

133. Yasuhiko Asahina: Über das Anemonin. (Vorläufige Mitteilung.)

[Mitteilung aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Tokyo, Japan.]
(Eingegangen am 5. Januar 1914.)

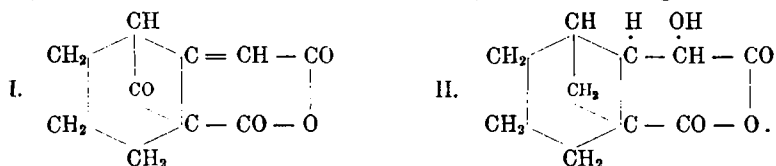
Beim Destillieren vieler Ranunculaceen mit Wasserdämpfen erhält man bekanntlich ein fast klares, scharf riechendes, nur wenig Öltropfen tragendes Destillat, dem man durch Äther oder Chloroform das scharfe Prinzip als Öl, das sogenannte Ranunkel- oder Anemonenöl, entziehen kann. Dieser Pflanzenstoff wurde namentlich von Beckurts¹⁾ und von Hans Meyer²⁾ eingehend untersucht. Nach Beckurts soll das Ranunkelöl aus zwei Substanzen bestehen: Anemonin und Anemonen-campher. Die erstere bildet bei 150—152° schmelzende, geruchlose, tafelförmige Krystalle, während die letztere, die in Prismen krystallisiert, einen die Schleimbäute heftig reizenden Geruch besitzt, gegen 150° zusammensintert, bei höherer Temperatur stechende Dämpfe entwickelt und über 300° verkohlt. Ferner sagt er, daß der scharfe, brennende Geschmack und die reizende Wirkung der Anemonen und vieler Ranunkeln im frischen Zustande auf den Gehalt an Anemonen-campher zurückzuführen sei, und daß dieser nach der Isolierung in Anemonin und Isoanemonsäure zerlegt werde. Es ist aber unbegreiflich, daß der mit Wasserdampf leicht flüchtige Anemonen-campher nicht schmilzt und erst über 300° verkohlt. Bei meinen Untersuchungen habe ich mit einer Substanz zu tun gehabt, die offenbar mit dem Anemonen-campher identisch war. Es ergab sich dabei, daß die Krystalle nicht ganz klar, sondern immer getrübt vorkamen, und daß sich beim Kochen mit Alkohol erhebliche Menge Anemonin unter Zurücklassung einer amorphen Substanz (Isoanemonsäure) extrahieren lassen. Es kann wohl sein, daß das zuerst aus dem Pflanzenteile destillierte Öl eine labile Form des Anemonins ist und bei der Umlagerung in Anemonin sich teilweise polymerisiert. Demnach wäre also der Anemonen-campher, den Beckurts in den Händen gehabt hat, nichts andres als Anemonin, verunreinigt mit seinem Polymerisationsprodukt.

Die richtige Zusammensetzung des Anemonins $C_{10}H_8O_4$ wurde von Beckurts festgestellt und später von H. Meyer bestätigt. Was die chemische Struktur anbetrifft, so wurde sie soweit aufgeklärt, daß das Anemonin ein Keton oder Aldehyd und zugleich Anhydrid einer Dicarbonsäure ist. Nach Beckurts enthält das Anemonin zwei Doppelbindungen, denn er stellte durch Einwirkung von Brom in Chloroformlösung ein Tetrabromid dar. Dagegen konnte

¹⁾ Ar. 230, 182 [1892].

²⁾ M. 17, 283 [1896]; 20, 634 [1899].

H. Meyer in keiner Weise ein Bromadditionsprodukt gewinnen, ebensowenig wie es S. Keimatsu¹⁾, der Anemonin mit Brom und Chloroform in einer zugeschmolzenen Röhre auf 100 erhitzte, gelang, ein solches nachzuweisen. H. Meyer hat dem Anemonin die Formel (I) zugeteilt und sie mit dem Isocantheridin (II) in Parallele gestellt:



Nun schien es von Interesse, die Zahl der Doppelbindungen experimentell zu ermitteln, was heutzutage durch katalytische Reduktion leicht gelingt. Es hat sich gezeigt, daß Anemonin glatt zwei Mole Wasserstoff aufnimmt und in ein Tetrahydroderivat übergeht. Da die CO-Gruppe durch diese Methode gewöhnlich sich nicht reduzieren läßt, so müßte man hier im Anemonin-Molekül auf das Vorhandensein zweier Doppelbindungen schließen, was man mit der Formel (I) nicht erklären kann. Obwohl die Untersuchung noch unvollständig ist, so publiziere ich doch schon jetzt einen Teil meiner Versuche, um mir die weitere Verfolgung des Gegenstandes für einige Zeit zu sichern.

Anemonin.

Das frische Kraut von *Ranunculus japonicus*, welches in Japan als Unkraut überall massenhaft vorkommt, wurde ca. 1 dm lang geschnitten, mit Strohschnitzeln innig gemengt und in Portionen von je 10 kg mit Wasserdämpfen destilliert. Sobald etwa 10—15 l Destillat übergegangen sind, wird die Destillation unterbrochen, mit Kochsalz gesättigt und zweimal mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingedampft. Man erhält als Rückstand durchschnittlich 12 g gelbes Öl, welches sehr heftig die Schleimbhäute angreift und blasenziehend wirkt. Beim Stehen in der Kälte scheiden sich daraus allmählich rhombische, tafelförmige, glänzende Krystalle ab, die alle Eigenschaften des Anemonins zeigen. Nur schmilzt dieses Präparat nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol oder Chloroform etwas höher als angegeben worden ist. Beim Erhitzen im Capillarröhrchen schmilzt es nicht bei 152°, sondern erst bei 157—158° (Normalthermometer, unkorrigiert). Wenn man weiter erhitzt, so erstarrt es gegen 180° zu einer weißen Masse unter schwacher Gasentwicklung und zersetzt sich allmählich über 300° unter Bräunung. Die Mutterlauge des Anemonins trübt sich nach und nach und erstarrt zu einem Gemisch von in allen Lösungsmitteln unlöslichen Flocken und prismatischen Krystallen, die manchmal 5—8 mm

¹⁾ J. pharm. Soc. Japan, 1903, S. 462.

lang, 1 mm dick sind. Wenn man den einzelnen Krystall näher beobachtet, so bemerkt man, daß er teilweise weiß getrübt erscheint, besonders an dem Punkt, wo er mit andren verwachsen ist oder sich kreuzt. Der klare, durchsichtige Anteil schmilzt bei 187°, ist also Anemonin; der undurchsichtige Anteil wird nach dem Waschen mit Äther ganz harmlos, schmilzt gegen 180° nur teilweise, zersetzt sich gegen 300° unter Verkohlung und läßt sich durch Kochen mit Alkohol in Anemonin und Flocken zerlegen. Die scharf riechende Mutterlauge scheidet immer noch Flocken und Krystalle ab, aus denen man mit Alkohol weitere Mengen Anemonin extrahieren kann. Wenn die Temperatur etwas hoch ist, erstarrt das Anemonenöl plötzlich unter starker Erwärmung zu einer schwammigen, sehr zähen, amorphen Substanz, die allem Anschein nach den oben erwähnten Flocken gleicht. Sie löst sich nicht mehr in gewöhnlichen Lösungsmitteln und läßt sich nur durch Zerschlagen des Gefäßes herausnehmen.

0.2224 g Sbst.: 0.5082 g CO₂, 0.0828 g H₂O.

C₁₀H₈O₄. Ber. C 62.48, H 4.20.

Gef. » 62.32, » 4.16.

Tetrahydro-anemonin.

3 g Anemonin wurden in 60 ccm Eisessig suspendiert, mit ca. 0.8 g Platinschwarz versetzt und in Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt. Bei der fortschreitenden Reduktion verschwinden allmählich die in Eisessig schwerlöslichen Anemonin-Krystalle, es wurden innerhalb fünf Stunden 700 ccm Gas absorbiert (1 g Anemonin mit zwei Doppelbindungen entspricht ca. 233 ccm Gas). Die von Platin abfiltrierte Lösung wurde mit Wasser verdünnt, mit Soda neutralisiert, wobei ein Teil des Reduktionsproduktes krystallinisch ausgefällt wird. Die noch gelöst bleibende Substanz wurde mit Äther extrahiert. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug im ganzen 2.5 g.

Zur Analyse wurde die Substanz aus heißem Wasser umkrystallisiert und bei 100° vollständig getrocknet:

0.2378 g Sbst.: 0.5340 g CO₂, 0.1244 g H₂O. — 0.1938 g Sbst.: 0.4354 g CO₂, 0.1038 g H₂O.

C₁₀H₁₂O₄. Ber. C 61.22, H 6.12.

Gef. » 61.24, 61.27, » 5.85, 5.99.

Das Tetrahydro-anemonin bildet tafelförmige Krystalle, schmilzt wasserfrei bei 155°. Bei weiterem Erhitzen bleibt die geschmolzene Substanz bis 290° unverändert und zersetzt sich erst gegen 300° unter Gasentwicklung und Verkohlung. Die wäßrige Lösung reduziert Permanganat etwas, ist aber dagegen bedeutend beständiger als Anemonin und gibt beim Erwärmen mit Alkali nur eine farblose Lösung.

Tokyo, den 18. Dezember 1913.