

	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, Lucas<sup>1)</sup> 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. Marmé<sup>2)</sup> 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-

<sup>1)</sup> Husemann-Hilger, Pflanzenstoffe, 1882, S. 327.

<sup>2)</sup> Medicinisches Centralblatt 14, 97.

licher enthalten, als in den Samen. Die Darstellungsmethode von H. Lucas<sup>1)</sup> bietet keine beachtenswerthen Vortheile.

D. Amato und A. Capparelli<sup>2)</sup> wollen aus den Blättern ein beständiges flüchtiges Alkaloïd neben einer krystallinischen Substanz nachgewiesen haben, Schmp. 86—87° C., löslich in Alkohol, welche Milossin genannt wurde.

Das Material stammte theils aus dem botanischen Garten der hiesigen Universität, theils aus Italien, indem Hr. Apotheker A. Janssen in Florenz die Liebenswürdigkeit hatte, ausreichendes Material, 60 Kilo Blätter, zur Verfügung zu stellen, welches nach unseren Vorversuchen von der Firma E. Merk weiter verarbeitet wurde. Dieselbe stellte uns den ätherischen Auszug her. Bei der Prüfung der in der Literatur vorhandenen Angaben über die Darstellung des Taxins erwies sich die Gewinnung nach dem Vorschlage Marmé's als die beste. Die schwefelsauren Wässer, welche zum Ausschütteln der ätherischen Auszüge benutzt wurden, waren stets noch im Anfange gefärbt und lieferten mit Ammoniak schwach gefärbte Fällungen, welche daher wiederholt in Aether gelöst wurden, um diese Ausschüttelungsarbeit mit saurem Wasser zum Zwecke der Reinigung zu wiederholen. Es gelang nach 2—3 maliger Wiederholung dieser Lösung der Ammonfällung in Aether und Ausschüttelung eine vollkommen weisse Ammonfällung zu erhalten, welche beim vorsichtigsten und langsamsten Trocknen keine krystallinische Beschaffenheit annahm, wie es überhaupt unmöglich war, das Alkaloïd krystallisirt oder auch nur krystallinisch zu erhalten, trotzdem die verschiedensten Lösungsmittel benutzt und die mannigfachsten Combinationen während der Abscheidung des Alkaloïdes aus dem Lösungsmittel angestrebt wurden. Der Schmelzpunkt liegt bei 82° C.

Beim Erhitzen im Glasrohre schmilzt das Taxin unter Bildung weisser Nebel, die sich an den kälteren Stellen des Röhrchens zu Oeltropfen verdichten und beim Erkalten wieder erstarren. Gleichzeitig tritt ein charakteristisch aromatischer Geruch auf. Taxin löst sich nur in Spuren in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, schwerer in Chloroform und ist unlöslich in Benzol. Concentrirte Schwefelsäure färbt sich mit Taxin intensiv purpurviolett, Froehde's Reagenz erzeugt eine intensiv rothviolette Färbung. Die schwach sauren, wässrigen Lösungen des Alkaloïdes geben mit Jod-Jodkalium, Wismuthjodidkaliumlösung gelbe Fällungen, mit phosphormolybdänsaurem Natron gelblichweisse Fällung, werden ausserdem durch Goldchlorid, Platinchlorid, Pikrinsäure gefällt und geben sogar noch in verdünnten Lösungen mit den fixen Alkalien und Ammoniak weisse Niederschläge, im Ueberschusse unlöslich.

<sup>1)</sup> Arch. für Pharmac. [2] 85, 145.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIII.

Die Resultate der Elementaranalyse waren folgende:

- I. 0.302 g Substanz = 0.2125 g Wasser = 7.81 pCt. Wasserstoff  
 = 0.728 g Kohlensäure = 65.59 pCt. Kohlenstoff.  
 II. 0.2565 g Substanz = 0.1781 g Wasser = 7.77 pCt. Wasserstoff  
 = 0.620 g Kohlensäure = 65.92 pCt. Kohlenstoff.

Stickstoffbestimmung:

- I. 0.2125 g = 0.051 g metallisches Platin = 2.09 pCt. Stickstoff.  
 II. 0.2730 g = 0.039 g metallisches Platin = 2.06 pCt. Stickstoff.

Das Taxin bildet mit Säuren in Wasser lösliche, nur schwer krystallinisch herzustellende Salze. Es wurden dargestellt das essigsaure, oxalsaure, weinsaure, salzsaure, schwefelsaure Salz, auch die Doppelsalze mit Platinchlorid und Goldchlorid. Nur das salzsaure Salz wurde rein krystallinisch gewonnen und zwar in der Weise, dass in die Lösung des Taxins in wasserfreiem Aether getrocknetes Salzsäuregas eintrat, wobei direct eine krystallinische Ausscheidung erfolgte.

Von den Salzen wurden eingehend folgende untersucht:

#### 1. Salzsaures Taxin.

- a) 0.166 g salzsaures Salz = 0.0345 g Chlorsilber = 5.18 pCt. Chlor.  
 b) 0.067 g salzsaures Salz = 0.014 g Chlorsilber = 5.16 pCt. Chlor.

#### 2. Schwefelsaures Taxin.

- 0.1185 g Salz = 0.0185 g Baryumsulfat = 5.36 g Schwefelsäureanhydrid.

#### 3. Salzsaures Taxin-Platinchlorid.

Eine schwach salzsaure Lösung von Taxin wurde mit Platinchlorid versetzt, der entstandene gelbe Niederschlag getrocknet und in Alkohol gelöst. Der beim allmäligen Verdunsten des Alkohols sich bildende mikrokrystallinische Rückstand lieferte folgende Resultate bei der Verbrennung und Platinbestimmung:

Platinbestimmung:

- a) 0.1025 g Substanz = 0.011 g Platin = 10.37 pCt.  
 b) 0.202 g Substanz = 0.022 g Platin = 10.89 pCt.

Verbrennung:

- a) 0.258 g Substanz:  
 = 0.1439 g Wasser = 0.01599 g Wasserstoff = 6.19 pCt. Wasserstoff.  
 = 0.4777 g Kohlensäure = 0.1303 g Kohlenstoff = 50.5 pCt. Kohlenstoff.  
 b) 0.2325 g Substanz  
 = 0.136 g Wasser = 0.0151 g Wasserstoff = 6.53 pCt. Wasserstoff.  
 = 0.4295 g Kohlensäure = 0.1175 g Kohlenstoff = 50.3 pCt. Kohlenstoff.

#### 4. Salzsaures Taxin-Goldchlorid.

Dieses Salz wurde in analoger Weise wie das Platinchlorid-doppelsalz hergestellt und enthielt 19.3 pCt. Gold (0.057 g Substanz = 0.011 g Gold).

Auf Grund der bei der Elementaranalyse des reinen Alkaloïdes, sowie der Untersuchung der Salze gewonnenen Resultate ist die Aufstellung einer Molecularformel für das reine Alkaloid, sowie dessen Salze in folgender Weise gerechtfertigt:

Eine Formel für das Taxin,  $C_{37}H_{52}O_{10}N$ , als Mittel zweier Analysen verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	66.26	65.75 pCt.
H	7.76	7.79 »
O	23.89	— »
N	2.09	2.09 »

Das salzsaure Taxin,  $C_{37}H_{52}O_{10}NHCl$ , verlangt:

	Berechnet	Gefunden
Cl	5.02	5.16 und 5.18 pCt.

Das schwefelsaure Salz,  $(C_{37}H_{52}O_{10}N)_2H_2SO_4$ , verlangt:

	Berechnet	Gefunden
SO <sub>3</sub>	5.79	5.36 pCt.

Das salzsaure Platinchloriddoppelsalz,  $(C_{37}H_{52}O_{10}NHCl)_2PtCl_4$ , verlangt:

	Berechnet	Gefunden	
C	50.76	50.5	50.3 pCt.
H	6.06	6.19	6.53 »
Pt	11.17	10.73	10.73 »

Das salzsaure Goldchloriddoppelsalz,  $(C_{37}H_{52}O_{10}NHCl)_2AuCl_3$ , endlich verlangt:

	Berechnet	Gefunden
Au	19.49	19.30 pCt.

Der Versuch, Taxinaethyljodid herzustellen, gelang ebenfalls, indem bei Einwirkung von Aethyljodid auf Taxin (ungefähr gleiche Theile) in einem Reischauer'schen Druckfläschchen bei 100° nach mehreren Stunden ein krystallinisches Reactionsproduct entstanden, welches in Alkohol gelöst nach dem Eingiessen in Wasser sich abschied und bei vorsichtigem Trocknen über Schwefelsäure rein ohne Zersetzung erhalten werden konnte.

Die Verbrennung mittelst Bleichromat ergab:

0.212 g Substanz	= 0.1402 g Wasser	= 0.0156 g Wasserstoff
	≈ 0.4385 g Kohlensäure	= 0.1196 g Kohlenstoff,
mithin 7.32 pCt. Wasserstoff, 56.30 pCt. Kohlenstoff.		

Die Verbindung  $C_{37}H_{52}O_{10}N \cdot C_2H_5J$  verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	56.657	56.30 pCt.
H	6.90	7.32 »

Es ist somit ferner bewiesen, dass das Taxin als eine Nitrilbase betrachtet werden darf.

Erlangen, im Februar 1890.

### 71. Alfred Einhorn und Albert Marquardt: Ueber Rechtscocaïn.

(Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der königl. technischen Hochschule zu Aachen.)

[Eingegangen am 14. Februar: mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.]

Als es vor einiger Zeit Ladenburg und Hundt<sup>1)</sup> gelang, die optisch inactive Tropasäure in eine rechts und links drehende Tropasäure zu zerlegen, konnten sie aus den neuen aktiven Säuren und Tropin zwei neue Atropine herstellen, von denen sich das eine ebenfalls als rechts- das andere aber als linksdrehend erwies. Isomer mit diesen Alkaloïden sind ausser dem gewöhnlichen inactiven Atropin<sup>2)</sup>, das linksdrehende Hyoscyamin und das Hyoscin, welche als Spaltungsproducte bekanntlich sämmtlich Tropasäure und Tropin liefern. Die Isomerie dieser Alkaloïde lässt sich zurückführen auf die 2 asymmetrischen Kohlenstoffatome, welche in diesen Alkaloïden enthalten sind; es ist im hohen Grade beachtenswerth, dass es auch gelungen ist, einige dieser Alkaloïde in einander überzuführen. Die Darstellung des Rechts- und Linksatropins ist z. B. zugleich eine Umwandlung des inactiven Atropins in diese neuen Alkaloïde und auch das Hyoscyamin ist schon vor Jahren von Ladenburg in Atropin übergeführt worden, als es demselben gelang aus den Spaltungsproducten des Hyoscyamins Atropin darzustellen.

Mit der Ueberführung der zuletzt erwähnten Alkaloïde in einander haben sich in letzter Zeit auch Schmidt<sup>3)</sup> und Will<sup>4)</sup> befasst;

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 2590.

<sup>2)</sup> Ladenburg, diese Berichte XXI, 3065.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXI, 1829.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XXI, 1717; vergl. auch Will und Bredig, diese Berichte XXI, 2777.