

Vergleichende C-Methyl-Bestimmungen.

Berbinderivat	mg Sbst.	Anz. ccm n_{100} NaOH	% C-CH ₃		Mittel- werte	Annäherndes Verhältnis d. gef. Werte
			Ber.	Gef.		
16.17 Dihydro-desoxy-pal- matin C ₂₁ H ₂₅ O ₄ N (355.20)	a) 7.839 b) 17.003	0.45 0.45	—	0.86 0.39	0.62	0.25 (0)
Corydalin C ₂₂ H ₂₇ O ₄ N (369.22)	a) 8.059 b) 7.757	1.35 1.31	4.06	2.51 2.53	2.52	1 (1)
Coralydin C ₂₂ H ₂₇ O ₄ N (369.22)	a) 14.946 b) 15.195	1.99 2.08	4.06	1.99 2.10	2.05	0.8 (1)
9-Methyl-16.17-dehydro- corydalin C ₂₃ H ₂₇ O ₄ N (381.22)	a) 4.130 b) 4.267	1.59 1.62	7.870	5.78 5.70	5.74	2.3 (2)
9-Methyl-corydalin C ₂₃ H ₂₉ O ₄ N (383.24)	a) 4.542 b) 6.841	1.68 2.52	7.82	5.55 5.53	5.54	2.2 (2)

934. K. W. Merz und Fr. Rolf Preuß:

Konstitution und Synthese von Taxicatin.

(Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Königsberg, Pr.,
Direktor Prof. Dr. Dr. Merz.)

Eingegangen am 5. März 1941.

Theoretischer Teil.

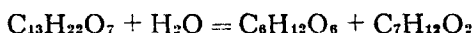
Taxus baccata L., ein zu den Coniferen (Ufm. Taxaceae) gehörendes Holzgewächs, enthält nach Wehmer¹⁾ neben ubiquitären Stoffen und einem Alkaloid (Taxin) das Glykosid Taxicatin. Nach den Ergebnissen von Untersuchungen, die Lefebvre²⁾ durch Anwendung der biochemischen Methode von Bourquelot³⁾ zum Nachweis von Glykosiden (und der in Pflanzen vorkommenden Zucker) erhielt, schwankt der Gehalt an Taxicatin sehr stark mit der Jahreszeit. Er ist am größten während der winterlichen Ruheperiode.

Untersuchungen, die von J. Jones und E. V. Lynn⁴⁾ an *Taxus brevifolia* durchgeführt wurden, ergaben: „Man kann nicht positiv sagen, daß die Blätter kein Glykosid enthalten, aber augenscheinlich

¹⁾ Wehmer, Die Pflanzenstoffe, I. Bd., S. 2 (1929).²⁾ Arch. Pharmaz. Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. 245, 486 ff. (1907).³⁾ Ebenda, 245, 172 ff. (1907), 164 ff. (1907).⁴⁾ J. Amer. pharmac. Ass. 22, 528 bis 531 (1933).

nicht.“ Eine weitere Arbeit von Georges Masson⁵⁾ führte jedoch zu dem Ergebnis, daß die Gegenwart von Taxicatin in den Blättern von *Taxus brevifolia* wahrscheinlich ist.

Lefebvre schrieb dem von ihm zuerst isolierten Glykosid auf Grund der Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung die Bruttoformel $C_{13}H_{22}O_7$ (Molekulargewicht 290) zu. Mit einem Tropfen rauchender Salpetersäure liefert das Taxicatin eine schöne blaue Färbung. Der Schmelzpunkt des wasserfreien Glykosids wird mit 169 bis 170° (korrigiert), die Drehung mit $[\alpha]_D = -72.9^\circ$ (ohne Temperaturangabe) angegeben. Als Spaltprodukte erhielt Lefebvre einen Zucker, den er als Glukose ansprach, und ein Genin, dem nach der Spaltgleichung:



die Bruttoformel $C_7H_{12}O_2$ zukommen sollte. Lefebvre gelang es nicht, das Aglykon in kristalliner Form zu erhalten. Mit rauchender Salpetersäure gab es Violettfärbung. In sehr verdünnter wässriger Lösung erhielt er mit verdünnter Eisenchloridlösung eine violette Färbung, die Substanz selbst gab mit Natriumhypochloritlösung schwache Gelbfärbung.

Bei der Aufarbeitung einer im November 1939 gesammelten Droge nach dem von Lefebvre²⁾ angegebenen Verfahren wurde eine geringe Menge eines gelblichen Sirups erhalten, der zwar die von L. angegebene Reaktion mit rauchender Salpetersäure auf Taxicatin gab, aber nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

Das von L. angegebene Verfahren ist schon wegen der notwendigen Bleifällung recht umständlich und verlustreich und führte nicht zum Ziel. Es wurde daher versucht, eine einfachere Methode, besonders unter Umgehung der Bleifällung, auszuarbeiten, die im Versuchsteil ausführlich beschrieben ist.

Die neue Arbeitsmethode besteht im wesentlichen in der Herstellung eines wässrigen Drogenextraktes, der nach dem Einengen im Vakuum zu dünnflüssiger Konsistenz mit Essigester ausgeschüttelt wird. Der Essigesterauszug wird von Essigester befreit, und der Rückstand in Wasser suspendiert. Nach dem Ausschütteln mit peroxidfremem Äther erfolgt anschließend eine zweite Ausschüttelung mit Essigester. Ihr ätherlöslicher Anteil liefert nach Vertreibung des Äthers ein öliges Produkt von Honigkonsistenz, aus dem eine geringe Menge Genin isoliert werden konnte, die wohl im Verlauf der Drogenverarbeitung aus dem Glykosid entstand. Der zweite Essigesterauszug enthält das Glykosid und liefert dasselbe beim Einengen in kristalliner Form.

Zur Aufarbeitung gelangten 4.4 kg von Holzteilen befreite, frische Droge, aus der zunächst nach der Methode von Lefebvre 730 g Trockenextrakt erhalten wurden. Nachdem die weitere Isolierung aus einem Teil desselben nach L. fehlgeschlagen war, wurde der verbliebene Trockenextrakt wieder in so viel Wasser gelöst, daß eine dünnflüssige Extraktlösung entstand, die nach dem Ausschüttelver-

⁵⁾ Ebenda, 28, 493 bis 494 (1939); Chem. Ztrbl. 1939 II, 4261 ff.

fahren weiterverarbeitet wurde. Man erhielt auf diese Weise 4.4 g kristallines Rohglykosid. Das entspricht einer Ausbeute von 0.1% auf Frischdroge, auf getrocknete Droge bei einem mittleren Wassergehalt von 47%, von 0.19%. (L. isolierte aus 70 kg Droge 35 g Rohglykosid, das entspricht einer Ausbeute von 0.05%.) Der Gehalt an Taxicatin ist aber mit Sicherheit höher als 0.1%, da nach dem zunächst durchgeführten Aufarbeiten nach L. ein Teil des Glykosids verloren ging.

Der Gehalt der Nadeln an Glykosid schwankt sehr stark, denn aus einer im Februar 1940 geernteten Droge konnte kein Glykosid isoliert werden. Offenbar wird der labile Phloroglucinäther während der winterlichen Ruheperiode durch Glykosidierung stabilisiert, um dann mit Eintritt der Frühjahrsperiode in den Prozeß der Cyclopoiese einzugehen.

Neben Taxicatin (und seinem Genin) wurden weiterhin eine Substanz vom Schmp. 277 bis 278° und eine andere vom Schmp. 65 bis 67° erhalten (s. Versuchsteil). Die zuletzt genannte Substanz ist aber wohl identisch mit der von L. gefundenen vom Schmp. 56 bis 57°. Es ist noch nicht sicher, ob diese Substanzen einheitlicher Natur sind.

Das Rohglykosid wurde zur weiteren Reinigung mehrmals aus absolutem Alkohol durch Fällung mit absolutem Äther gereinigt und sodann nochmals aus Essigester umkristallisiert. Man erhält hierbei reines

Taxicatin

als strahlig angeordnete, stark verfilzte Kristallnadeln vom Schmp. 170 bis 170.5° (korr.). (Gesamtmenge 2.61 g). Aus Wasser umkristallisiertes Glykosid enthält, wie schon L. angab, 2 Mol Kristallwasser. Der von ihm angegebene Schmelzpunkt von 168° (korr.) konnte nicht festgestellt werden, sondern es wurde der Schmelzpunkt des wasserfreien Glykosids erhalten. Beim Aufbewahren im Exsikkator werden die ersten $1\frac{1}{2}$ Mol Kristallwasser wesentlich leichter abgegeben als das letzte $\frac{1}{2}$ Mol. Die Drehung des wasserfreien Glykosids wurde zu $[\alpha]_D^{20.40} = -71.99^\circ$ festgestellt.

Die isolierte Substanz zeigt die von L. angegebene Farbreaktion mit rauchender Salpetersäure. Die Färbung wird ebenso von konz. Salpetersäure, wenn auch langsamer, schneller beim Erwärmen auf dem Wasserbad, gegeben. Die entstehende intensive Blaufärbung geht dabei in beiden Fällen nach längerem Stehen in ein intensives Rot über. Mit Vanillin-Salzsäure entsteht in der wässrigen Lösung des Glykosids eine prächtig himbeerrote Färbung, wobei sich unter allmählicher Trübung rot gefärbte Flocken ausscheiden. Tetranitromethan erzeugt in alkoholischer Lösung Gelbfärbung.

Das Glykosid ist außer in Wasser, Alkohol und Essigester löslich in Methanol, Eisessig, Azeton, Dioxan und Pyridin.

Taxicatin liefert bei der Azylierung ein sehr gut kristallisierendes Tetracetylprodukt vom Schmp. 119.5°, mit p-Nitrobenzoylchlorid entsteht ein Tetra-p-nitrobenzoesäureester vom Schmp. 226°, der sich in die entsprechende amorphe Aminoverbindung vom Zers.-P. 144 bis 151° überführen läßt.

Molekulargewichtsbestimmungen mit wasserfreiem Toxicatin nach Rast ergaben im Mittel den Wert 318.5. Dieser lag also höher als das von L. gefundene Molekulargewicht von 302.0. Die Ergebnisse der Elementaranalyse passen nicht auf die L.sche Formel $C_{13}H_{22}O_7$, gut jedoch auf $C_{14}H_{20}O_8$, mit einem berechneten Mol-Gewicht von 316.2.

Die Spaltung des wasserfreien Toxicatins wurde der geringen zur Verfügung stehenden Glykosidmenge wegen sofort quantitativ angelegt. Mit 2.5%iger Schwefelsäure läßt sich Toxicatin in Glukose und sein Genin

Toxicatigenin

spalten. Das Aglykon stellt ein öliges, gelb gefärbtes Produkt dar, das sich beim Trocknen im Schwefelsäureexsikkator etwas dunkler nach Gelbbraun verfärbt, aber keinerlei Neigung zur Kristallisation zeigt.

Das Genin löst sich leicht in Äther, Äthanol, ferner in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. In Wasser, Petroläther, Lignoïn ist es schwer löslich. In verdünnter Alkalilauge löst sich das Genin und wird durch Kohlensäure wieder ausgefällt.

Mit verdünnter Eisenchloridlösung entsteht in wässriger Lösung (am besten nach Anwärmen auf etwa 40 bis 50°) intensive und recht beständige blaviolette Färbung. Mit Natriumhypochloritlösung erfolgt die ebenfalls von L. angegebene Gelbfärbung. Diese wird auch bei Zugabe einiger mg Substanz zu einer (ebenfalls auf 40 bis 50° angewärmten) Lösung von Chloramin in Wasser, besonders intensiv beim Ansäuern, gegeben. Beim Abkühlen der Lösung setzt sich ein ockergelb gefärbter Bodenkörper ab. Mit rauchender Salpetersäure erfolgt, oft sogar unter Feuererscheinung, Reaktion zu einer himbeerroten bis blutroten Lösung. Dieselbe Färbung tritt mit konz. Salpetersäure beim Anwärmen auf. Diese Lösung trübt sich nach einiger Zeit unter Abscheidung rot gefärbter Flocken. Die von L. angegebene Violettfärbung erfolgt nur mit Stickoxyden. Die Vanillin-Salzsäure-Probe verläuft positiv. Tetranitromethan ruft in chloroformischer Lösung Gelbfärbung hervor.

Die Menge des bei der Spaltung erhaltenen Zuckers betrug 53.1%. jene des Aglykons 45.6%.

Die Glukose wurde durch ihr Osazon vom Schmp. 204° identifiziert. (Mischschmp. mit Glukosazon 204 bis 205°). Die später durchgeführte Glykosidsynthese ist als weiterer Beweis für die Anwesenheit von Glukose als Zuckerkomponente anzusehen.

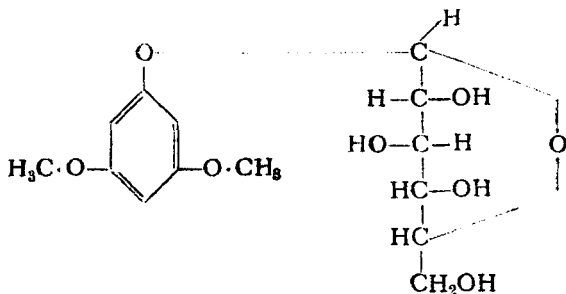
Die Methoxylbestimmung des Glykosids ergab die Anwesenheit von zwei Methoxylgruppen. Es müssen also unter der Annahme, daß die Bindung des Zuckers an das Genin über eine phenolische Hydroxylgruppe erfolgt, drei Sauerstoffe im Genin vorhanden sein. Die von Lefebvre aufgestellte Bruttoformel für Toxicatin $C_{13}H_{22}O_7$, bzw. $C_7H_{12}O_2$ für sein Genin kann darum nicht stimmen. Die Forderung wird aber durch die neue Formel $C_{14}H_{20}O_8$ bzw. $C_8H_{10}O_3$ erfüllt.

Damit läßt sich die Spaltgleichung für das Glykosid folgendermaßen formulieren:



Aus ihr berechnet sich ein Gehalt von 53.9% Glukose und 46.1% Aglykon, was mit den experimentellen Befunden der Glykosidspaltung gut übereinstimmt.

Da das Genin der Träger der Methoxylgruppen sein muß, der dritte Sauerstoff wohl einer phenolischen Hydroxylgruppe angehört, war als vorläufige Struktur für das Aglykon diejenige eines dimethylierten Trioxybenzols in Erwägung zu ziehen. Der positive Ausfall der Vanillin-Salzsäure-Reaktion sowohl für das Glykosid als auch für das Genin ließ die Vermutung zu, daß es sich im Toxicatin um einen Abkömmling des Phloroglucins handelt. Für die Struktur des Glykosids würde sich damit folgende Formulierung ergeben:



Um den Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme zu erbringen, wurde nach der Vorschrift von Pollak^{*)} der Dimethyläther des Phloroglucins dargestellt. Die Ausbeute an kristallinem Rohprodukt war etwas höher, und außerdem konnte die Substanz in reiner Form dargestellt werden. Der von Pollak angegebene Schmp. von 36 bis 38° liegt zu niedrig. Pollak hat also ein unreines Präparat in der Hand gehabt. Bei der Destillation des als gelbbraunes Öl anfallenden Rohproduktes wurde ein bei 5 mm zwischen 147 und 148° übergehender, kristallin erstarrender Hauptanteil gefaßt, der nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol unter Zusatz von Petroläther in Form von farblosen, regelmäßig ausgebildeten, vierkantigen Täfelchen mit abgeschrägten Seitenwänden rein erhalten wurde. Diese Kristalle schmelzen scharf bei 44.5°. Methoxylbestimmung und Elementaranalyse ergaben ihre Identität mit Phloroglucindimethyläther.

Als leicht darstellbares Derivat des 1-Oxy-3,5-dimethoxy-benzols erwies sich der p-Nitrobenzoesäureester sowohl der nicht fest zu erhaltenden Acetylverbindung als auch der Benzoylverbindung und dem Trimethyläther überlegen. Die p-Nitrobenzoylverbindung des Phloroglucin-dimethyläthers ließ sich mit praktisch quantitativer Ausbeute darstellen und wurde beim Umkristallisieren aus Azeton in zitronengelb gefärbten, kleinen Kriställchen vom Schmp 150.5°, aus Azeton durch Petrolätherzusatz in einzelnen oder zu Bündeln vereinigten, feinen Kriställchen vom gleichen Schmelzpunkt erhalten.

Die Hydrierung dieses Nitroesters lieferte die entsprechende Aminoverbindung vom Schmp. 138°.

^{*)} Mh. Chem. 18, 736 ff. (1897).

Das bei der Spaltung des Glykosids erhaltene Genin wurde schon seiner geringen Menge wegen vorerst nicht fraktioniert destilliert und sodann umkristallisiert, sondern direkt mit p-Nitrobenzoylchlorid behandelt.

Die erhaltene Substanz zeigte dieselben Eigenschaften wie das aus synthetisch hergestelltem Phloroglucindimethyläther erhaltene Derivat. Der Mischschmelzpunkt mit synthetischem p-Nitrobenzoylphloroglucindimethyläther zeigte keine Depression (150.0°).

Nunmehr wurde mit einer kleinen Menge natürlichem Genin (etwa 0.2 g) die fraktionierte Destillation bei 5 mm und 147 bis 148° durchgeführt. Der hierbei übergehende Anteil stimmte in allen Eigenschaften mit dem synthetischen Phloroglucindimethyläther überein. Schmp. 44.5°.

Damit ist die Identität des bei der Spaltung erhaltenen Genins mit dem Dimethyläther des Phloroglucins erwiesen.

Es wird damit zum erstenmal das Vorkommen eines einfach gebauten Phloroglucinglykosids in Koniferen festgestellt.

Nach den Untersuchungen L e f e b v r e s wird Taxicatin durch Emulsin gespalten, es dürfte also β -glykosidischer Natur sein, wenn auch bekannt ist, daß auch α -glykosidische Bindungen durch Emulsin gelöst werden⁷⁾.

Bei der Synthese des Taxicatins müßte man sodann das Auftreten einer Waldenschen Umkehrung annehmen.

Bei der Umsetzung des Kaliumphenolats des Phloroglucindimethyläthers mit α -Acetobromglukose im homogenen Kalilauge-Aceton-Gemisch erhält man ein Rohprodukt, das aus absolutem Äther durch allmählichen Zusatz von Petroläther mit einer Ausbeute von 18.1% die bei 119.5° schmelzende Tetracetylverbindung des Taxicatins lieferte. (Mischschmelzpunkt mit aus natürlichem Taxicatin hergestelltem Tetraacetyltaxicatin 119.5°.) Aus der eingeeengten Mutterlauge wurden auf erneuten Zusatz von Petroläther weitere 2.9% dieser Substanz erhalten.

Die Tetraacetylverbindung wurde in absolut-methylalkoholischer Lösung unter Eiskühlung mit getrocknetem Ammoniak gespalten. Man erhielt mit einer Ausbeute von 74.8% eine Substanz, die in allen Eigenschaften mit natürlichem Taxicatin übereinstimmte. Schmp. 170.5°. (Mischschmelzpunkt mit natürlichem Taxicatin 170° bis 170.5°.) Die Bestimmung der spezifischen Drehung ergab einen etwas höheren Wert ($[\alpha]_D^{20} = -72.38^\circ$), als er für das natürliche Glykosid ($[\alpha]_D^{20} = -71.99^\circ$) ermittelt worden ist.

Versuchsteil.

Darstellung des Taxicatins.

Die Bestimmung des Wassergehaltes der angelieferten Droge erfolgte aus drei verschiedenen Proben der von Holzteilen befreiten, zerkleinerten Taxuszweige. Ohne Berücksichtigung des eventuell erfolgten Verlustes an

⁷⁾ Ber. Dtsch. Chem. Ges. 68, 1266—67 (1935).

anderen flüchtigen Bestandteilen wurde der Wassergehalt mit 47% im Mittel festgestellt.

Zunächst wurde unter Anlehnung an die Aufbereitungsmethode von Lefebvre wie folgt verfahren:

4.4 kg von Holzteilen befreiter und möglichst klein geschnittener Droge wurden allmählich in etwa 12 Liter siedendes Wasser unter gleichzeitiger regelmäßiger Zugabe von insgesamt etwa 75 g Kalziumkarbonat derart eingetragen, daß das Wasser nicht zu sieden aufhörte. Nach dem Eintragen der letzten Drogenanteile wurde noch eine halbe Stunde im Kochen erhalten und mit Lackmus auf dauernde Neutralität geprüft.

Man preßte nunmehr noch heiß ab, und trug den Preßrückstand erneut in ungefähr 7 bis 8 Liter siedendes Wasser ein, kochte 20 Minuten auf und ließ über Nacht bedeckt stehen, um am anderen Tag wieder abzupressen. Erneuter Kalziumkarbonatzusatz zum zweiten Auszug war nicht notwendig. Die vereinigten Auszüge ließ man unter Toluol klar absetzen.

Nach Klärung filtrierte man vom Bodensatz, der in der Hauptsache aus Kalziumkarbonat bestand, ab und engte im Vakuum in Gegenwart von etwas Kalziumkarbonat zum Trockenextrakt ein (Gewicht 730 g).

Die weitere Verarbeitung des Trockenextraktes nach Lefebvre führte nicht zum Ziel. Daher wurde er mit Wasser zu einer dünnflüssigen Lösung aufgelöst und wie folgt aufgearbeitet:

300 bis 400 ccm dieser Lösung (die unter Umständen mit wenig Ammoniakflüssigkeit neutral gehalten werden muß) wurden so lange mit je ungefähr 500 bis 600 ccm Essigester ausgeschüttelt, bis eine eingeeengte Probe des Essigesterauszuges bei vorsichtigem Zusatz von rauchender Salpetersäure keine Blaufärbung mehr zeigte.

Die große Menge Essigester zum Ausschütteln der wässerigen Extraktlösung war notwendig, da auf diese Weise Emulsionsbildung weitgehend verhindert wurde.

Die vereinigten Essigesterauszüge wurden zunächst unter normalem Druck eingeeengt, die letzten Essigesteranteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde nun im Wasser suspendiert und in kleineren Anteilen so lange mit peroxydfreiem Äther ausgeschüttelt, bis nach anfänglicher intensiver Gelbfärbung der letzte Auszug farblos erhalten wurde. Die gesammelten Auszüge wurden nach Trocknen mit Kalziumchlorid eingeeengt und lieferten einen gelbbraunen bis rotbraunen öligen Rückstand, aus dem nach fraktionierter Destillation und anschließender Behandlung des Fraktionsgutes mit p-Nitrobenzoylchlorid etwas Genin gefaßt werden konnte (s. unten).

Der nach der Ätherausschüttelung verbliebene wässrige Anteil wurde durch Erwärmen im Vakuum von Äther befreit und wiederum mit Essigester so lange ausgeschüttelt, bis mit rauchender Salpetersäure in einer eingeeengten Probe kein Glykosid mehr nachweisbar war.

Die Essigesterauszüge wurden mit reinem Kalziumchlorid getrocknet und vorsichtig so weit eingeeengt, daß beim Erkalten Kristallisation erfolgte.

Das Rohglykosid wurde dreimal aus absolutem Alkohol durch allmählichen Zusatz von absolutem Äther kristallin gefällt. Nach nochmaliger Kristallisation aus Essigester⁸⁾ wurde es in schneeweißen, verfilzten Kristallnadeln rein erhalten. Schmp. 170 bis 170.5° (korr.).

Aus Wasser umkristallisiertes, reines Glykosid enthält 2 Mol Kristallwasser, zeigt aber denselben Schmelzpunkt wie wasserfreies Glykosid.

⁸⁾ Die Reinigung der Rohsubstanz durch Umkristallisieren aus Wasser ist nicht empfehlenswert.

0.1618 g aus Wasser kristallisiertes, lufttrockenes Toxicatin verlor beim Aufbewahren im Vakuumexsikkator bei 12 mm über Schwefelsäure und festen Kaliumhydroxyd

nach 5 Stunden 7,79% an Gewicht ($1\frac{1}{2}$ Mol Kristallwasser = 7.87%).

nach weiteren

7½ Stunden 8.35% „ „

nach insgesamt

47 Stunden 8.53% „ „

Die endgültige Trocknung erfolgte über P_2O_5 (12 mm, 100°).

0.1618 g Substanz verlieren beim Trocknen insgesamt 0.0172 g an Gewicht.

$C_{14}H_{20}O_8 + H_2O$. Ber.: H_2O 10.23. Gef.: H_2O 10.63.

Aus Alkohol + Äther umkristallisiertes Glykosid kristallisiert alkohol- und ätherfrei:

0.2148 g lufttrockener Substanz verlieren über P_2O_5 (12 mm, 100°) 0.0004 g = 0.18%.

Optische Drehung: 0.1389 g Sbst. (wasserfrei), in Wasser zu 25 ccm gelöst, 1-dcm-Rohr:

$$\alpha = -0.40^\circ; [\alpha]_D^{20.4} = -71.99^\circ.$$

Mol.-Gewicht nach Rast: 29.1 mg H_2O -freie Sbst. in 277.2 mg Kampfer: $\Delta t^\circ = 13.5^\circ$, M.-G. 311.1; 5.20 mg H_2O -freie Sbst. in 106.4 mg Kampfer: $\Delta t^\circ = 6.0^\circ$, M.-G. 325.8.

$C_{14}H_{20}O_8$. Ber.: 316.2. Gef.: 311.1, 325.8.

4.924, 4.482 mg Sbst. im Hochvakuum bei 100° getrocknet: 9.560, 8.755 mg CO_2 , 2.780; 2.580 mg H_2O .

$C_{14}H_{20}O_8$. Ber.: C 53.13. H 6.38.

Gef.: C 52.98, 53.29. H 6.32, 6.44.

Methoxybestimmung (Zeisel): 21.5, 18.1 mg Sbst. über P_2O_5 (17 mm, 125°) getrocknet, 7.82, 7.00 ccm 0.1-n Thiosulfat:

$C_{12}H_{14}O_8(OCH_3)_2$. Ber.: OCH_3 19.62.

Gef.: OCH_3 18.79, 20.00.

Isolierung der bei 277 bis 278° und bei 65 bis 67° schmelzenden Substanzen.

Der Filtratrückstand, der bei der Filtration des wässrigen Drogenauszuges erhalten wurde, bestand in der Hauptsache aus Kalziumkarbonat und wurde im Vakuumexsikkator getrocknet.

Eine heiße Essigesterextraktion lieferte eine grün gefärbte Lösung, die beim Erkalten fast farblose Flocken ausschied. Ohne davon abzufiltrieren, engte man ein und nahm den Rückstand in viel fast siedenden Alkohol auf. Nach Filtration der heißen Lösung ließ man erkalten und sammelte die voluminöse Ausscheidung auf dem Filter. Der getrocknete Rückstand wurde wieder in wenig heißem Alkohol aufgenommen, wobei nach Filtration der heißen Lösung eine grünlich-gelbe Substanz hinterblieb.

Man extrahierte diese mit Äzeton, wobei eine blaßgelb gefärbte Substanz hinterblieb. Diese wurde in Eisessig aufgenommen und vorsichtig mit Wasser gefällt. Kristallisation erfolgte nicht, sondern lediglich Ausscheidung gelber Flocken, die nach Trocknung den Schmp. 277 bis 278° zeigen. Die Substanz löst sich in Natronlauge intensiv gelb unter leichter Trübung auf. Ebenso erfolgt Lösung in ammoniakalischem Alkohol unter Auftreten derselben Gelbfärbung. (Gesamtausbeute 0.24 g.)

Aus der obigen heißen alkoholischen Lösung schied sich beim Erkalten eine gelbgrüne amorphe Substanz aus, die nach vergeblichen Kristallisationsversuchen aus heißem Azeton-Eisessig-Gemisch mit Wasser gefällt wurde. Nach Trocknung zeigt die Substanz unter vorhergehender Sinterung bei 57° einen unklaren Schmp. von 65 bis 67°. (Gesamtausbeute 0.40 g.)

Gewinnung von Genin aus der ätherischen Ausschüttelung der Drogenverarbeitung.

Wie im theoretischen Teil bereits erwähnt wurde, konnte in dem Rückstand der ätherischen Lösung, die beim Aufarbeiten des Drogenextraktes erhalten wurde, über die p-Nitrobenzoylverbindung Genin nachgewiesen werden.

Dieser Rückstand der ätherischen Lösung gab schwache, etwas undeutliche Geninreaktionen. Daher wurde schon vor Bekanntsein der Konstitution des Genins auf verschiedenen vergeblichen Wegen versucht, daraus weiteres Genin zu isolieren. Erst die fraktionierte Destillation von etwa 9 g der Substanz ergab bei 5 mm zwischen 146 und 148° eine geringe Menge eines gelb gefärbten Öles, das auch nach längerem Stehenlassen im Eisschrank nicht erstarrte, aber deutliche Vanillin-Salzsäure-Reaktion gab.

Von dieser Substanz wurden 0.3 g, wie unter der Darstellung des p-Nitrobenzoyl-phloroglucindimethyläthers beschrieben, mit p-Nitrobenzoylchlorid behandelt. Die nach Zusatz der Sodalösung auftretenden Flocken hatten aber schmierige Beschaffenheit. Umfällen aus Pyridin mit eisgekühlter Sodalösung ergab kein viel besseres Produkt. Man trocknete daher nach Auskneten mit Wasser, um anschließend mit Petroläther zu bearbeiten. Man erhielt nunmehr ein Rohprodukt, das zwar nicht mehr schmierig war, aber einen viel niedrigeren Schmelzpunkt zeigte als die entsprechenden später beschriebenen Rohprodukte von p-Nitrobenzoyl-phloroglucindimethyläther. Eine kalte Extraktion mit Äther hinterließ ein gelbes amorphes Pulver, das nach zweimaliger Kristallisation aus Azeton unter Petrolätherzusatz den Schmp. 150.5° zeigte. Mischschmelzpunkt mit synthetischem p-Nitrobenzoyl-phloroglucindimethyläther (s. u.) zeigte keine Depression.

Tetracetyltaxicatin.

Eine Lösung von 0.3 g Taxicatin in 3 g Essigsäureanhydrid wurde mit 0.3 g getrocknetem Natriumazetat versetzt und auf dem Drahtnetz mit der Mikroflamme 20 Minuten lang erhitzt. Nach dem Abkühlen und halbständigem Stehenlassen in Eismischung gab man zu der kristallin gewordenen Masse 15 ccm Eiswasser. Das abgeschiedene Acetylierungsprodukt von halbfester Beschaffenheit erstarrte beim Stehen über Nacht im Eisschrank kristallin. Nach gründlichem Waschen mit Eiswasser und anschließender Trocknung war das Gewicht des Rohprodukts 0.42 g (= 93% d. Th.).

Nach zweimaliger Kristallisation aus absolutem Äther unter Petrolätherzusatz und anschließend aus Essigester unter Petrolätherzusatz erhält man schneeweiße, verfilzte Kristallnadeln, die sich bei Betrachtung unter dem Mikroskop als vierkantige Kristallsäulchen

erweisen. Schmp. 119.5°. Die Substanz ist außer in Äther, Essigester und Methanol in Chloroform leicht, in Eisessig sehr leicht löslich.

Stickoxyde färben die Substanz grünblau, rauchende Salpetersäure bewirkt eine über schmutzig grünblau nach rotbraun gehende Verfärbung. Tetranitromethan ruft in chloroformischer Lösung Gelbfärbung, Vanillin-Salzsäure sich allmählich verstärkende Rosa-färbung hervor.

5.080 mg Sbst. (bei 60° im Hochvakuum getrocknet): 10.170 mg CO₂, 2.640 mg H₂O; 4.1 mg Sbst. in 34.33 mg Kampfer: $\Delta t^0 = 9.8$.

C₁₄H₁₆O₈(OC·CH₃)₄. Ber.: C 54.52. H 5.83. M.-G. 484.2.
Gef.: C 54.60. H 5.81. M.-G. 487.5.

Methoxylbestimmung (Zeisel): 20.0 mg Sbst. über P₂O₅ (12 mm, 100°) getrocknet: 4.91 ccm 0.1-n Thiosulfat.

C₂₀H₂₂O₁₀(OCH₃)₂. Ber.: OCH₃ 12.81. Gef.: OCH₃ 12.68.

Acetylbestimmung durch Titration: 0.1410 g Sbst.: 2.36 ccm 0.5-n KOH.

C₁₄H₁₆O₈(CO·CH₃)₄. Ber.: OC·CH₃ 35.54. Gef.: OC·CH₃ 36.01

Tetra-p-nitrobenzoyltaxicatin.

Eine Lösung von 0.5 g synthetischem Taxicatin (s. unten) in 2.5 g Pyridin versetzte man mit einer solchen von 1.8 g p-Nitrobenzoylchlorid in 2.5 g Pyridin und erwärmte während einer Stunde auf dem siedenden Wasserbad. Das erkaltete, kristallin erstarrte Reaktionsgemisch wurde nach halbstündigem Stehen in Eismischung mit einer eiskalten Lösung von 3 g Kristallsoda in 100 g Wasser versetzt. Nach zweistündigem Stehenlassen sammelte man das ausgeschiedene, gelb gefärbte, krümelige Pulver, wusch mit kaltem Wasser und trocknete. Gewicht des Rohproduktes 1.43 g (= 99% d. Th.).

Beim Umkristallisieren des Rohproduktes aus der ungefähr 150-fachen Menge heißem Eisessig erhält man bei vorsichtiger Abkühlung unter allmählicher Trübung eine Ausscheidung von gelben Flocken. Nach zweitägigem Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur wurde gesammelt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Schmp. 226° (Sinterg. bei 212°).

Das erhaltene Produkt ist mikrokristallin und besteht, unter dem Mikroskop betrachtet, aus häufig zu Drusen angeordneten, dolchförmigen Kriställchen. Die Substanz ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln recht langsam löslich.

30.07 mg Sbst. über P₂O₅ (12 mm, 100°) getrocknet, 1.60 ccm N₂ (19.5°, 762 mm):

C₄₂H₃₂O₂₀N₄. Ber.: N 6.14. Gef.: N 6.07.

Tetra-p-aminobenzoyltaxicatin.

Eine Lösung von 0.515 g Tetra-p-nitrobenzoyltaxicatin in 85 ccm Azeton wurde unter Zusatz von 0.2 g PtO₂ bei gewöhnlichem Druck hydriert. Nach kurzer Zeit war die berechnete Menge Wasserstoff (152 ccm) aufgenommen. Die vom Platin abfiltrierte Lösung wurde im Vakuum eingeeengt, und der fast farblose Rückstand über das salzsaure Salz durch Ammoniakfällung ge-

reinigt. Ausbeute: 0.40 g (= 88.9% d. Th.). Nach Wiederholung der Umfällung liegt ein amorphes, schwach gelblich gefärbtes Produkt vom Zers.-P. 144 bis 151° (Sinterg. bei 139° beg.) vor. Die Substanz enthält 2 Mol Wasser.

3.217 mg Subst. über P_2O_5 (12 mm, 100°) getrocknet, 0.196 ccm N_2 (23°, 749 mm); 3.296 mg Subst. verlieren (bei 100°, Hochv.) 0.079 g an Gewicht.

$C_{12}H_{10}O_{12}N_4 + H_2O$. Ber.: N 7.07. H_2O 2.22.

Gef.: N 6.90. H_2O 2.39.

Quantitative Spaltung des Taxicatins.

Man löste 0.7189 g über P_2O_5 (12 mm, 100°) getrocknetes Glykosid in 25 ccm ausgekochtem Wasser und versetzte diese Lösung nach und nach unter Umschwenken mit 1.25 ccm einer 50%igen Schwefelsäure. Unter Einleiten eines schwachen CO_2 -Stromes wurde 5 Stunden unter Rückfluß auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Die klare Lösung wurde dabei allmählich trübe und nahm schwach gelbe Färbung an.

Nach erfolgter Spaltung ließ man erkalten, kühlte in Eiswasser und schüttelte in kleinen Anteilen mit peroxydfreiem Äther aus. Die vereinigten Ätherauszüge (rd. 150 ccm) von blaßgelber Färbung hinterlassen nach dem Trocknen mit einem Stückchen Marmor und etwas Natriumsulfat 0.3275 g Rückstand.

Das anfänglich zitronengelb gefärbte, ölige Produkt nimmt dabei allmählich gelbbraunliche Färbung an. Die Substanz zeigt die im theoretischen Teil beschriebenen Eigenschaften.

Ber.: % Genin 46.11.

Gef.: % Genin 45.56.

Spaltzucker.

Die verbliebene wässrige Zuckerlösung wurde mit verdünnter Kalilauge genau neutralisiert und unter Zusatz von etwa 10% Alkohol und etwas Tierkohle eine Viertelstunde auf dem siedenden Wasserbad unter häufigem Umschütteln erhitzt. Das Filtrat war nicht vollständig entfärbt, wurde aber nach sorgfältiger Entfernung des Alkohols nunmehr sofort zur Zuckerbestimmung benutzt.

Zu diesem Zweck verdünnte man mit Wasser auf 100 ccm. Von dieser Lösung nahm man 25 ccm und bestimmte nach Willstätter und Schudel⁹⁾ den Gehalt an Zucker. Hierbei wurden 10.60 ccm 0.1-n Jodlösung verbraucht, das entspricht 0.955 g Glukose.

Zucker (Glukose). Ber.: 53.89.

Gef.: 53.13.

Der Rest von 75 ccm wässriger Zuckerlösung wurde im Vakuum zur Trockene eingengt und wie gewohnt durch Auszug des Destillationsrückstandes mit absolutem Alkohol gereinigt. Da keine Kristallisation erfolgte, benutzte man den weitgehend gereinigten Rückstand zur Darstellung des Osazons, das, auf die übliche Art bereitet, nach dem Umkristallisieren aus 60%igem Alkohol den Schmp. 204° aufwies. Der Mischschmp. mit Glukosazon (Schmp. 204 bis 205°) zeigte keine Depression.

⁹⁾ Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51, 780 (1918).

Phloroglucindimethyläther.

Man löste 41 g wasserfreies Phloroglucin (diresorcinhaltig) in der zehnfachen Menge absolutem Methanol und leitete in diese Lösung unter Ausschluß von Feuchtigkeit und unter dauernder kräftiger Wasserkühlung (Temperatur unter 10°) einen langsamen, gleichmäßigen Strom von mit konzentrierter H_2SO_4 getrocknetem Salzsäuregas ein. Nach etwa 15 Stunden war die Lösung an Salzsäure gesättigt.

Die anfangs farblose Lösung nahm dabei allmählich goldgelbe bis braungelbe Färbung an.

Nach 12stündigem Stehen des verschlossenen Gefäßes im Eisschrank erhitzte man so lange auf dem Wasserbad, bis fast keine Salzsäurenebel mehr zu erkennen waren. Nachdem man wieder im fließenden Wasser abgekühlt hatte, wurde erneut im obigen Tempo mit Salzsäuregas gesättigt und wieder etwa 12 Stunden im Eisschrank stehen gelassen.

Danach engte man im Vakuum bis zur Vertreibung der letzten Methanolanteile ein und nahm das gelbbraune Öl in ungefähr 150 ccm peroxydfreiem Äther zu einer klaren Lösung auf. Die letzten Spuren Salzsäure wurden durch Ausschütteln mit Wasser entfernt, die ätherische Lösung im Vakuum eingengt und der Rückstand in Wasser suspendiert. Nach dreimaligem Ausschütteln der wässrigen Suspension mit Benzol wurde an dieses nichts mehr abgegeben. Nach Trocknen der vereinigten benzolischen Auszüge mit Natriumsulfat wurde im Vakuum eingengt.

Der Rückstand ist in Farbe und Konsistenz dem bei der Glykosidspaltung erhaltenen Genin ähnlich. Er wurde wie folgt fraktioniert destilliert:

Fraktion I: 8 mm, 153 bis 156°, 21.5 g (fast farblos),

Fraktion II: 8 mm, 156 bis 159°, 11.5 g (etwas gelblich verf.).

Fraktion I erstarrte beim Abkühlen sehr rasch zu einer kompakten Kristallmasse, Fraktion II ebenfalls rasch beim Animpfen mit I. Gesamtmenge an kristallinem Rohprodukt 33 g (= 66% d. Th.).

Zur weiteren Reinigung wurde Fraktion I erneut wie folgt destilliert:

Fraktion Ia: 5 mm bis 147° (mittlerer Anteil),

Fraktion Ib: 5 mm 147 bis 148° (Hauptanteil),

Fraktion Ic: 5 bis 6 mm 148 bis 150° (kleinster Anteil).

Kristallisation erfolgte bei allen drei vollkommen farblosen Fraktionen erst nach Animpfen mit Fraktion I, Fraktion Ic erstarrte etwas langsamer als Ia und Ib.

Der zwischen 147 und 148° übergehende Hauptanteil wurde bei gewöhnlicher Temperatur in gerade genügend Benzol gelöst und bei 10° vorsichtig mit Petroläther versetzt. Aus der getrübbten Lösung erfolgte beim Animpfen recht rasch Kristallisation. Nach ihrer Wiederholung zeigen die vollkommen farblosen Kristalle den Schmp. 44.5°. Sie stellen vierkantige, regelmäßig ausgebildete Täfelchen mit abgeschrägten Seitenwänden dar.

Die Substanz verfärbt sich, besonders in feuchtem Zustand, beim Liegen an der Luft nach Gelb.

Methoxylbestimmung (Zeisel): 9.90, 8.30 mg Sbst. über Kalziumchlorid (12 mm, Raumtemp.) getrocknet, verbrauchten 7.74, 6.46 ccm 0.1-n Thiosulfat:

$C_6H_4O(OCH_3)_2$. Ber.: OCH_3 , 40.26.

Gef.: OCH_3 , 40.41, 40.24.

Zur Analyse wurde über P_2O_5 (12 mm, Raumtemp.) getrocknet: 32.83 mg Sbst. liefern 74.7 mg CO_2 , 18.3 mg H_2O .

$C_8H_{10}O_3$. Ber.: C 62.29. H 6.54.
Gef.: C 62.07. H 6.24.

p-Nitrobenzoyl-phloroglucindimethyläther
aus synthetischem Phloroglucindimethyläther.

Eine Lösung von 1.0 g Phloroglucindimethyläther in 5 ccm Pyridin wurde mit einer warm bereiteten Lösung von 2.0 g p-Nitrobenzoylchlorid in 5 ccm Pyridin versetzt. Nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad ließ man erkalten und stellte in Eis. Zu dem fast vollkommen durchkristallisierten Reaktionsgemisch gab man sodann eine eiskalte Lösung von 3 g Kristallsoda in 100 ccm Wasser, wobei sich intensiv gelb gefärbte Flocken ausschieden. Nach zweistündigem Stehen in Eis sammelte man und wusch mit Wasser gründlich aus. Gewicht des trockenen Rohprodukts 1.96 g (= 99% d. Th.). Aus Azeton kristallisierte die Substanz etwas langsam in kleinen, zitronengelb gefärbten Kriställchen vom Schmp. 150.5°, aus Azeton unter Zusatz der etwa 5fachen Menge Petroläther recht rasch unter Ausbildung von einzelnen oder zu Bündeln vereinigten Kristallsäulchen von demselben Schmelzpunkt.

Die Substanz ist außer in Azeton, in Chloroform und Pyridin gut löslich, weniger in absolutem Äthanol, Äther, warmem Chloroform und Ligroin, ganz unlöslich in Wasser.

19.78, 29.34 mg Sbst. über P_2O_5 (12 mm, 100°) getrocknet: 42.8, 63.8 mg CO_2 , 7.8, 11.1 mg H_2O . — 29.86, 29.02 mg Sbst. über P_2O_5 (12 mm, 100°) liefern: 1.20 ccm (22.5°, 777 mm), 1.15 ccm (22.5°, 779.2 mm) N_2 .

$C_{13}H_{13}O_6N$. Ber.: C 59.39. H 4.32. N 4.62.
Gef.: C 59.01, 59.30. H 4.43, 4.23. N 4.75, 4.68.

p-Aminobenzoyl-phloroglucindimethyläther

Man löste 0.524 g p-Nitrobenzoyl-phloroglucindimethyläther in 50 ccm reinstem Azeton und hydrierte in Gegenwart von 0.15 g PtO_2 bei gewöhnlichem Druck. Die Aufnahme der berechneten Menge Wasserstoff (116 ccm) erfolgte rasch. Nach der Hydrierung wurde das azetonische Filtrat auf etwa $\frac{1}{4}$ des Volumens eingengt, in Eis gestellt und sodann vorsichtig Petroläther zugegeben.

Man sammelte 0.23 g einer farblosen Substanz, die nach nochmaliger Kristallisation in Form von schneeweißen Kristallnadeln (unter dem Mikroskop vierkantige lange Kristallsäulchen), die oft zu Rosetten angeordnet waren, erhalten wurde. Schmp. 138°.

Aus den Mutterlaugen wurden weitere 0.12 g dieser Substanz erhalten, Gesamtausbeute 0.44 g (= 94% d. Th.).

Mit Vanillin-Salzsäure gibt die Substanz Gelbfärbung, die beim Erwärmen auf dem Wasserbad verblasst. Sodann tritt eine allmählich intensiver werdende goldgelbe bis rotgelbe Färbung auf. Aus dieser Lösung scheidet sich beim Erkalten ein ziegelroter Bodensatz ab. Die Diazoreaktion mit β -Naphthol gibt eine unbeständige orangefarbene Fällung.

30.14, 31.70 mg Subst. über P_2O_5 (12 mm, 100°) getrocknet, liefern: 1.26 ccm (21.7°, 784.2 mm), 1.31 ccm (19°, 748.5 mm) N_2 .

$C_{18}H_{16}O_4N$. Ber.: N 5.13. Gef.: N 4.96, 4.97.

Mit Pikrinsäure aus möglichst wenig Azeton liefert das Amin ein Pikrat von intensiv gelber Farbe, das in kleinen Täfelchen mit abgechrägten Seitenwänden kristallisiert. Schmp. 164° (unter Bräunung).

p-Nitrobenzoylderivat des Genins.

In einer Lösung von 0.296 g Genin wurde mit 0.6 g p-Nitrobenzoylchlorid und insgesamt 3 ccm Pyridin, wie oben beschrieben, verestert und sodann mit einer Lösung von 1 g Kristallsoda in 30 ccm Wasser versetzt. Ausbeute nach Waschen mit Wasser und Trocknung 0.57 g (= 98% d. Th.).

Nach zweimaliger Kristallisation aus Azeton unter Petrolätherzusatz ist der Schmp. 150.5°. Mischschmelzpunkt mit p-Nitrobenzoylphloroglucindimethyläther zeigt keine Depression.

5.114 mg Subst. (bei 100° im Hochvakuum) getrocknet, 11.175 mg CO_2 , 2.040 mg H_2O . 3.266 mg Subst. (bei 100° im Hochvakuum) getrocknet, 0.131 ccm N_2 (21.5°, 749 mm).

$C_{18}H_{13}O_6N$. Ber.: C 59.39. H 4.32. N 4.62.
Gef.: C 59.60. H 4.46. N 4.56.

Synthese des Toxicatins.

Tetraazetyltoxicatin.

Zu einer Lösung von 3.0 g Phloroglucindimethyläther vom Schmp. 44.5° in 19.5 ccm einer 10%igen wässrigen Kalilauge gab man unter Kühlung eine Lösung von 10.5 g schmelzpunktreiner α -Azetobromglukose in etwa 30 ccm Azeton allmählich hinzu. Durch abwechselnden Zusatz von weiterem Azeton und von Wasser homogenisierte man das Gemisch auf ein Endvolumen von ungefähr 125 ccm und ließ 24 Stunden bei Raumtemperatur im Dunkeln stehen. Danach destillierte man das Azeton im Vakuum ab und gab zum Rückstand 300 ccm Eiswasser. Nach 20stündigem Stehen im Eisschrank war das ausgeschiedene Produkt zwar fester, aber nicht kristallin geworden. Man goß daher die wässrige Schicht ab, wusch oberflächlich mit Wasser und nahm den Rückstand in peroxydfreiem Äther auf. Die ätherische, abgekühlte Lösung wurde mit insgesamt etwa 150 ccm eiskalter, 3%iger Natronlauge in kleinen Anteilen solange ausgeschüttelt, bis die letzten Ausschüttelungen farblos waren. Das Alkali wurde dann durch Behandeln mit Wasser entfernt.

Nach 24stündiger scharfer Trocknung mit Natriumsulfat gab man zum Filtrat der ätherischen Lösung unter Kühlung allmählich Petroläther hinzu, bis auf erneuten Zusatz keine Trübung mehr auftrat. Nach 12stündigem Stehenlassen im Eisschrank wurde gesammelt. Ausbeute an schneeweißen kleinen Kristallnadeln 1.66 g. Schmp. 119.5°. Mischschmelzpunkt mit aus natürlichem Glykosid stammendem Tetraazetylprodukt zeigt keine Depression.

Aus der stark eingeeengten Mutterlauge wurden durch erneuten Zusatz von Petroläther weitere 0.27 g der obigen Substanz erhalten. Gesamtausbeute 1.93 g (= 21% d. Th.).

Die reine Substanz zeigt dieselben Farbreaktionen wie das aus natürlichem Taxicatin stammende Tetraazetylprodukt.

28.94, 30.17 mg Sbst. über P_2O_5 (12 mm, 100°) getrocknet, 57.9, 60.3 mg CO_2 , 15.4, 15.8 mg H_2O . 20.4 mg Sbst. über P_2O_5 (12 mm, 100°) getrocknet, 4.97 ccm 0,1-n-Thiosulfat.

$C_{20}H_{22}O_{10}(OCH_3)_2$. Ber.: C 54.52. H 5.83. OCH_3 12.81.
Gef.: C 54.57, 54.51. H 5.95, 5.86. OCH_3 12.62.

Mol.-Gew. nach Rast: 12.4 mg Sbst., 105.4 mg Kampfer: $\Delta t^\circ = 9.6$.
 $C_{22}H_{28}O_{12}$. Ber.: M.-Gew. 484.2. Gef.: M.-Gew. 489.6.

Verseifung des Tetraazetyltaxicatins zum synth. Taxicatin.

Man löste bei Zimmertemperatur 2.0 g synthetisches Tetraazetyltaxicatin in 80 g absolutem Methanol. Beim Abkühlen auf 0° und Einleiten von getrocknetem Ammoniak unter Ausschluß jeglicher Feuchtigkeit erfolgte zunächst kristalline Ausscheidung, die aber mit zunehmender Aufnahme an Ammoniak wieder verschwand. Die Sättigung war nach 1½ Stunden erreicht. Nach 24stündigem Stehenlassen im Eisschrank wurde die klare Lösung im Vakuum zur Trockene abdestilliert und der Rückstand mit wenig warmem Wasser gelöst. Beim Stehenlassen im Eisschrank erfolgte Kristallisation. Die eingeeengte Mutterlauge ergab eine weitere Kristallisation. Allerdings war hierbei auch schon etwas Ausscheidung an Azetamid eingetreten. Die unterschiedliche Kristallform ermöglichte aber ohne weiteres die Entfernung dieser wenigen Azetamidkristalle. Nach Sammlung der zweiten Kristallfraktion, welche dieselbe Reinheit wie die erste zeigte, hatte man insgesamt eine Ausbeute von 0.98 g Rohprodukt (= 74.8% d. Th.)

Nach zweimaliger Kristallisation aus Essigester erhielt man schneeweiße, stark verfilzte Kristallnadeln vom Schmp. 170.5°. Mischschmelzpunkt mit natürlichem Taxicatin ergab keine Depression.

31.11 mg Sbst. über P_2O_5 (12 mm, 100°) getrocknet, 60.3 mg CO_2 , 16.9 mg H_2O . 16.7, 18.5 mg Sbst. über P_2O_5 (12 mm, 100°) getrocknet, 6.43, 6.99 ccm 0,1-n-Thiosulfat.

$C_{12}H_{14}O_6(OCH_3)_2$. Ber.: C 53.13. H 6.38. OCH_3 19.62.
Gef.: C 52.86. H 6.04. OCH_3 19.89, 19.53.

Optische Drehung: 0.1202 g Sbst. in Wasser zu 10 ccm gelöst, 1-dcm-Rohr:

$$\alpha = -0.87^\circ [\alpha]_D^{20} = -72.38^\circ.$$