

mittel aufgenommen werden, dass sie mit dem Fett kaum in Berührung kommen.

Der hier beschriebene Apparat leistet namentlich bei der Gewinnung von in Lösung und bei höheren Temperaturen leicht zersetzlichen Substanzen gute Dienste und wird wohl auch zur raschen Krystallisation oder Eindampfung unter gewöhnlichen Umständen vielfach Anwendung finden können. Die hiesige Firma C. Desaga hat die Ausführung desselben übernommen.

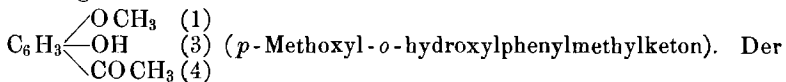
Heidelberg, im Juli 1891.

390. Y. Tahara: Ueber die Synthese des Peonols und über das Gelingen der Perkin'schen Reaction bei aromatischen Ketonen.

(Eingegangen am 13. Juli, vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Aus der seit alter Zeit in Japan und China als Heilmittel vielfach gebrauchten Wurzelrinde von *Peonia Moutan* (Ranunculaceae) haben Martin und Yagi¹⁾ (1878) eine Substanz mit Aether ausgezogen, welche rein dargestellt, schneeweiße aromatisch riechende, bei 45° C. schmelzende Nadeln bildete, die sie nach einer Elementaranalyse und einer Kalkbestimmung für eine der Capriinsäure sehr nahe stehende Fettsäure hielten.

Später unterzog Nagai²⁾ dieselbe Substanz einer genaueren Untersuchung und erkannte in ihr ein aromatisches Keton von der Formel



Beweis für diese Formel wurde dadurch geführt, dass er aus Peonol sowohl durch Kalischmelze als auch durch Entmethylierung desselben zu dem Resacetophenon von Nencki und Sieber³⁾ und durch Oxydation des acetylierten Peonols und darauffolgende Verseifung des Oxydationsproductes zu *p*-Methoxysalicylsäure gelangte. Er hat dieser neuen Substanz den Namen »Peonol« gegeben⁴⁾. Nach ihm bildet

¹⁾ Martin und Yagi, Archiv der Pharmacie X. Bd. 4. Heft, 1878.

²⁾ Nagai, Bericht der Japanischen pharmaceutischen Gesellschaft No. 77 und 81, 1888.

³⁾ Nencki und Sieber, Journ. f. prakt. Chem. 23 [2], 147.

⁴⁾ Eine von Hrn. Y. Tahara verfasste deutsche Bearbeitung der bislang nur in japanischer Sprache erschienenen Abhandlung des Hrn. W. N. Nagai

das Peonol farblose glänzende, aromatisch riechende Krystallnadeln, welche constant bei 50° C. schmelzen. Dieselben sind in kaltem Wasser sehr schwer löslich, etwas leichter in heissem Wasser; Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff nehmen sie in allen Verhältnissen auf, sie lösen sich in kaustischen Alkalien auf und bilden damit gut krystallisirende Salze, nicht aber in Ammoniak und kohlen-sauren Alkalien. Concentrirte Schwefelsäure löst sie farblos auf, rauchende Salpetersäure mit einer intensiv grünen Farbe. Die alkoholische Lösung des Peonols färbt sich durch Eisenchlorid dunkelviolett. Es verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen. Das Peonol, welches noch eine offene Hydroxylgruppe in der Orthostellung zur Ketongruppe enthält, lässt sich methylieren und acetylieren und liefert dabei einen Methyläther vom Schmelzpunkt 40° C. und einen Acetyl-derivat vom Schmelzpunkt 46.5° C.

Bekanntlich haben Nencki und Sieber¹⁾ durch eine schöne Reaction, indem sie Resorcin mit Eisessig und Chlorzink bei 150° digerirten, Resacetophenon dargestellt. Ich versuchte nun aus diesem Resacetophenon durch eine partielle Methylierung desselben das Peonol synthetisch darzustellen. 10 g Resacetophenon wurden in Methylalkohol mit der berechneten Menge Kalihydrat und einem kleinem Ueberschuss von Jodmethyl gelöst und in einem Kolben mit einem aufgesetzten Kühler auf dem Wasserbad so lange digerirt, bis die alkalische Reaction verschwunden war (etwa 6 Stunden). Hierauf wurde der Methylalkohol verjagt und der ölige Rückstand wieder in Aether aufgenommen. Ich schüttelte die ätherische Lösung zuerst einige Male mit Natriumcarbonatlösung aus, um etwa unverändert gebliebenes Resacetophenon zu beseitigen, welches in die letztere überging; dann folgten Ausschüttelungen derselben mit Kalilauge. Aus der Kalilauge schied sich beim Ansäuern eine ölige Substanz in beträchtlicher Menge aus, welche beim Ausschütteln mit Aether leicht und vollständig in denselben überging. Ich bekam sie wieder nach Verdampfen des Aethers in Form eines rothbraunen Oels, welches beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Aus Alkohol umkrystallisirt, stellte sie farblose glänzende, aromatisch riechende Krystallnadeln, welche bei 50° C. schmolzen, dar. Bei vergleichenden Untersuchungen dieser Substanz mit dem in der Peoniawurzel natürlich vorkommenden Peonol, das ich aus Japan mitbrachte, stimmten sie in allen Eigenschaften überein. Eine Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

über das Peonol wird in einem der nächsten Hefte der Berichte zum Abdruck gebracht werden. Die Redaction.

¹⁾ Nencki und Sieber, Journ. f. prakt. Chem. 23 [2], 147.

Berechnet für Peonol

		$ \begin{array}{l} \text{OCH}_3 \quad (1) \\ \text{C}_6\text{H}_3 \begin{cases} \text{---OH} & (3) \\ \text{---COCH}_3 & (4) \end{cases} \end{array} $	
C ₉	108	65.06	65.32 pCt.
H ₁₀	10	6.02	6.34 »
O ₃	48	28.92	— »
	166	100.00	

Zur weiteren Identificirung stellte ich noch aus dem synthetischen Peonol den Methyläther dar. Ich digerirte 2 g des synthetischen Peonols in methylalkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Kalihydrat und Jodmethyl in einem Kolben mit einem aufgesetzten Kühler auf dem Wasserbad während 4 Stunden. Nach Eintreten der neutralen Reaction wurde der Alkohol verjagt und der ölige Rückstand in Aether aufgenommen. Ich schüttelte die ätherische Lösung einige Male mit Kalilauge aus, worin etwa der Methylierung entgangenes Peonol übergeht. Der ölige Rückstand, welchen die ätherische Lösung beim Abdampfen lieferte, erstarrte bald zu farblosen, glänzenden Krystallblättchen. Sie schmolzen bei 40° C. und erwiesen sich als Methylpeonol.

Bei der Methylierung des Resacetophenons könnte man wohl neben dem Peonol noch die Bildung eines isomeren Peonols, bei welchem die Hydroxylgruppe in der Parastellung gegen die Ketongruppe methyliert ist, erwarten. Das ist aber, wenigstens bei der gewöhnlichen Weise der Methylierung, wie ich sie bei meinem Versuch anwandte, nicht der Fall. Meine Bemühungen, es aus dem Reactionsproduct zu isoliren, waren vergeblich.

Gelegentlich will ich erwähnen, dass ich aus dem ätherischen Auszug von Peonia Moutan eine beträchtliche Menge von Benzoësäure erhalten habe. Ich schüttelte den ätherischen Auszug mit Natriumcarbonatlösung aus. Dieselbe wurde dann angesäuert und wieder mit Aether ausgeschüttelt. Nach Abdampfen des Aethers vermischte ich den Rückstand mit Kalkmilch und kochte ihn mit Wasser aus. Aus der erkalteten Lösung schied sich beim Ansäuern Benzoësäure in Krystallen aus.

Nagai¹⁾ hat schon die Einwirkung des Essigsäureanhydrids in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat auf Peonol studirt und dabei neben dem Acetylpeonol noch zwei isomere complicirt zusammengesetzte Verbindungen von der Zusammensetzung C₁₃H₁₂O₄ erhalten, von denen die eine bei 160° C. und die andere bei 130° C. schmilzt.

¹⁾ Nagai, Bericht der Japanischen pharmaceut. Gesellschaft No. 81, 1888.

Beide Körper bilden farblose glänzende, flache Nadeln, fast unlöslich in kaltem Wasser und Aether, schwer löslich in kaltem Alkohol und ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol und Eisessig. In kochender 18procentiger Essigsäure ist die niedrig schmelzende Verbindung löslicher als die höher schmelzende. Dieses verschiedene Verhalten der beiden Verbindungen gegen 18procentige Essigsäure ist zur Trennung derselben von einander benutzt worden. Sie sind unlöslich in kalten Alkalien, wohl aber beim Kochen darin unter Zersetzung vollständig löslich.

Ueber die Constitutionen dieser beiden interessanten Verbindungen sind schon verschiedene Versuche angestellt, jedoch bis jetzt noch nicht klar dargelegt worden. Jetzt habe ich nach Uebereinkunft mit Hrn. Rigakushi Nagai, dessen Mitarbeiter bei den erwähnten Versuchen ich sein durfte, diese Arbeit von neuem aufgenommen und gefunden, dass die Einwirkung des Essigsäureanhydrids in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat auf Peonol genau nach der Perkin'schen Reaction verläuft. Denselben Versuch habe ich auch auf Acetophenon und Resacetophenon ausgedehnt. Acetophenon bleibt dabei unverändert, während das Resacetophenon eine ähnliche Reaction giebt, wie die welche beim Peonol einzutreten scheint. Gegenwärtig beschäftige ich mich mit der weiteren Verfolgung der Perkin'schen Reaction bei Peonol, Resacetophenon und anderen aromatischen Ketonen, bei welchen diese Reaction, soviel mir bekannt ist, hier zum ersten Male mit positivem Erfolge ausgeführt wurde, und möchte mir daher dieses Arbeitsgebiet für einige Zeit vorbehalten.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Hrn. Professor Baumann für seine freundliche und werthvolle Unterstützung bei diesen Untersuchungen meinen besten Dank auszusprechen.

Freiburg i/B., im Laboratorium des Hrn. Prof. Baumann.