

II. Nach demselben Verfahren, jedoch mit Anwendung gewöhnlicher Papierfilter, wurde in einem Hydrosol einer anderen Darstellung das ursprüngliche Verhältniss von 100 Ag : 2.7 Fe zu 100 Ag : 0.33 Fe verändert.

Bei einer Anzahl weiterer Darstellungen konnten stets Lösungen erhalten werden, deren Eisengehalt zwischen 0.3 und 0.5 pCt. (auf das vorhandene Silber bezogen) schwankte und selten die letztere Zahl um ein Geringes überschritt.

Nachdem der Weg gefunden war, das Silberhydrosol in nahezu reiner Form darzustellen, lag die Möglichkeit vor, das eigenthümliche Verhalten desselben Chlorwasserstoff gegenüber zu erklären.

Laboratorium des U. S. Geological Survey, Washington D. C.,  
im März 1892.

### 186. W. N. Nagai: Ueber das Dehydrodiacetylpeonol.

[Mittheilung aus dem Kaiserl. Japanischen hygienischen Untersuchungsamt zu Tokio.]

(Eingegangen am 1. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Bei der Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf Peonol entstehen je nach der Menge desselben und je nach der Behandlungsweise drei Acetylderivate. Ueber das Monoacetylderivat,  $C_6H_3CO\overset{1}{C}H_3$  .  $O(CO\overset{2}{C}H_3)$  .  $(O\overset{4}{C}H_3)$ , habe ich schon in meiner Abhandlung über das Peonol<sup>1)</sup> ausführlich berichtet. Die beiden anderen bilden sich bei der Digestion des Peonols mit einem sehr grossen Ueberschuss von Essigsäureanhydrid in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat.

#### Dehydrodiacetylpeonol.

20 g Peonol, 40 g Essigsäureanhydrid und 20 g frisch geschmolzenes Natriumacetat wurden in einem Kolben mit einem aufgesetzten Rückflusskühler bei der Siedetemperatur des Essigsäureanhydrides während 16 Stunden digerirt. Nach Verlauf dieser Zeit wurde in den Kolben warmes Wasser vorsichtig gegossen und umgerührt, wobei das Reactionsproduct zu einer schmierigen braunen Masse erstarrte. Dasselbe wurde auf ein Filter gebracht und mit Wasser ausgewaschen. Hierauf übergoss ich es in einer Porzellan-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 2847.

schale mit Aether, rührte gut um und sog es mittelst einer Luftpumpe ab. Dadurch wurde es in der Farbe heller und leicht zerreiblich. Aus 36 procentiger Essigsäure umkrystallisirt, betrug die Menge der Krystalle 13 g. Durch Auskochen derselben mit 18 procentiger Essigsäure wurden daraus zwei Acetylproducte isolirt, das eine blieb dabei als Rückstand, während das andere in die Lösung mit einer geringen Menge des ersteren überging, von welchem es durch wiederholtes Auskochen mit 18 procentiger Essigsäure völlig getrennt wurde.

Das erste in 18 procentiger Essigsäure schwer lösliche Acetylproduct schmilzt, aus Alkohol umkrystallisirt, constant bei  $160^{\circ}$  und stellt gelbliche Krystallblättchen dar. Diese gelbliche Farbe scheint ihm zwar nicht eigenthümlich zu sein, jedoch konnte ich sie durch mehrmalige Umkrystallisation nicht völlig wegschaffen. Es ist fast unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kochendem Wasser und kaltem Alkohol. In Chloroform ist es leicht, in heissem Benzol schwer löslich. Es verhält sich gegen Pflanzenfarben indifferent, färbt sich nicht mit Eisenchlorid. Ferner löst es sich in Ammoniak, kaustischen Alkalien und kohlen-sauren Alkalien nicht. Die Elementaranalysen gaben folgende Zahlen:

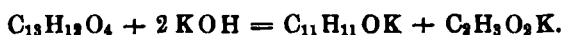
	I.	II.
C	66.83	66.98 pCt.
H	5.56	5.62 „

Aus diesen Zahlen lässt sich als einfachste empirische Formel  $C_{13}H_{12}O_4$  berechnen. Da dieser Körper die Zusammensetzung eines Diacetylpeonols minus 1 Molekül Wasser hat, so möchte ich ihn wegen der Zweckmässigkeit der Beschreibung vorläufig Dehydrodiacetylpeonol nennen, bis später seine Constitution völlig aufgeklärt ist.

Einwirkung des Kalihydrates auf Dehydrodiacetylpeonol  
( $160^{\circ}$ ).

6 g Dehydrodiacetylpeonol und 3 g Kalihydrat wurden mit wenig Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt. Das Dehydrodiacetylpeonol löste sich zuerst im Alkohol klar auf. Nach kurzer Zeit erstarrte aber der ganze Inhalt des Becherglases unter starker Entwicklung von Essigäther zu einer braunen krystallinischen Masse, welche nach dem Erkalten abgesogen und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt wurde. Die so dargestellte Substanz bildet bräunliche Krystallnadeln. Der Versuch, sie weiter zu reinigen, führte zu einem bedeutenden Substanzverlust. Dampft man nun die Mutterlauge aus ihrer Umkrystallisation ab, so erhält man jedes Mal eine braune schmierige Masse, die unverkennbar auf die Zersetzung der Substanz deutet. Auch schlägt die bräunliche Farbe derselben bei der Aufbewahrung im Exsiccator in eine grüne um, so dass die Substanz für die

Analyse nicht als geeignet betrachtet werden kann. Sie hinterlässt beim Verbrennen eine beträchtliche Menge unorganischer Substanz. Bei näherer Untersuchung derselben erkannte ich in der neuen Substanz ein Kaliumsalz eines phenolartigen Körpers. Dieses Kaliumsalz ist leicht löslich in Wasser. Zersetzt man es mit Säuren, so scheidet sich das freie Phenol in Form eines fein vertheilten Oels ab, welches sich allmählich in feine farblose Nadeln umwandelt. Auf diesen Körper komme ich später zurück. Aus diesem Kaliumsalz kann das ursprüngliche Dehydrodiacetylpeonol leicht zurückgebildet werden, wenn man es mit Essigsäureanhydrid erwärmt. Ferner kann durch Einwirkung von Jodmethyl auf dasselbe ein Methylderivat gebildet werden. Bei der Einwirkung des Kalihydrates auf Dehydrodiacetylpeonol verläuft die Reaction im Sinne folgender Gleichung



Die wässrige Lösung dieses Kaliumsalzes wird durch Chlorbaryum gefällt. Das gebildete Barytsalz wurde abgesogen, mit Wasser gut ausgewaschen und zuerst über Schwefelsäure, nachher bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet. Es lieferte bei der Analyse 25.65 pCt. Baryum, während die Theorie  $(C_{11}H_{11}O_4)_2Ba$  24.20 pCt. fordert. Ferner wird die wässrige Lösung des Kaliumsalzes durch Silbernitrat käsig gefällt, mit Kupfersulfat giebt sie einen grünen voluminösen Niederschlag.

#### Hydroxyacetylpeonol.

Versetzt man die wässrige Lösung des oben beschriebenen Kaliumsalzes mit verdünnten Mineralsäuren, so trübt sich die Flüssigkeit milchig, aus welcher bald feine farblose Nadeln herauskrystallisiren. Sie schmelzen, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 68°. Man kann nicht aus heissem Wasser umkrystallisiren, da sie sich dabei theilweise anhydrisiren.

Ber. für $C_{11}H_{12}O_4$		Gefunden		
C	63.46	63.07	63.12	63.16 pCt.
H	5.77	6.36	6.09	5.88 »

Sie sind in kaltem Wasser schwer löslich, leicht löslich in heissem, wobei sie sich jedoch theilweise anhydrisiren. Aether, Benzol und Chloroform nehmen sie in allen Verhältnissen auf. Ihre alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett. In kalten Alkalien lösen sie sich unverändert auf. Kocht man diese Lösung, so wird das Hydroxyacetylpeonol in Peonol und Essigsäure gespalten unter gleichzeitiger Bildung einer Säure, auf die ich später zurückkommen werde. Der Versuch, das quantitative Verhältniss des gebildeten Peonols und der gebildeten Säure zu ermitteln, führte zu folgendem Ergebniss.

Zu dem Zweck habe ich nicht besonders vorher das Hydroxypeonol aus Dehydrodiacetylpeonol bereitet, sondern das letztere gleich weiter bis zu seiner endgültigen Zersetzung gekocht und zwar einmal mit alkoholischer und das andere Mal mit wässriger Kalilauge. Bei dem ersten Versuch, wobei ich eine grosse Menge von Kalihydrat in concentrirter alkoholischer Lösung auf Dehydrodiacetylpeonol einwirken liess, erhielt ich Peonol in weit vorwiegender Menge, während sich bei dem zweiten Versuch mit berechneter Menge von Kalihydrat in verdünnter wässriger Lösung vorwiegend die Säure bildete.

#### Versuch mit alkoholischer Kalilauge.

2 g Dehydrodiacetylpeonol und 9 g Kalihydrat wurden in concentrirter alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade während einer Stunde gekocht; hierauf wurde der Alkohol verjagt und der Rückstand wieder in Wasser aufgelöst. Nach Ansäuern der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure wurde sie mit Aether ausgeschüttelt, dann folgte die Ausschüttelung des ätherischen Auszuges mit Natriumcarbonat, worin die gebildete Säure vollständig überging. Der so ausgeschüttelte ätherische Auszug lieferte nach Abdampfen 0.95 g Peonol. Auf der anderen Seite wurde die Carbonatlösung nach Ansäuern ebenfalls mit Aether ausgeschüttelt und der ätherische Auszug lieferte beim Abdampfen 0.35 g der gebildeten Säure.

Peonol	0.95	37.50 pCt.
Säure	0.35	17.50 »

#### Versuch mit wässriger Kalilauge.

5.5 g Dehydrodiacetylpeonol (1 Mol.) und 2.7 g Kalihydrat (2 Mol.) wurden mit viel Wasser während 30 Minuten gekocht. Nach Erkalten der Lösung wurde sie angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug wurde weiter wie bei dem ersten Versuche behandelt. Ich erhielt dabei 0.54 g Peonol und 3.23 g Säure.

Peonol	0.54	9.81 pCt.
Säure	3.23	58.72 »

#### Dehydroacetylpeonol.

Kocht man das Hydroxyacetylpeonol mit verdünnter Salzsäure, so löst es sich darin auf und beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Dehydroacetylpeonol in feinen farblosen Nadeln aus, die sich nicht mehr in kalten Alkalien auflösen und auch nicht mehr mit Eisenchlorid färben. Wurde dabei statt verdünnter Salzsäure concentrirte genommen, so bildete sich das Chlorwasserstoffadditionsproduct des Dehydroacetylpeonols, welches sich jedoch leicht durch einen

Zusatz von Wasser wieder in seine Componenten spaltet. Das Dehydroacetylpeonol bildet sich auch direct aus Dehydrodiacetylpeonol (160°) beim Kochen mit Natriumcarbonat.

	Ber. für $C_{11}H_{10}O_3$	Gefunden	
C	69.47	68.83	68.73 pCt.
H	5.27	5.58	5.86 »

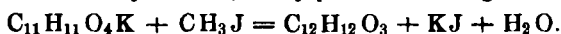
Die bei den Analysen erhaltenen Zahlen stimmen zwar nicht vollkommen mit der Theorie überein, jedoch ist es aus seiner Entstehungsweise und seinen Eigenschaften nicht zu bezweifeln, dass hier ein Anhydrokörper des Hydroypeonols, das Dehydroacetylpeonol vorliegt.



Das Dehydroacetylpeonol bildet farblose Prismen, welche bei 113° schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heissem. Aether und Alkohol nehmen es leicht auf.

#### Dehydromethylacetylpeonol.

Lässt man ferner auf das Hydroxyacetylpeonolkalium Jodmethyl einwirken, so bildet sich unter gleichzeitiger Abspaltung eines Moleküls Wasser das Dehydromethylacetylpeonol nach folgender Gleichung:

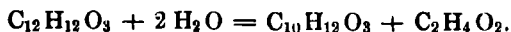


	Ber. für $C_{12}H_{12}O_3$	Gefunden	
C	70.50	69.90	70.34 pCt.
H	5.88	6.09	6.34 »

Das Dehydromethylacetylpeonol bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, farblose Nadeln, welche bei 126° schmelzen. Es ist in Wasser schwer löslich, in Aether und Alkohol leicht löslich. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid nicht. In kalten Alkalien ist es nicht löslich. Mit Halogenwasserstoffsäuren bildet es ebenfalls schön krystallisirende leicht zersetzbare Additionsproducte, die mit Gold- und Platinchlorid krystallinische Doppelverbindungen liefern.

#### Isomethylpeonol.

Kocht man das Dehydromethylacetylpeonol mit Alkalien, so wird es in einen phenolartigen Körper von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{12}O_3$  und Essigsäure nach folgender Gleichung gespalten:



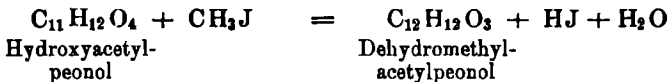
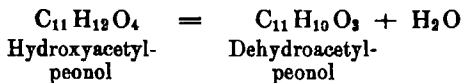
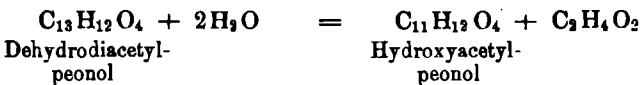
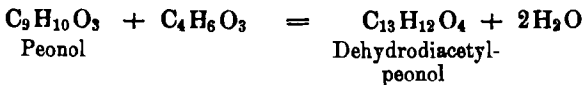
Das neue Spaltungsproduct hat somit mit dem Methylpeonol,  $C_6H_3 < \begin{matrix} (OCH_3)_2 \\ COCH_3 \end{matrix}$ , die gleiche elementare Zusammensetzung, besitzt jedoch zum Unterschied von demselben die Eigenschaft eines Phenols. Ich nenne es daher Isomethylpeonol. Dabei tritt ebenfalls dieselbe

Säure auf, die ich bei der Spaltung des Hydroxypeonols erhalten habe. Das Isomethylpeonol wurde von dieser Säure durch Behandlung des Reactionsproductes mit verdünnter Natriumcarbonatlösung getrennt. Es wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und analysirt.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	Gefunden	
C	66.67	66.58	66.21 pCt.
H	6.67	7.31	7.17 •

Das Isomethylpeonol stellt feine farblose kurze rhombische Prismen dar, welche bei 58° schmelzen. Es ist in Wasser sehr schwer löslich, in Aether und Alkohol sehr leicht löslich, ebenso in Alkalien. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid rothviolett.

Wie aus meinen Auseinandersetzungen zu ersehen ist, ist die Constitution des Dehydrodiacetylpeonols resp. seiner Spaltungsproducte von complicirter Natur. Es ist selbstverständlich, dass zur Entscheidung der Constitutionsfrage noch eine ganze Reihe von Versuchen erforderlich sind. Allein die gegenseitigen Beziehungen unter diesen Körpern sind ganz einfach. Alle diese Körper bilden sich nämlich durch Hinzutreten oder Abspalten der Acetyl- und Methylgruppen resp. von Wassermolekülen. Eine Zusammenstellung der Formeln und chemischen Gleichungen, die auf Grund meiner analytischen Daten abgeleitet worden sind, möge zur Uebersicht der mannigfachen Umwandlungen des Peonols bei den oben beschriebenen Versuchsreihen dienen.



Ueber die Constitutionsfrage des Dehydrodiacetylpeonols will ich jedoch eines bemerken. Wie oben erwähnt, erhielt ich bei der Ein-

wirkung von Kalihydrat auf Dehydromethylacetylpeonol einen dem Methylpeonol isomeren Körper, das Isomethylpeonol. Diese Thatsache beweist, dass die durch Kalihydrat leicht verdrängbare Acetylgruppe nicht an dem Sauerstoffatom der Phenylhydroxylgruppe des Peonols gebunden sein kann, denn sonst hätte man unbedingt das Methylpeonol von der Formel  $C_6H_3 < \begin{matrix} (OCH_3)_2 \\ COCH_3 \end{matrix}$  erhalten sollen. Aber das Isomethylpeonol besitzt zum Unterschiede vom normalen Methylpeonol noch eine offene Hydroxylgruppe und dementsprechend einen ausgeprägten Phenolcharakter. Wo diese Methylgruppe wirklich sitzt, ist bis jetzt noch völlig unklar.

Ferner hat die Säure, die ich bei der Einwirkung von Kalihydrat auf das Dehydrodiacetylpeonol resp. Hydroxymethylacetylpeonol neben Peonol resp. Isomethylpeonol erhielt, genau denselben Schmelzpunkt  $158^\circ$  wie die *p*-Methoxysalicylsäure. Nach qualitativen Untersuchungen hat sie ebenfalls dieselben Eigenschaften wie die *p*-Methoxysalicylsäure. Die damit ausgeführten Elementaranalysen, sowie die Silberbestimmung in ihrem schön krystallisirenden Silbersalze gaben Zahlen, die mit der Zusammensetzung der *p*-Methoxysalicylsäure resp. ihres Silbersalzes übereinstimmten. Aus der Bildung der *p*-Methoxysalicylsäure aus dem Dehydrodiacetylpeonol müsste man sich doch vorstellen, dass die ursprünglich an der Carbonylgruppe des Peonols befindliche Methylgruppe in irgend einer Form abgespalten worden ist. Bei den darüber angestellten Versuchen habe ich aber bis jetzt noch nicht constatiren können, dass die Methylgruppe, zur Kohlensäure oxydirt, sich davon abgetrennt hat, was bei der Einwirkung der so verdünnten Kalilauge, wie ich sie anwandte, wohl nicht der Fall sein wird.

Das zweite Acetylderivat des Peonols, welches bei der Isolirung des Dehydrodiacetylpeonols durch Auskochen mit 18procentiger Essigsäure in die Lösung übergegangen ist, fällt beim Erkalten derselben wieder in Krystallen aus. Durch wiederholte Umkrystallisationen aus 18procentiger Essigsäure erhielt ich es in völlig reinem Zustande. Dasselbe stellt gelbliche flache Nadeln dar und schmilzt bei  $130^\circ$ . Es zeigt gegen alle Lösungsmittel ein ähnliches Verhalten wie das Dehydrodiacetylpeonol nur mit dem Unterschiede, dass es stets etwas löslicher ist als das letztere. Es färbt sich mit Eisenchlorid ebenfalls nicht.

Kocht man es mit alkoholischer Kalilauge, so löst es sich darin auf und man erhält nach Abdampfen des Alkohols einen in Wasser klar löslichen Rückstand. Säuert man nun seine wässrige Lösung an, so fällt das Reactionsproduct in farblosen Prismen aus, die sich in kalten Alkalien nicht wieder auflösen, wohl aber beim Kochen. Aus der durch Kochen mit Kalilauge bereiteten Lösung fällt es beim Ansäuern

wieder unverändert aus. Somit zeigt es ein cumarinartiges Verhalten. In dem bei der ersten Fällung dieses cumarinartigen Körpers von ihm abfiltrirten Filtrat wurde Essigsäure nachgewiesen. Dieser cumarinartige Körper schmilzt, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 159°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol. Lässt man auf seine Kaliumverbindung Jodmethyl einwirken, so erhält man einen neutralen Methylkörper in Form eines Oels, welches bei der Verseifung eine bei 145° schmelzende Säure liefert. Durch geeignete Behandlung des cumarinartigen Körpers mit Kalihydrat bekommt man aus ihm auch eine bei 140° schmelzende Säure. Dieser cumarinartige Körper ist demnach sehr ähnlich dem von v. Pechmann und Duisberg <sup>1)</sup> dargestellten  $\beta$ -Methylumbelliferonmethyläther und ist auch vielleicht damit identisch. Derselbe, sowie seine Muttersubstanz gaben bei der Analyse Zahlen, die mit den aus Dehydrodiacetylpeonol resp. Dehydroacetylpeonol erhaltenen fast übereinstimmend sind, als wenn sie mit einander isomer wären.

	Dehydrodiacetylpeonol, $C_{13}H_{12}O_4$ (160°)		Das zweite acetylrte Peonol 130°	
C	66.83	66.98	67.34	67.89 pCt.
H	5.56	5.62	5.91	6.02 »
	Dehydroacetylpeonol, $C_{11}H_{10}O_3$ (113°)		Der cumarinartige Körper 159°	
C	68.83	68.73	68.95	68.76 pCt.
H	5.58	5.86	5.85	5.75 »

Die vorliegende Arbeit wird fortgesetzt. Die Mittheilungen über die Brom-, Nitro-, Amido- und Hydroderivate des Peonols behalte ich auch auf die nächste Gelegenheit vor.

Bei der Ausführung der beschriebenen Versuche habe ich mich der ausdauernden und geschickten Unterstützung des Hrn. Dr. Tahara zu erfreuen gehabt, dem ich dafür auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2124.