirte Will-Varrentrapp'sche Verfahren, welcher den Natronkalk mit ameisensaurem und unterschwefligsaurem Natron mischen lässt.

1) Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. Bd. XVIII, pg. 806. Jhg. 1885.

Bevor ich das Ergebniss der Stickstoffanalysen hier anführe, muss ich noch hervorheben, dass das Gemisch schon an und für sich beim Verbrennen eine geringe Menge Ammoniak entwickelt, was wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, dass das ameisensaure oder unterschweflige Natron nicht ganz frei von organischen Stickstoff-enthaltenden Substanzen gewesen ist. Um nun festzustellen, wieviel Ammoniak sich dabei entwickelt, wurde ein abgewogenes Quantum der Mischung der Verbrennung unterworfen und Normal-Schwefelsäure vorgelegt. Beim Zurücktitriren mit  $\frac{1}{5}$  Normal-Natronlauge erwies es sich, dass auf je 10 Gramm der Mischung 0,162 Ccm. normale Schwefelsäure in Abrechnung zu bringen sind, welche Correctur denn auch beim Verbrennen des Fumarins in Anwendung gebracht wurde, indem stets ein genau gewogenes Quantum der Mischung genommen wurde.

Bei der Verbrennung von Fumarin wurde gleichfalls Normal-Schwefelsäure vorgelegt und mit  $\frac{1}{5}$  Normal-Natronlauge zurücktitrirt.

I. 0,3 g. Fumarin verbrauchten 0,9C cm. Säure  
 = 0,0126 g. = 4,2 % Stickstoff.

II. 0,3 g. Fumarin verbrauchten 0,88 Ccm. Säure  
 = 0,01232 g. = 4,11 % Stickstoff. Das ergibt im Mittel 4,16 % Stickstoff.

Um ferner die Molekulargrösse und dadurch

auch die Formel des Fumarins zu ermitteln, versuchte ich das Platin- und Golddoppelsalz des Fumarins darzustellen und zu analysiren. Zu dem Zwecke löste ich das reine Alkaloid in der erforderlichen Menge verdünnter Salzsäure und setzte darauf Platinchlorid in ganz geringem Ueberschuss zu. Der entstandene flockige hellgelbe Niederschlag wurde sofort auf ein Filter gebracht, mit wenig Wasser nachgewaschen, erst zwischen Fliesspapier abgepresst und dann über Aetzkalk und Schwefelsäure getrocknet.

Nach 24 Stunden wurde das Fumarinplatinchlorid zunächst bei  $110^{\circ}$  C. getrocknet; bei dieser Temperatur blieb das Salz unverändert, oder färbte sich doch nicht dunkler. Dabei verloren 0,82 g. der Verbindung 0,028 g. an Gewicht = 3,4 %.

Beim Einäschern der bei  $110^{\circ}$  getrockneten Verbindung ergaben bei 2 Versuchen 0,2 grm. im Mittel 0,0335 g. Platin = 16,75 %, woraus sich die Zahl 383 als Molekulargewicht für Fumarin berechnet. Da sich jedoch das Fumarinplatinchlorid durch Wasser schon zu zersetzen scheint und in Folge dessen auch nicht auf eine constante Zusammensetzung des Salzes gerechnet werden kann, so lege ich auch auf die Analyse desselben keinen besonderen Werth.

Sehr gute Resultate dagegen giebt das Fumarin-Goldchlorid. Dieses wurde in derselben Weise wie

die Platinverbindung dargestellt, indem das neutrale salzsaure Fumarin mit Goldchlorid gefällt wurde; der braune flockige Niederschlag konnte besser mit Wasser ausgewaschen werden, da er sich als in Wasser sehr schwer löslich erwies. Nachdem der Niederschlag zwischen Fliesspapier abgepresst worden war, wurde er über Schwefelsäure und Aetzkali getrocknet. Sowohl das Gold-Doppelsalz, als auch das des Platins erwiesen sich unter dem Microscope als amorph.

Nach 24 Stunden wurden 1,219 g. des Fumarin-Goldchlorids bei  $110^{\circ}$  bis zum constanten Gewicht getrocknet und ergaben dabei einen Gewichtsverlust von 0,005 g. = 0,41 %.

Beim Einäschern ergaben 0,2 g. bei 2 Analysen der Goldverbindung im Mittel, 0,057 g. Gold = 28,5 % = dem Molekulargewicht 351.

Zieht man die Zahlen, welche Kohlenstoff = 71,72 %, Wasserstoff 5,34 % und Stickstoff 4,16 % in Procenten ergeben von 100 ab, so bleibt für Sauerstoff die Zahl = 18,78 % nach, woraus sich ferner folgende Verhältnisszahlen ergeben:

für C. 5,97	}	=	C. 20,58
„ H. 5,34			H. 18,41
„ O. 1,17			O. 4,03
„ N. 0,29			N. 1,00

Die Formel  $C^{21} H^{18} NO^4$  Molekulargewicht 348, verlangt 28,61 % Gold, gefunden wurden 28,5 % = dem Molekulargewicht 351. Die Formel  $C^{21} H^{19} NO^4$  Molekulargewicht 349 verlangt Gold 28,54 %. Die Formel  $C^{21} H^{19} NO^4$ , für welche ich mich entschieden habe, verlangt ferner in %

C. 72,20 %	gefunden	C. 71,72 %
H. 5,44 %	»	H. 5,34 %
N. 4,01 %	»	N. 4,16 %
O. 18,34 %	Differenz für	O. 18,78 %

Ferner wurden Sättigungsversuche mit  $\frac{1}{10}$  Normal-Schwefelsäure vorgenommen, um auch dadurch die Molekulargrösse controlliren zu können. Zu diesem Zweck wurde das bei 110° C. getrocknete fein verriebene Fumarin in einem Achatmörser so lange tropfenweise mit der Säure versetzt, bis vollständige Lösung und neutrale Reaction eingetreten war. Als Indicator wurde Lacmuspapier benutzt.

I, 1 g. Fumarin verbrauchte 0,1421 g.  $H^2SO^4$  = 14,21 %  
 II, 1 g. „ „ „ 0,143 g.  $H^2SO^4$  = 14,3 %

Das schwefelsaure Fumarin =  $(C^{21}H^{19}NO^4)^2 + H^2SO^4$  verlangt 14,04 %  $H^2SO^4$ . Gefunden wurden im Mittel 14,25 %.

Da ich nur wenig Alkaloid zur Verfügung hatte, so musste ich leider Sättigungsversuche mit anderen Säuren unterlassen.

## Sonstiges Verhalten des Fumarins und einiger seiner Salze.

Von Salzen des Fumarins konnte ich leider auch nur wenige und diese nur in sehr geringer Menge darstellen, da ich, wie schon erwähnt, nur wenig Alkaloid zur Verfügung hatte und das meiste bei den Elementar- und Stickstoffanalysen verbraucht hatte.

Ausserdem suchte ich die Bromverbindung darzustellen und bereitete zu dem Zweck eine concentrirte Lösung des schwefelsauren Fumarins. Diese wurde so lange mit concentrirtem Bromwasser versetzt als noch eine Fällung entstand, der Niederschlag von Bromfumarin wurde auf einem Filter mit Wasser nachgewaschen, zwischen Fliesspapier abgepresst und über Schwefelsäure getrocknet. Der dunkelgelbe Niederschlag roch nach 2-tägigem Stehen über Schwefelsäure noch stark nach Brom. Bei einer Trockenbestimmung bei  $60-70^{\circ}$  färbte sich die Verbindung dunkelrothbraun und verlor in der Zeit von 2 Stunden 4,67 % an Gewicht. Da bei 2-tägigem Erwärmen selbst bis auf  $100^{\circ}$  kein konstantes Gewicht zu erzielen war und das Salz noch immer nach Brom roch, so sah ich von einem weiteren Trocknen bei

erhöhter Temperatur ab und schritt zur Analyse der Bromverbindung, wobei ich das Verfahren von Volhard anwandte, um den Bromgehalt zu bestimmen. Die bloß über Schwefelsäure 2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Verbindung wurde mit dem 40-fachen ihres Gewichts einer Mischung aus Salpeter und Soda geglüht, dann mit Salpetersäure übersättigt und nachdem alle Kohlensäure entwichen war, titirt. 0,1 g. Bromfumarin erforderte 4,6 Cc.  $\frac{1}{10}$  Normal-Silberlösung = 0,0368 g. oder 36,8% Brom. 0,1 g. der 2 Tage bei erhöhter Temperatur getrockneten Verbindung erforderte 3,65 Cc.  $\frac{1}{10}$  Normal-Silberlösung = 0,02848 g. oder 28,48% Brom. Die Monobrom-Verbindung verlangt 18,69% Brom, die Dibrom-Verbindung 31,55% Brom und die Tribrom-Verbindung 40,95% Brom.

Aus den gefundenen und berechneten Zahlen ist anzunehmen, dass der Niederschlag von Bromfumarin als Tribrom-Verbindung herausgefallen war, mit 40,95% Brom.; alsdann bei 2-tägigem Stehen ein Theil des Broms abgedunstet war, da die Verbindung beständig nach Brom roch und nur noch 36,8% Brom angezeigt wurden, und dass schliesslich eine Dibromverbindung vorlag mit 31,55% Brom, welche bei weiterem Trocknen bei erhöhter Temperatur noch Brom abgab, so dass nur noch 28,48% Brom vorhanden waren.

Um annähernd wenigstens zu bestimmen wieviel Brom durch Fumarin anfangs gebunden wird, versuchte ich mit Bromwasser von bekanntem Bromgehalt eine Fällung vorzunehmen, aber auch resultatlos, da schon in der Mischung viel freies Brom wahrzunehmen war, ehe überhaupt eine vollständige Fällung erzielt war. Ich stand deshalb von einer weiteren quantitativen Bestimmung des gebundenen Brom's ab.

Das Bromfumarin, wie ich es durch Fällern mit Bromwasser im Ueberschuss und Trocknen über Schwefelsäure erhielt, ist amorph, in viel Wasser löst es sich auf, in Alcohol, Aether und Chloroform ist es schwer löslich, die Chloroformlösung hinterlässt beim Verdunsten einen gelbbraunen amorphen Rückstand. Das Jodfumarin wurde nicht dargestellt. Das Bromwasserstoff- und Jodwasserstoff-Fumarin wurde nur in sehr geringen Mengen dargestellt und da die Krystalle schon beim Trocknen gelb wurden und nach Brom resp. Jod rochen, so sah ich von einer Bestimmung des Broms resp. Jods ab. Beide Salze sind in Wasser, desgleichen auch in Alcohol, Aether und Chloroform schwer löslich. Das salzsaure und salpetersaure Fumarin sind gleichfalls in Wasser schwer löslich und crystallisiren gut. Das essigsaure Salz ist in Wasser sehr leicht löslich, das schwefelsaure Salz leicht löslich; beide crystallisiren ebenfalls sehr gut.

Das salzsaure, salpetersaure und essigsaurer Fumarin crystallisiren in langen zugespitzten Nadeln in Büscheln und Garben angeordnet, das schwefelsaure Fumarin in kurzen dicken monoklinen Prismen (Protoprisma in Combination mit abgeleitetem) mit basischer Endfläche.

Ferner wurde mit Mayer'scher Kaliumquecksilberjodid-Lösung eine Verbindung dargestellt, um zu constatiren, welche Zusammensetzung das Fumarin-Quecksilberjodid hat.

Beim Titiren mit Mayer'scher Lösung entspricht jeder Cc. derselben 0,02105 g. Fumarin, müsste aber, wenn man die Formel  $C^2H^9NO^4$  zu Grunde legt, 0,0349 g., resp. der Hälfte = 0,01745 g. Fumarin entsprechen; dass jedoch nur 0,02105 g. Alkaloid angezeigt werden, wird sich wohl dadurch erklären lassen, dass zur vollständigen Fällung des Alkaloides ein Ueberschuss von Mayer'scher Lösung erforderlich ist.

Ferner spricht auch der Umstand, dass das Fumarin-Quecksilberjodid sich beim Filtriren sehr rasch gelb färbt, dafür, dass möglicher Weise eine theilweise Zersetzung des Niederschlages stattfindet.

Da bei der quantitativen Analyse des Fumarin-Quecksilberjodids mit Schwefelwasserstoff eine vollständige Abscheidung des Quecksilbers sehr erschwert wird, und sich das Jod durch Schmelzen

der Verbindung mit einem Gemisch aus Soda und Salpeter, nicht gut bestimmen lässt, so schlug ich folgendes Verfahren ein:

0,1 g. Fumarin-Quecksilberjodid wurde erst mit wenig Wasser ganz fein verrieben, dann bis zum ganz geringen Ueberschuss mit mehrfach Schwefelammonium versetzt. Dadurch fiel das gebildete Schwefel-Quecksilber als schwerer, fast körniger Niederschlag mit einem Theil des Fumarins sofort zu Boden, während das Jod an Ammoniak gebunden wurde und ein geringer Theil des Alkaloides in der Flüssigkeit gelöst blieb. Das Schwefel-Quecksilber wurde von dem ausgeschiedenen Alkaloid abfiltrirt, ausgewaschen und bei  $100^{\circ}$  getrocknet; alsdann mit Chloroform so lange ausgewaschen, als Chloroform noch etwas aufnahm, dann nochmals bei  $110^{\circ}$  getrocknet und mit dem vorher gewogenen Filter auf die Wage gebracht, wodurch 21,46 % aeq. 0,0249 HgS Quecksilber angezeigt wurden. Der bei  $110^{\circ}$  getrocknete Chloroform-Verdunstungsrückstand ergab 22 % aeq. 0,022 g. Alkaloid. Filtrat und Waschwasser vom Schwefel-Quecksilber wurden mit Zinknitrat im Ueberschuss geschüttelt, um den Schwefel aus dem überschüssig zugesetzten Schwefelammonium zu entfernen, das ausgeschiedene Schwefelzink und Zinkoxydhydrat abfiltrirt und ausgewaschen. Aus dem Filtrat konnte jetzt das Jod mit Silber-

nitrat als Jodsilber gefällt werden und ergab beim Wiegen 39,36 % Jod aeq. 0,0729 AgJ. Das Filtrat von Jodsilber wurde mit Chloroform erschöpft und ergab beim Verdunsten des Chloroforms 12,6 % = aeq. 0,01257 g.

Fumarin im Ganzen also 34,6 %.

Eine Verbindung von der Zusammensetzung  $C^2H^{19}NO^4HJ + HgJ^2$  verlangt 37,48% Fumarin, 21,48% Quecksilber und 40,92% Jod, welche Zusammensetzung denn wohl auch dem Fumarin-Quecksilberjodid zukommt; gefunden wurden Fumarin 34,6%, Quecksilber 21,45% und Jod 39,6%. Eine Verbindung von der Zusammensetzung  $(C^2H^{19}NO^4HJ)^2 + HgJ^2$  verlangt 49,57% Fumarin, 14,2% Quecksilber und 36,07% Jod.

Das reine Fumarin, wie es durch Abscheiden mit Alcohol erhalten wird, krystallisirt wasserfrei, in länglichen monoklinen Prismen der Combination  $\infty P. OP. P. \infty$ , und verliert, wie ich schon angeführt habe, beim Erhitzen auf  $110^{\circ}$  nur 0,2% seines Gewichtes. Auf die Zunge gebracht, lässt es kaum einen Geschmack wahrnehmen, seine Lösung in Säuren dagegen schmeckt sehr bedeutend bitter. Bis auf  $110^{\circ}$  erhitzt, bleibt das Fumarin farblos, wird es über diese Temperatur hinaus erhitzt, so färbt es sich gelb und schmilzt bei  $189,87^{\circ} C.$  (corrig) zu einer hellbraunen Masse zusammen, über  $200^{\circ}$  hinaus

fängt es an aromatisch riechende Dämpfe zu entwickeln, welche an den Geruch von Chinioidin erinnern; zuletzt hinterbleibt eine sehr poröse Kohle, welche auf Platinblech geglüht ohne Hinterlassung von Asche verbrennt.

Löslichkeitsversuche mit reinem Fumarin wurden in der Weise ausgeführt, dass das bei  $110^{\circ}$  getrocknete ganz fein verriebene Salz mit den betreffenden Flüssigkeiten übergossen 3 Tage unter häufigem Umschütteln stehen gelassen wurde. Die Lösungsmittel waren in solchen Mengen gewählt, dass ein Ueberschuss von Alkaloid vorhanden war. Ausgeführt wurden je 2 Bestimmungen, von denen ich hier das Mittel anführe:

I. Benzol.

8,88 g. gesättigte Lösung enthielten 0,11285 g. Fumarin, d. i. 1 g. Fumarin brauchte 78,68 g. Benzol zur Lösung.

II. Aether officinalis sp. Gew. 0,782.

7,109 gesättigte Lösung enthielten 0,0103 g. Fumarin, d. i. 1 g. Fumarin brauchte 690,19 g. Aether officinalis zur Lösung.

III. Aether absolutus sp. Gew. 0,72.

7,077 g. gesättigte Lösung enthielten 0,0086 g. Fumarin, d. i. 1 g. Fumarin brauchte 822,9 g. Aether absolut. zur Lösung.

- IV. Alcohol von 99 % Tr.  
7,958 g. gesättigte Lösung enthielten 0,0096 g.  
Fumarin, d. i. 1 g. Fumarin brauchte 828,95 g.  
Alcohol von 99 % Tr. zur Lösung.
- V. Alcohol von 90 % Tr.  
8,229 g. gesättigte Lösung enthielten 0,00985 g.  
Fumarin, d. i. 1 g. Fumarin brauchte 839,63 g.  
Alcohol von 90 % Tr. zur Lösung.
- VI. Alcohol von 70 % Tr.  
8,92 g. gesättigte Lösung enthielten 0,0066 g.  
Fumarin, d. i. 1 g. Fumarin brauchte 1351,51 g.  
Alcohol von 70 % Tr. zur Lösung.
- VII. Wasser.  
10,0265 g. gesättigte Lösung enthielten 0,00315 g.  
Fumarin, d. i. 1 g. Fumarin brauchte 3183,0 g.  
Wasser zur Lösung.
- VIII. Petrolaether sp. Gew. 0,633 bei 14° C.  
6,113 g. gesättigte Lösung enthielten 0,0005 g.  
Fumarin, d. i. 1 g. Fumarin brauchte 12226,0 g.  
Petrolaether sp. Gew. 0,633 zur Lösung.

In Chloroform löst sich das Fumarin sehr leicht und erfordert 1 g. Fumarin 11,2 g. Chloroform zur Lösung.

Bei sämtlichen Löslichkeitsbestimmungen wurde der Verdunstungsrückstand erst 2 Tage über Schwe-

felsäure und Aetzkalk getrocknet und dann die Wägung vorgenommen. Die Temperatur, bei der die Lösungen gewogen wurden, betrug 18,5 C.

Um das Fumarin auch auf sein optisches Verhalten zu prüfen, benutzte ich eine 9 % wässrige Lösung des neutralen schwefelsauren Fumarins. Dabei erwies sich das Fumarin als optisch inactiv, indem ich bei Tages- als auch bei Natron-Licht für das leere und gefüllte Rohr genau dieselben Zahlen fand.

---

### Farbenreactionen des Fumarins.

Hervorzuheben ist vor allen Dingen die prachtvolle Violetfärbung des Fumarins mit conc. Schwefelsäure. Ferner wird das Fumarin übergossen mit: Erdmanns Reagens, erst gelb, dann grün und violet, mit Fröhdes Reagens sofort violet, dann dunkelgrün, mit Vanadinschwefelsäure gleich anhaltend intensiv smaragdgrün und erst nach Stunden gelblichgrün, mit concentrirter Salpetersäure gleich blassgelb, nach einiger Zeit hellbraun, mit conc. Salzsäure farblos, nach einigen Stunden ganz schwach gelb, mit Schwefelsäure und Zucker gleich schmutzig violet, mit Selen-schwefelsäure hellviolet. Mit Chlorwasser nimmt es keine Färbung, mit Schwefelsäure und Bromwasser eine schmutzig violettbraune an; mit Schwefelsäure und Salpeter wird es an den Stellen, wo der Salpeter sich löst, erst grün, dann violet, zuletzt gelb. Characteristisch ist ferner die Reaction mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat, welche sehr viel Aehnlichkeit mit der Strychnin-

reaction hat. Versetzt man nämlich eine Lösung von Fumarin mit Kaliumbichromat, so entsteht ein Niederschlag von chromsaurem Fumarin, welcher anfangs amorph ist, aber nach einigen Stunden crystallinisch wird. Setzt man nun zum chromsauren Fumarin conc. Schwefelsäure hinzu, so tritt eine intensive grüne und violete Streifung hervor, welche nach einigen Minuten in's Grüne übergeht, während sich Strychnin, ebenso behandelt, roth verfärbt.

Schliesslich will ich hier noch das Verhalten des Fumarin's gegen Alkaloid-Gruppenreagenten anführen; es wurde immer 1 Ccm. der Lösung genommen. Jodwasser ruft noch in einer Lösung von 1 : 120000 eine schwache, aber erkennbare Trübung hervor. Kaliumquecksilberjodid bei Verdünnung von 1 : 120000 noch deutliche Trübung, die Grenze der noch erkennbaren Trübung liegt bei 1 : 150000. Die Grenze der erkennbaren Trübung mit Jodkalium bei 1 : 80000, ferner mit Bromkalium und Picrinsäure bei 1 : 55000, mit Bromwasser, Phosphorwolframsäure und mit Phosphor-Molybdänsäure bei 1 : 30000, mit Goldchlorid bei 1 : 20000, mit Tannin bei 1 : 50000, mit Platinchlorid bei 1 : 1700.

## A n h a n g.

---

### Darstellungsweise des Corydalin's.

Bevor ich zur Darstellungsmethode des Corydalins übergehe, welche eine Combination früherer Methoden und der Ausschüttellungs-methode von Prof. Dragendorff ist, will ich vorausschicken, dass ich die früher erschienenen Abhandlungen über Corydalin hier garnicht berücksichtigen werde, da ich es mir lediglich zur Aufgabe gemacht habe das Corydalin rein darzustellen, die Formel der reinen Base zu ermitteln und Vergleiche zwischen Corydalin und Fumarin zu ziehen. Ich behalte es mir vor an anderer Stelle ausführlicher über die Literatur, die Darstellung und die Eigenschaften des Corydalins zu berichten.

Um das Corydalin aus den Knollen von *Corydalis cava* abzuschneiden, extrahirte ich die grob gepulverten Knollen dreimal hinter einander mit der 4-fachen Menge 80° Alcohols. Die vereinigten und filtrirten Auszüge wurden in derselben Weise, wie bei der Darstellung des Fumarins angegeben, bei Luftverdünnung der Destillation unterworfen. Der

stark sauer reagirende Destillationsrückstand wurde vom ausgeschiedenen Harz und Oel abfiltrirt, direct mit Aether ausgeschüttelt, welcher aus saurer Lösung einiges Corydalin aufnahm. Alsdann wurde mit Natriumbicarbonat alkalisch gemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt, in welches der Rest des Alkaloides neben viel Farbstoff überging. Der Rückstand, der nach Verdunsten des Chloroforms hinterblieb, wurde mit der zur Lösung nöthigen Menge Salzsäure versetzt und unter die Luftpumpe gebracht. Schon nach 24 Stunden hatten sich am Boden des Gefässes fast farblose Nadelbüschel des salzsauren Salzes angesetzt, welche in der Folge an Grösse und Menge zunahmen. Das so gewonnene farblose salzsaure Corydalin wurde mit wenig Wasser nachgewaschen, in der zur Lösung erforderlichen Menge Wassers aufgelöst, die Lösung mit Natriumbicarbonat alkalisch gemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach Verdunsten des Chloroforms resultirte die reine Base in fast ungefärbten Krystallen, welche durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Chloroform völlig farblos erhalten wurden.

Die Elementar- und Stickstoffanalyse des Corydalins ergab folgende Zahlen: Kohlenstoff 78,40%, Wasserstoff 6,11%, Stickstoff 4,49%, Differenz für Sauerstoff 11%. Ich habe mich für die Formel  $C^{20}H^{19}NO^2$  entschieden, welcher das Molekulargewicht 205 entspricht.

Diese Formel verlangt in %

berechnet	gefunden
C. 78,68 %	C. 78,48 %
H. 6,22 »	H. 6,11 »
N. 4,59 »	N. 4,49 »
O. 10,49 »	O. 11,00 »

Ferner verlangt das Goldsalz =  $C^{20}H^{19}NO^2HCl$  +  $AuCl^3$  30,49 % Gold. Gefunden wurden 30,26 %, woraus sich das Molekulargewicht 310 berechnen würde.

Bei Sättigungsversuchen mit  $\frac{1}{10}$  Normal-Oxalsäure =  $C^2H^2O^4 + 2H^2O$ , Molekulargewicht 126, erforderten bei 2 Versuchen im Mittel 0,1 g. Corydalin 3,35 Ccm.  $\frac{1}{10}$  N.-Oxalsäure = 21,1 % Oxalsäure. Die Verbindung  $(C^{20}H^{19}NO^2) + C^2H^2O^4 + 2H^2O$  verlangt 20,65 % Oxalsäure.

Erhitzt man das Corydalin ganz allmählig, so färbt es sich bei etwa 135° C. gelb, bei weiterem Erhitzen wird es immer dunkler und bei 190° fängt es an zu verkohlen, ohne vorher zu schmelzen, dagegen schmilzt es rasch erhitzt bei 197° C. (corrig.) Wird das Corydalingoldchlorid längere Zeit auf 130° erhitzt, so wird es völlig schwarz, indem Verkohlung der Substanz stattfindet.

Diese über das Verhalten und die chemische Zusammensetzung des Corydalin's gemachten Angaben genügen, glaube ich vollkommen, um den Be-

weis führen zu können, dass das Fumarin und Corydalin nicht identisch sind.

Der bequemeren Uebersicht halber stelle ich hier die procentische Zusammensetzung des Fumarins und des Corydalins zusammen.

Fumarin besteht aus:		Corydalin besteht aus:	
C. 72,20 %	) } = C <sup>2</sup> H <sup>19</sup> NO <sup>4</sup>	C. 78,67 %	) } = C <sup>20</sup> H <sup>19</sup> NO <sup>2</sup>
H. 5,44 »		H. 6,22 »	
N. 18,34 »		N. 10,49 »	
O. 4,01 »		O. 4,59 »	

Das Fumarin verlangt im Golddoppelsalz 28,54 % Gold, gefunden 28,5 %. Das Corydalin verlangt im Golddoppelsalz 30,49 % Gold, gefunden 30,26 %.

Das Fumaringoldchlorid bleibt selbst stundenlang auf 130° erhitzt, unverändert, das Corydalin-goldchlorid verkohlt bei dieser Behandlung.

Fumarin, bis auf 180° erhitzt bleibt unverändert, Corydalin färbt sich schon bei 135° gelblich.

Jeder Ccm. Mayerschen Lösung entspricht 0,0312 Corydalin, aber nur 0,02105 Fumarin.

Auch die Farbenreactionen sind nicht gleich bei Fumarin und Corydalin. Fumarin wird mit conc. Schwefelsäure sofort intensiv violet, Corydalin bleibt farblos und erst nach Stunden tritt eine ganz blasse Violettfärbung ein. Corydalin wird, mit conc. Salpetersäure übergossen, sofort intensiv goldgelb, Fu-

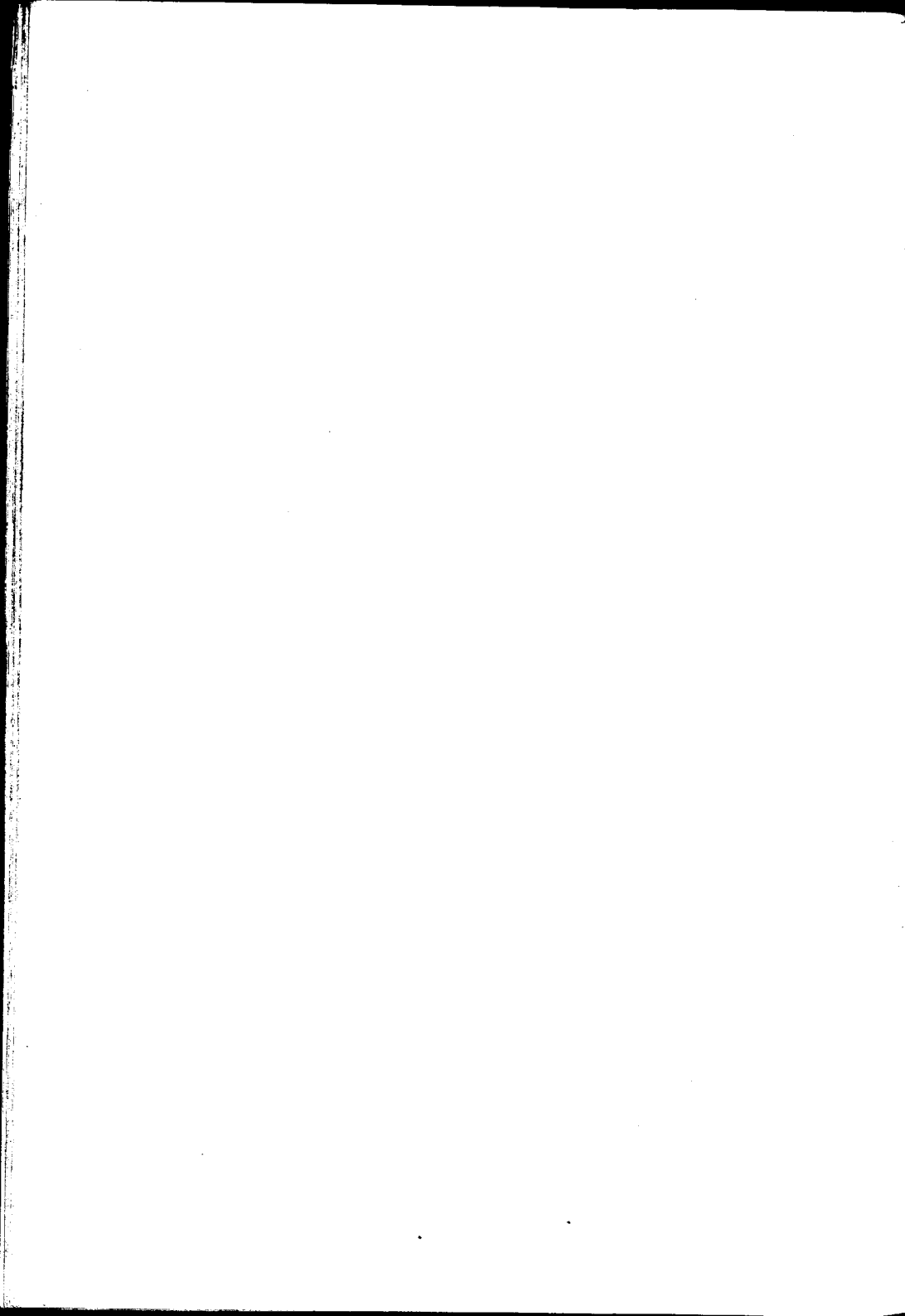
marin nur ganz schwach gelblich und erst nach längerem Stehen dunkelgelb. Fumarin mit Fröhdes Reagens behandelt, wird sofort intensiv violet-grün und dann grün, Corydalin prachtvoll smaragd-grün und dann schmutzig violet.

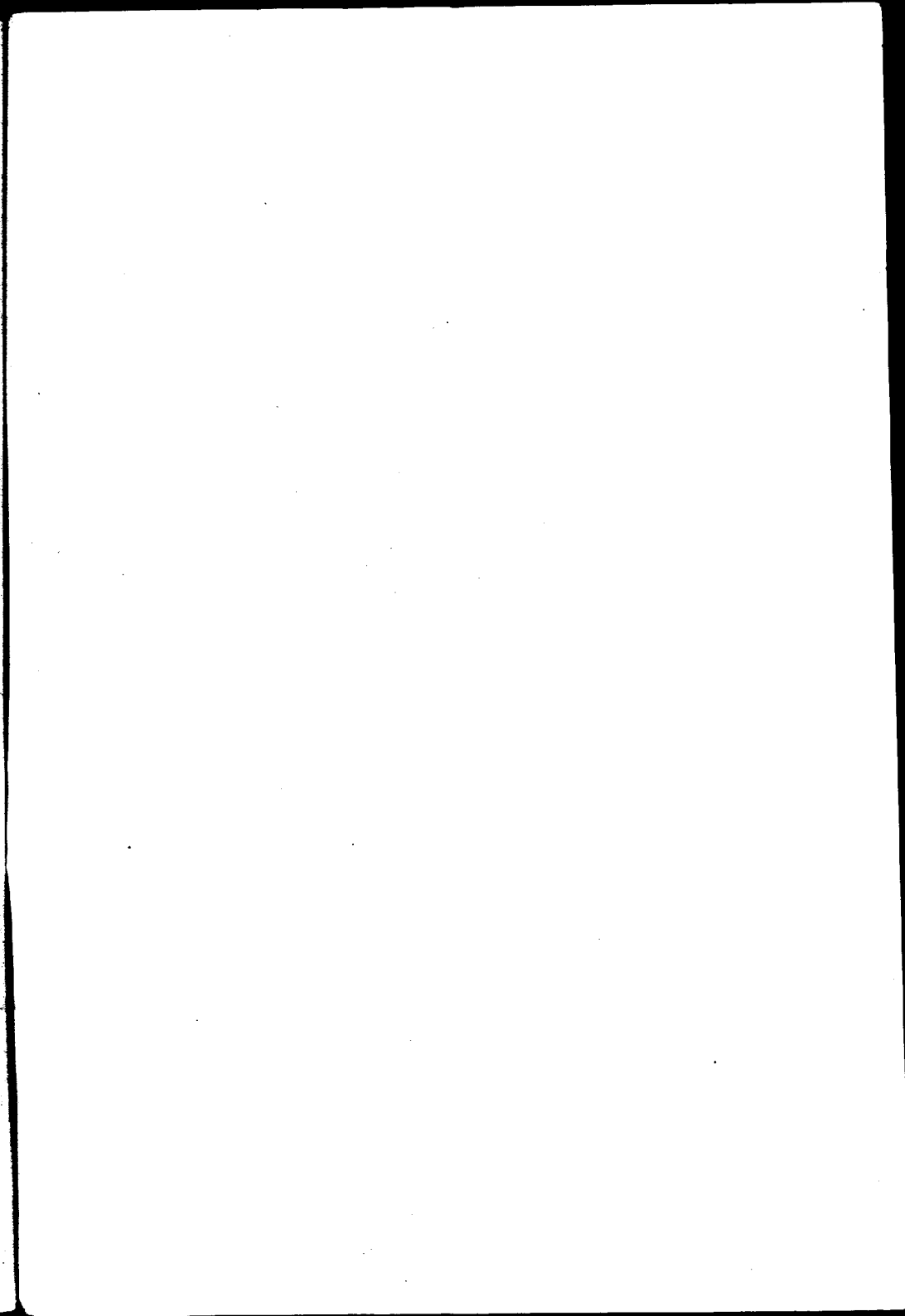
Leider muss ich meine Untersuchungen über die Eigenschaften des Fumarins als den Gegenstand nicht erschöpfend betrachten. Ich hoffe aber in Zukunft dieses Thema noch weiter verfolgen und namentlich die Zersetzungsproducte des Fumarins studiren zu können.

# Thesen.

---

- I. Hannon's physiologisch-chemische Untersuchungen über Fumarin haben, da er mit unreinem Material arbeitete, keinen wissenschaftlichen Werth.
- II. Fumarin wird wegen seines hohen Preises als Arzneimittel keine Verwendung finden.
- III. In den Corydalisknollen sind mindestens zwei Alkaloide enthalten.
- IV. Der Mensch ist nicht **nur** Herbivore, sondern Omnivore.
- V. Glycerin als Antisepticum geräth in der medicinischen Praxis in Vergessenheit.
- VI. Schüttelmixturen sollten eigentlich überhaupt nicht verordnet werden.
- VII. Der Zusatz von Crocus zu Empl. galbani crocatum ist ein wirkungsloses und deshalb überflüssiges Vertheuerungsmittel.
- VIII. Bei Angabe der Maximaldosis von strengwirkenden Substanzen kommen in ein und derselben Pharmacopoe Widersprüche vor.







13252

1645