

welches aber sehr leicht dadurch beseitigt werden kann, dass man den Reductionsprocess im Wasserstoffstrome wiederholt und nochmals mit 20procent. Salzsäure auskocht. Die dann zurückbleibende Titansäure ist stets eisenfrei.

Erlangen, im Februar 1890.

69. A. Hilger und O. Buchner: Zur chemischen Charakteristik der Bestandtheile des isländischen Mooses.

[Mittheilung aus dem pharmaceutischen Institute und Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 20. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Knop und Schnedermann¹⁾ haben sich zunächst eingehend mit der Isolirung und dem Studium zweier Bestandtheile des isländischen Mooses beschäftigt, der Lichestearinsäure und Cetrarsäure, über welche früher von Herberger²⁾, Bolley³⁾ und Anderen gearbeitet worden war. Die Lichestearinsäure, welcher Strecker auf Grund der Analysen von Knop und Schnedermann die Formel $C_{14}H_{24}O_3$ und deren Salzen $C_{14}H_{23}MO_3$ zuweist, bildet weisse, lockere, aus perlgänzenden Blättchen bestehende Massen, ohne Geruch, von kratzendem, aber nicht bitterem Geschmack, Schmelzpunkt 120° , in Alkohol löslich.

Die Cetrarsäure, $C_{13}H_{16}O_3$, bildet ein schneeweisses, lockeres Gewebe von glänzenden, haarfeinen Nadeln, in Alkohol löslich. Reichlich zu Gebote stehendes Material, isländisches Moos (*Cetrarea islandica*) gab Veranlassung, die Darstellung dieser beiden Körper, sowie die chemische Charakteristik derselben weiter zu verfolgen.

Lichestearinsäure.

In Betreff der Darstellung dieses Körpers wurde folgender Weg der Arbeit als der zweckmässigste erkannt.

Die Flechte wird zerkleinert zu grobem Pulver, mit Petroleumäther vollkommen extrahirt und dieser Auszug durch Abdestilliren zur Trockne gebracht. Der erhaltene Rückstand wurde mit siedendem Wasser angerührt und hierauf während des Siedens kleine Zusätze von

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 55, 164.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 21, 137.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 54, 143 und 86, 50.

Natriumhydrocarbonat zugegeben und zwar mit der Vorsicht, dass ein Theil dieses Petroleumätherauszugrückstandes ungelöst bleibt. Die erhaltene Lösung wird siedendheiss filtrirt und hierauf mit überschüssiger Salzsäure versetzt. Der erhaltene, noch stark gefärbte Niederschlag, welcher die Lichestearinsäure einschliesst, wird nach dem Abpressen zum Zwecke der Beseitigung der Feuchtigkeit durch wiederholtes Lösen und Umkrystallisiren aus Petroleumäther vom Farbstoffe vollkommen befreit, wobei auch die Anwendung von Thierkohle gute Dienste leistet. Endlich empfiehlt sich wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol.

Die Lichestearinsäure bildet, auf diese Weise hergestellt, weisse, voluminöse Massen, welche vielfach aus sternförmig gruppirten kleinen Prismen bestehen, welch' letztere selten erhalten bleiben, allmählich in glänzende Blättchen zerfallen. Die Säure schmilzt bei 120° , ist löslich in Alkohol, Chloroform, Aether, Benzol, Petroläther, fast unlöslich in Wasser.

Die Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Säure ergab in 3 Bestimmungen:

	I.	II.	III.
C	64.34	64.68	64.68 pCt.
H	9.89	9.42	9.38 »
O	25.77	25.95	25.31 »

im Mittel:

$$C = 64.55, H = 9.56, O = 25.68 \text{ pCt.}$$

Aus diesem Resultate lässt sich zunächst dies atomistische Verhältniss aufstellen:

$$C \quad 5.38 \quad H \quad 9.56 \quad O \quad 1.60$$

Das Studium der Verbindungen dieser Säure führte zum Resultate, dass die Salze der Alkalien in Wasser löslich, die der übrigen Metalle darin unlöslich sind. Keines der Salze konnte krystallisirt erhalten werden.

Durch Vermischen der Natriumverbindung in wässriger concentrirter Lösung mit Silbernitrat, Baryumacetat und Kupfersulfat gelang es leicht, die entsprechenden Metallverbindungen herzustellen, speciell das Baryum-, Silber, Bleisalz, in welchen die Mengen der vorhandenen Metalle festgestellt wurden. Das Silbersalz enthielt 21.70 pCt. Silber, das Bleisalz 20.09 pCt. Blei, das Baryumsalz 14.59 pCt. Baryum (sämmtliche Zahlen als Mittel zweier Bestimmungen).

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf diese Säure führte zur Bildung eines Chlorides, welches bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssig war, in der Kälte erstarrte.

Die Chlorbestimmungen lieferten einmal 8.51 pCt. Chlor, in einem zweiten Falle 8.28 pCt. Chlor.

Die Molecularformel $C_{43}H_{76}O_{13}$ darf auf Grund der gewonnenen Thatsachen angenommen werden.

Die Formel des Säurechlorides, $C_{41}H_{74}O_9 < \begin{smallmatrix} CO \cdot Cl \\ CO \cdot Cl \end{smallmatrix} >$ verlangt 8.5 pCt. Chlor (gefunden 8.2 und 8.51).

Die Formeln der Salze:

$C_{41}H_{74}O_9 < \begin{smallmatrix} CO \cdot OAg \\ CO \cdot OAg \end{smallmatrix} >$ verlangt 20.53 pCt. Ag (gefunden 21.7),

$C_{41}H_{74}O_9 < \begin{smallmatrix} CO \cdot O \\ CO \cdot O \end{smallmatrix} > Ba$ verlangt 14.66 pCt. Ba (gefunden 14.59),

$C_{41}H_{74}O_9 < \begin{smallmatrix} CO \cdot O \\ CO \cdot O \end{smallmatrix} > Pb$ verlangt 20.65 pCt. Pb (gefunden 20.09).

berechtigten zur Annahme, dass die Lichestearinsäure eine zweibasische Säure ist.

Acetylchlorid war ohne jede Einwirkung auf die Säure, oxydirende Einflüsse riefen Veränderungen hervor, welche besonders in der Einwirkung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure Interesse bieten. Bei dieser Einwirkung treten starke weisse Nebel auf, welche unter Verbreitung eines unangenehmen Schweissgeruches sich im Wasser verdichteten, theilweise lösten und zwar mit saurer Reaction. Diese weissen krystallinischen Massen waren Caprinsäure, zeigten den Schmelzpunkt 30.8° , das hieraus hergestellte Barytsalz enthielt, nachdem dasselbe aus siedendem Alkohol umkrystallisirt war, 28.12 pCt. Baryum. (Caprinsaurer Baryt verlangt 28.64 pCt. Baryum.)

Die Lichestearinsäure lieferte daher bei der Oxydation Caprinsäure bei gleichzeitigem Auftreten von Kohlensäure.

Cetrarsäure.

Die Darstellung dieses Körpers aus dem isländischen Moos gelingt gut nach dem von Knop und Schnedermann gegebenen Verfahren, nur empfiehlt sich die Abänderung, den mit Salzsäure erhaltenen Niederschlag zum Zweck der Beseitigung der Lichestearinsäure mit Petroleumäther zu extrahiren und dann zur Beseitigung des Farbstoffes eine Mischung von gleichen Raumtheilen Aether und Terpeninöl anzuwenden.

Die Herstellung der Cetrarsäure in krystallinischem Zustande ist unmöglich. Dieselbe bildet ein weisses, bitter schmeckendes Pulver, in Wasser kaum löslich, löslich in Alkohol, schwerer löslich in Aether, Petroleumäther. Die genaue Bestimmung des Schmelzpunktes ist unmöglich, da sich die Substanz gegen 200° zersetzt.

Die Resultate zweier Elementaranalysen lassen das atomistische Verhältniss $C_5H_3O_2$ zu.

	I.	II.
C	59.47	59.59 pCt.
H	4.48	4.95 »
O	36.05	35.46 »

Untersuchungen des Silber- und Baryumsalzes geben das Recht, die Molecularformel, $C_{30}H_{30}O_{12}$, aufzustellen und diese Säure ebenfalls als eine zweibasische zu bezeichnen.

Das Silbersalz liefert 27.8 pCt. Silber (berechnet 27.13).

Das Baryumsalz 20.12 pCt. (berechnet 19.08).

Erlangen. Februar 1890.

70. A. Hilger und Fr. Brande: Ueber Taxin, das Alkaloïd des Eibenbaumes (*Taxus baccata*).

[Mittheilung aus dem pharmaceutischen Institute im Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 20. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch die Untersuchungen von Bujardin, Schroff, Lucas¹⁾ ist die Gegenwart eines narcotischen Stoffes in Blättern, Sprossen und Früchten des Eibenbaumes festgestellt, welcher von Lucas als Alkaloïd beschrieben wurde, schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether. Marmé²⁾ hat sich eingehend mit der Darstelluug des Alkaloïds beschäftigt, welche mit Erfolg in der Weise gelang, dass Blätter und Früchte wiederholt mit Aether behandelt wurden. Der ätherische Auszug wurde vom Aether durch Destillation befreit, der Rückstand wiederholt mit angesäuertem Wasser geschüttelt, diese sauren Auszüge mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag über Schwefelsäure getrocknet, in welchem Zustande er ein krystallinisches weisses Pulver von sehr bitterem Geschmack bildet, leicht löslich in Alkohol und Aether. Concentrirte Schwefelsäure färbt dasselbe roth, Salzsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure lösen ohne Farbenänderung. Mit den meisten Alkaloïdfällungsmitteln giebt dasselbe amorphe Niederschläge. Platinchlorid und Goldchlorid veranlassen keine Fällungen. Es ist stickstoffhaltig, entwickelt Ammoniak mit Natronkalk und besitzt einen Schmelzpunkt bei 80°. In den Blättern ist Taxin reich-

¹⁾ Husemann-Hilger, Pflanzenstoffe, 1882, S. 327.

²⁾ Medicinisches Centralblatt 14, 97.