

Über Anemonin

(I. Mittheilung)

von

Dr. **Hans Meyer.**

Aus dem Laboratorium für analytische Chemie an der k. k. Technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. April 1896.)

Für das Anemonin, den krystallisirbaren Bestandtheil der Extracte fast aller Anemonen- und Ranunculaceen-Arten hat — trotzdem sich schon vorher zahlreiche Forscher mit dieser interessanten Substanz beschäftigt hatten — erst Beckurts¹ die empirische Formel $C_{10}H_8O_4$ durch Analyse und kryoskopische Untersuchungen festgestellt.

Hanriot² hatte schon vorher die Anwesenheit einer Carbonyl- oder Aldehydgruppe wahrscheinlich gemacht. Ausserdem weiss man, dass das Anemonin das Anhydrid einer zwei-basischen Säure ist, deren Hydrat sich auch in geringer Menge in den Anemonen vorfindet, aber noch recht wenig charakterisirt ist.

Was die Menge des in *Anemone pratensis* enthaltenen Pflanzenstoffes anbelangt, so lieferten die Destillate von je 10 kg frischen Krautes 4·8, beziehungsweise 5·2 g reinen Anemonins. Aus *Ranunculus acris*, der nach Beckurts sehr reich daran ist, konnte ich nur Spuren erhalten.

Die von mir untersuchten Präparate stammten — mit Ausnahme der oben erwähnten 10 g, die ich der Liebesswürdigkeit des Herrn Dr. Franz Haiser in Scheibbs verdanke — theils aus der Sammlung des hiesigen Laboratoriums, theils wurden sie von E. Merck in Darmstadt bezogen.

¹ Arch. für Pharm., 230, 182 (1892).

² Bull. soc. chim., 47, 683 (1886).

Das Rohproduct wurde zweimal aus absolutem Alkohol und schliesslich aus viel siedendem Benzol umkrystallisirt und so in prächtigen, langen Krystallnadeln erhalten, deren Analysen die Formel von Beckurts vollkommen bestätigen.

- I. 0·2110 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0·4818 g CO₂ und 0·0888 g H₂O;
 II. 0·2599 g gaben 0·5938 g CO₂ und 0·1071 g H₂O;
 III. 0·2289 g gaben 0·5219 g CO₂ und 0·0921 g H₂O. (Präparat von Merck.)

In 100 Theilen:

	Berechnet für C ₁₀ H ₈ O ₄	Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	62·50	62·28	62·31	62·17
H	4·17	4·68	4·58	4·45

In Anbetracht der vielfach widersprechenden Angaben der verschiedenen Forscher über Zusammensetzung und Eigenschaften des Anemonins erschien es mir von Wichtigkeit, meine Präparate krystallographisch mit der Substanz vergleichen zu lassen, welche Frankenheim¹ als Anemonin untersucht hatte.

Herr Dr. Ph. Heberdey, welcher diese und die folgenden in vorliegender Studie veröffentlichten Messungen in liebenswürdigster Weise ausführte, hat mich dadurch zu grossem Danke verpflichtet.

Herr Dr. Heberdey schreibt:

»Anemonin aus Weingeist. Die Krystalle sind beiderseits entwickelt. Die Prismen, Pinakoïd und zwei Pyramidenflächen sind gut ausgebildet und geben eindeutige, ausgezeichnete Signale. Die anderen Pyramidenflächen sind derart gekrümmt, dass eine Messung unmöglich ist.

Die krystallographischen Constanten ergeben:

Krystallsystem: Rhombisch.

Axenverhältniss: $a:b:c = 0·94786:1:1·19948$.

Beobachtete Formen: $a(100)$, $b(010)$, $m(210)$, $p(111)$.

¹ Arch. Pharm. (1850), 113, 3.

Messung und Rechnung stellen sich wie folgt; der Rechnung sind die mit * bezeichneten Werthe zugrunde gelegt.

Buchstabe	Indices	Messung	Rechnung
	100 : 101	—	38° 19'
<i>a : m</i>	100 : 210	25° 29'	25 31
<i>a : b</i>	100 : 010	90	90
<i>a : p</i>	100 : 111	50 59	50 59 *
<i>b : p</i>	010 : 111	53 26	53 22
<i>b : m</i>	010 : 210	64 30	64 29
<i>m : p</i>	210 : 110	34 39	34 35
	111 : 001	—	60 10
	111 : 101	36 38	36 38 *
	101 : 001	—	51 41
	111 : $\bar{1}\bar{1}1$	73 16	73 16
	110 : 100	—	43 28
	110 : 010	—	46 20
	110 : 111	—	29 50
	110 : 210	—	18 9

Die krystallographischen Constanten stimmen mit denen Frankenheim's überein, welcher fand:

Axenverhältniss: 1 : 0·4777 : 0·409.

Krystallsystem: Rhombisch,

$$\bar{P}\infty : \infty \bar{P}\infty = 130^{\circ} 34'$$

$$\check{P}\infty : \infty \check{P}\infty = 112^{\circ} 15'$$

und die Formen ∞P , $\infty \bar{P}\infty$, $\infty \check{P}$, $\check{P}\infty$ beobachtete

Derselbe nahm wegen Nichtvorkommens von (111) das Prisma (210) als Grundprisma. Das Axenverhältniss rechnete er aus diesem, (110) und dem Doma (101), welche beiden Flächen hier als (210) und (201) erscheinen.

Das Anemonin krystallisirt aus Alkohol und Benzol in Form langer, glänzender Nadeln, aus Chloroform in Plättchen.

Charakteristisch ist der Schmelzpunkt der Substanz.

Im Capillarröhrchen auf 150° erhitzt, verflüssigt sie sich zu einem klaren, hellgelben Liquidum, das schon wenige Grade höher trübe wird und sich in eine amorphe, hautartige, gelbe Substanz verwandelt, die sich gegen 290° zersetzt.

Diese Eigenthümlichkeit ist wohl die Ursache, warum einige Forscher überhaupt keinen Schmelzpunkt für das Anemonin finden konnten.

Der Pflanzenstoff löst sich leicht in siedendem Alkohol, Methylalkohol und Chloroform, schwerer in Benzol und heissem Wasser, kaum in Äther und Ligroin.

Von den Alkalien wird er mit rothgelber bis blutrother Farbe aufgenommen, welche beim Ansäuern wieder verschwindet. Der Übergang ist so scharf, dass man ihn zum Titriren des Anemonins benützen kann. Unter Voraussetzung der später zu beweisenden Bibasicität des Körpers ergeben sich daraus die der Formel $C_{10}H_8O_4$ entsprechenden Zahlenwerthe für das Moleculargewicht der Substanz.

- I. 0.3507 g Anemonin verbrauchten $7.4\text{ cm}^3\ \frac{1}{2}$ Normal-Kalilauge.
 II. 0.4010 g verbrauchten $8.5\text{ cm}^3\ \frac{1}{2}$ Normal-Kalilauge.

	Berechnet für $C_{10}H_8O_4$	Gefunden	
		I.	II.
Mol. Gew.	192	189.6	188.9

Oxydation des Anemonins.

Von den gebräuchlichen Oxydationsmitteln wird das Anemonin entweder gar nicht angegriffen, oder aber total verbrannt. Alkalische Permanganatlösung oxydirt es schon in der Kälte, wobei Oxalsäure und Bernsteinsäure (von dieser etwa 25%) gebildet werden, die durch Titration, Schmelzpunkt und Analyse identificirt wurden.

Um zu beweisen, dass das Anemonin wirklich zwei Carboxylgruppen enthält — die Salze sind alle amorph bis auf ein schwer zu reinigendes Bleisalz — habe ich die Einwirkung von Jodalkyl und Alkali auf dasselbe untersucht.

Dimethyl-Anemonin.

Der neutrale Dimethylester wurde durch zweistündiges Erhitzen der in Methylalkohol gelösten Substanz mit der berechneten Menge Natriummethylat und überschüssigem Jodmethyl in 75 bis 80% iger Ausbeute erhalten. Die Temperatur betrug 95—100°, der Druck 3 Atmosphären. Die nach der Digestion erhaltene, rothgelbe Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade nahezu zur Trockne gebracht und der Rückstand mit kaltem Wasser versetzt. Die ungelöst bleibende, gelbliche Krystallmasse wurde in viel Äther gelöst und mit Sodalösung, schwefliger Säure und Wasser geschüttelt. Dann trocknet man den Äther mit frisch geglühter Pottasche, um schliesslich das Solvens abzudestilliren. Es hinterblieben fast farblose Krystalle vom Schmelzpunkte 109—110°, welche letzterer auch durch nochmaliges Lösen in Methylalkohol und Auskrystallisirenlassen nicht alterirt wurde.

Eine Methoxybestimmung nach Zeisel lieferte genügend befriedigende Zahlen:

0.1050 g gaben 0.351 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_8H_8(COOCH_3)_2$	Gefunden
2 CH_3O	26.0	24.88

Die Substanz ist leicht brennbar und fast unzersetzt flüchtig, in Alkohol, Äther und Methanol sehr leicht, in siedendem Wasser schwer löslich. In der Kälte wird sie selbst von concentrirter Kalilauge nicht angegriffen, beim Kochen unter Rothfärbung verseift, worüber weiter unten Genaueres berichtet werden wird.

Beim langsamen Abdunsten seiner ätherischen Lösung scheidet sich der Ester in grossen, glänzenden Krystallen ab. Dieselben sind gelblich, beiderseits entwickelt, die Flächen schlecht ausgebildet, oft corrodirt. Ausser den Prismenflächen erwies sich nur die Endfläche als messbar. Eine Domenfläche war noch vorhanden, aber so cavernös, dass auf die Messung verzichtet werden musste.

Krystallsystem: Triklin.

Beobachtete Flächen: (001) (110) ($\bar{1}\bar{1}0$).

Die Messungen ergaben:

$$001:1\bar{1}0 = 61^{\circ}42'$$

$$001:\bar{1}\bar{1}0 = 76\ 32$$

$$110:1\bar{1}0 = 71\ 25$$

$$110:\bar{1}\bar{1}0 = 108\ 35$$

Das optische Verhalten ist wegen Mangels an genügend durchsichtigem Materiale nicht bestimmbar. Mit den Bertrand'schen Platten lässt sich bloss feststellen, dass die Auslöschung auf (110) nicht parallel den Prismenkanten ist. (Heberdey.)

Wie die Anwesenheit zweier Methoxylgruppen durch die Zeisel'sche Methode, wurde die Reinheit der Substanz durch die Elementaranalyse erwiesen.

0·2099 g gaben 0·4608 g Kohlensäure und 0·1176 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_8H_8O(COOCH_3)_2$	Gefunden
C	60·50	60·36
H.	5·89	6·22

Der so erhaltene Ester, vom Schmelzpunkte 109—111°, ist also nach der Formel $C_7H_8(COOCH_3)_2 \cdot CO$ zusammengesetzt. Aus Wasser, in dem er schwer löslich ist, scheidet er sich in centimeterlangen schwachgelben Nadeln aus, die bei 99—100° schmelzen. Da ihre Lösung neutral reagiert, muss man annehmen, die Substanz habe Wasser addirt, wenn man sich das Resultat der Methoxylbestimmung vor Augen hält.

0·1762 g lieferten 0·2874 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_8(COOCH_3)_2 C \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{matrix} + H_2O$
2 CH_3O . .	21·5	22·7

Monomethylanemonin.

Aus den Waschwässern von der Reinigung der Dimethylanemonins wurde, durch Ansäuern und Extrahiren mit Äther, in geringer Menge ein Körper isolirt, der methoxyhaltig und leicht löslich in siedendem Wasser war. Die Substanz, offenbar Monomethylanemoninhydrat, bildet, aus Wasser krystallisirt, gelbliche, eigenthümlich garbenförmig gruppirte Nadeln vom Schmelzpunkt 174—176°. Sie löst sich in Alkohol und Äther und wird von Alkalien mit rother Farbe aufgenommen.

Diäthylanemonin

entsteht in 60—70% iger Ausbeute beim Erhitzen von Anemonin mit Natriumäthylat und überschüssigem Jodäthyl in alkoholischer Lösung. Die Temperatur betrug 105—110°, das Manometer zeigte $3\frac{1}{2}$ Atmosphären Druck.

Der Ester bildet breite, farblose oder schwach grünliche Nadeln, die bei 47° C. schmelzen und sich gegen Solventien ebenso verhalten, wie das Dimethylanemonin.

Nach der Methode von Siwoloboff¹ im Glasröhrchen erhitzt, siedet er bei 252° unter Dunkelfärbung und destillirt fast unzersetzt.

Durch langsames Verdunstenlassen einer ätherischen Lösung wurden centimeterlange Krystallindividuen erhalten, über deren krystallographisches Verhalten Herr Dr. Heberdey bemerkt: »Die Krystalle sind schwach grünlich gefärbt, säulenförmig, zwei Flächen gross, zwei Flächen klein entwickelt. Pyramidenflächen fehlen.

Es scheint ein monoklines Prisma

$$\infty P = 85^{\circ}35'$$

vorzuliegen. Die Auslöschungsschiefe auf den grossen Flächen mit den Bertrand'schen Platten beträgt, bezogen auf die Kanten der Prismenzone, 24°25'.

Durch dieselbe Fläche tritt eine der beiden Axen excentrisch aus«.

¹ Ber. 19, 795.

Eine Äthoxylbestimmung lieferte den der Formel



entsprechenden Werth.

0·2009 g gaben 0·3534 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
2 C ₂ H ₅ O	33·8	33·8

In der Hoffnung, dadurch noch bessere Ausbeuten an Ester zu erzielen, erhitzte ich einmal vier Stunden auf 130°; es resultirte indess unter diesen Bedingungen fast gar kein Diäthylanemonin, und die Hauptmasse des Ausgangsmaterials erschien in eine amorphe, gelbe Masse verwandelt, die alkylfrei und unlöslich in allen Solventien war und nicht unzersetzt schmolz.

Monoäthylanemonin.

Die rothen, alkalischen Waschwässer von der Reinigung des neutralen Esters gaben nach dem Ansäuern an Äther schwach gelbliche Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisiren aus 50% igem Alkohol bei 168—170° C. schmolzen.

Eine Äthoxylbestimmung erwies das Vorliegen des Monoäthylanemoninhydrates, denn es ergaben:

0·1997 g nach Zeisel 0·1910 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet für	Gefunden
C ₂ H ₅ O	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O} \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$ 18·95	18·41

In ihrem Verhalten gegen Solventien entspricht die Substanz vollständig ihrem niedrigeren Homologen.

Einwirkung von Alkali auf Anemoninester.

Wie das Anemonin selbst, werden die Ester beim Behandeln mit Alkali in eine amorphe Säure von der Zusammen-

setzung $C_{10}H_8O_4 \cdot 2H_2O$ übergeführt, die stark rothbraun oder gelbroth gefärbte amorphe Salze liefert.

Die Verseifung des Anemonindiäthylesters erfolgt sehr leicht beim Erwärmen mit alkoholischer Lauge.

0·1320 g verbrauchten 0·055 g KOH.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
KOH. . . .	42·1	41·7

Versuche, durch partielle Verseifung unter Anwendung ungenügender Kalimengen zum zweiten sauren Ester zu gelangen, hatten vorläufig keinen befriedigenden Erfolg.

Einwirkung von Salzsäure auf Anemoninester.

Während das Anemonin durch Salzsäure in dieselbe amorphe Anemoninsäure $C_9H_8C \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} (COOH)_2$ übergeführt wird, wie durch Alkali, erhält man beim Digeriren des Esters mit Salzsäure eine krystallisirende Substanz, die sich als

Anemonsäure

erwies. Zur Darstellung derselben wird je ein Gramm Dimethylanemonin zwei Stunden mit 20 cm^3 verdünnter Salzsäure (1:6) auf dem kochenden Wasserbade digerirt, nach dem Erkalten auf etwa 60° mit etwas Thierkohle bis zur Entfärbung geschüttelt und dann filtrirt. Beim Stehen über Kalk im Exsiccator scheidet dann die Lösung farblose feine Nadeln vom Schmelzpunkte 208° C. (uncorr.) ab, die leicht löslich sind in Wasser und farblose, krystallisirende Salze geben.

Die Titration erwies, dass nur ein Molecül Wasser angelagert worden war.

0·1026 g brauchten zur Neutralisation 20·5 cm^3 einer Kalilösung, von der 1 $cm^3 = 0·0027516$ g KOH enthielt. Daraus folgt das Moleculargewicht:

Mol. Gew. 206·8

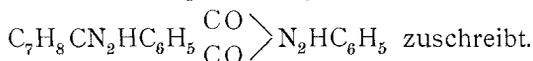
während sich für $C_{10}H_{10}O_5$ das Mol. Gew. 210 berechnet.

Die Substanz erweist sich in allen Eigenschaften identisch mit der von Beckurts als Anemonsäure beschriebenen Hydratform des Anemonins, welche dieser Forscher in geringer Menge in den Anemonen vorgefunden und in Form des Bleisalzes analysirt hat.

Es ist mir vorläufig nicht gelungen von diesem Hydrate zum Anemonin zurückzugelangen, aber ebensowenig ein zweites Molecül Wasser anzulagern; die Anemonsäure bleibt selbst beim Kochen mit Alkali farblos. Eine Erklärung dieser auffallenden Thatsache und weitere Angaben über das Verhalten dieser interessanten Substanz sei einer späteren Mittheilung vorbehalten.

Verhalten gegen Phenylhydrazin.

Hanriot sowohl, als Beckurts vermuthen, dass das Anemonin einen Carbonylsauerstoff enthalte; namentlich hat letzterer Phenylhydrazin auf dasselbe einwirken lassen und so einen amorphen Körper erhalten, dem er die Constitution



Es gelingt indessen auch ein krystallisirtes Derivat darzustellen, wenn man folgendermassen vorgeht.

Ein Molecül des Pflanzenstoffes wird in drei Molecülen der Base gelöst, und schwach bis zum Eintreten der Reaction erwärmt. Nachdem die ziemlich heftige Einwirkung vorüber ist, giesst man in Wasser, kocht aus, um etwas unangegriffenes Phenylhydrazin zu entfernen und presst nach dem Erkalten die teigartige Masse des Reactionsproductes aus. Dann wird in Benzol gelöst. Nach einigen Tagen ist die Flüssigkeit von kugelig gruppirten, strohgelben Nadelchen erfüllt, die bei 164° schmelzen.

Eine Stickstoffbestimmung von der so erhaltenen Substanz zeigte, dass sich drei Molecüle Phenylhydrazin an der Reaction betheiligt hatten, die Substanz also als Dihydrazid-Hydrazon zu formuliren sei.

0·2096 g gaben nach Dumas 34·5 cm³ feuchten Stickstoff bei 15° C. und 740 mm Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
N.....	17·5	18·2

Um nun bestimmt zu entscheiden, wie viel Stickstoff als Hydrazon und wie viel als Hydrazid-Stickstoff in der Verbindung sei, wurde zuerst nach Strache¹ das Anemonin mit einer gewogenen Menge Phenylhydrazin zur Reaction gebracht, und der Überschuss an der Base, d. h. die nicht zur Hydrazonbildung verwendete Menge, durch Fehling'sche Lösung reducirt und der entstandene Stickstoff gemessen.

0·1732 g Anemonin gaben 22 cm^3 mit Benzoldampf gesättigten feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Carbonyl-O...	8·4	7·8

Nun wurde eine Probe des wie oben berichtet dargestellten Dihydrazids in alkoholischer Lösung durch Fehling'sche Lösung reducirt und wieder der frei gewordene Stickstoff gemessen.

0·1820 g gaben 20 cm^3 feuchten Stickstoff bei 14° C. und 740 mm b.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{10}H_7O_2(N_2H_2C_6H_5)_3$	Gefunden
Hydrazid-Stickstoff...	11·80	12·65

Das Anemonindihydrazidhydrazon ist unlöslich in Wasser, leicht löslich hingegen in Alkohol und Benzol. Mit concentrirter Schwefelsäure und chromsaurem Kali oder Eisenchlorid gibt es eine dunkelpurpurrothe Färbung, nach Bülow² und E. Fischer³ eine specielle Reaction auf Säurehydrazide.

¹ Monatsh., 1893, S. 272.

² Ann. Ch. Ph., 236, S. 195.

³ Ber. 22, S. 2728.

Auch die Ester des Anemonins geben, und zwar sehr leicht, Condensationsproducte mit Phenylhydrazin.

Das Dimethylanemoninhydrizon bildet sich, wenn man den Ester mit der berechneten Menge Base kurze Zeit auf 100° erhitzt, in Alkohol löst und mit Äther fällt. Das gelbliche Krystallpulver wird aus siedendem Alkohol gereinigt, der es beim Erkalten in Form feiner orangegelber Plättchen fallen lässt, die sich auf dem Filter zu einem Filz zusammenlegen. Der Schmelzpunkt liegt bei 170° C.

0·218 g gaben bei der Methoxylbestimmung 0·296 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet für	
	$C_{10}H_8O_3N_2HC_6H_5(CH_3)_2$	Gefunden
2 CH ₃ O . . .	18·93	18·0

In concentrirter Schwefelsäure gelöst, gibt das Hydrizon auf Zusatz von Eisenchlorid oder Chromsäure eine schöne smaragdgrüne Färbung, die indess bald erblasst.

Das Diäthylanemoninhydrizon bildet prächtige goldglänzende Plättchen vom Schmelzpunkte 167° C. Mit Schwefelsäure und Oxydationsmitteln färbt es sich grasgrün.

0·1528 g gaben nach Dumas 13·1 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 17° C. und 745 *mm* B.

In 100 Theilen:

	Berechnet für	
	$C_{10}H_8O_3N_2HC_6H_5(C_2H_5)_2$	Gefunden
N	8·54	8·78

Einwirkung von Hydroxylamin.

Ein vorläufiger Versuch zeigte, dass auch Hydroxylamin mit dem Anemonindiäthylester reagirt. Die alkoholische Lösung der Verbindung mit der berechneten Menge Soda und Hydroxylaminchlorhydrat kurze Zeit gekocht, lieferte zwei verschiedene Derivate, deren eines in Äther, Alkohol und siedendem Wasser leicht löslich ist, Äthoxyl und Stickstoff enthält und bei 116° schmilzt. Es dürfte das Oxim des Esters darstellen.

Der zweite Körper ist unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol und Wasser. Aus letzterem wird er in Form feiner farbloser Nadeln erhalten, die alkylfrei und stickstoffhaltig sind und sich farblos in Alkali lösen. Augenscheinlich liegt hier das durch Verseifung des Esters entstandene Oxim der Anemonsäure vor. Im Capillarröhrchen bräunt sich das Product bei 210° und zersetzt sich bei etwa 260° ohne zu schmelzen. Es ist beabsichtigt, diese Substanz im Sinne der Beckmann'schen Reactionen zu untersuchen, was vorderhand wegen Materialmangels nicht geschehen konnte.

Aber auch so ist wohl schon jetzt die Frage, ob der Carbonylsauerstoff des Anemonins einer Aldehyd- oder Ketongruppe angehört, zu Gunsten der letzteren Auffassung zu entscheiden.

Das Anemonin reducirt alkalische Silberlösung erst in der Hitze, gibt keine schwerlösliche Bisulfitverbindung, reagirt nicht mit fuchsinschwefeliger Säure und lässt sich nicht mit Brenztraubensäure und β -Naphthylamin condensiren.

Letztere, nach Döbner¹ für Aldehyde charakteristische Reaction wurde unter variirten Bedingungen, doch stets mit negativem Erfolge versucht. Stets konnte nur α -Methyl- β -Naphthocinchoninsäure isolirt werden, die ihre Bildung der Spaltung der Brenztraubensäure in Acetaldehyd und Kohlensäure verdankt.

Andererseits zeigt das Anemonin nach Beckurts mit Nitroprussidnatrium die von Béla v. Bitto² angegebene Farbenreaction der Ketone.

Die Lieben'sche Jodoformprobe gibt das Anemonin nicht.

Fassen wir das bisher Gewonnene zusammen, so ergeben sich die folgenden Thesen für das Anemonin:

1. Das Anemonin besitzt, entsprechend den Angaben von Beckurts, die Formel $C_{10}H_8O_4$.

2. Die Darstellung der neutralen Ester $C_{10}H_8O_5(CH_3)_2$ und $C_{10}H_8O_5(C_2H_5)_2$ beweist, dass dasselbe das Anhydrid einer Dicarbonsäure;

¹ Ber. 27, S. 352 und 2020.

² Lieb. Ann. 267, S. 372.

3. die Bildung der entsprechenden Phenylhydrazin- und Hydroxylaminderivate etc., dass diese Dicarbonsäure eine Ketonsäure sei.

4. Bei der Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung entstehen Bernsteinsäure und Oxalsäure.

5. Durch alkalische Verseifung werden die Dialkylester in eine amorphe Säure $C_{10}H_8O_4 + 2 H_2O = C_7H_8C \begin{cases} OH \\ OH \end{cases} \begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases}$,

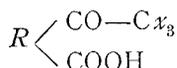
6. durch Erhitzen mit Salzsäure in eine krystallisirende Säure $C_{10}H_8O_4 + H_2O = C_7H_8CO \begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases}$ verwandelt; die amorphe Säure gibt gefärbte, die krystallisirte farblose Salze.

Diesen Thesen lässt sich noch auf Grund des Verhaltens unserer Substanz gegen Reductionsmittel und die Halogene die folgende hinzufügen:

7. Das Anemonin ist als ein gesättigter Körper in der Art der nicht partiell hydrirten, aromatischen Verbindungen zu betrachten, denn es geht bei der Reduction in eine gesättigte Oxysäure $C_9H_8C \begin{matrix} H \\ OH \end{matrix} (COOH)_2 + H_2O$ über und addirt weder Chlorjod (Hübl'sche Lösung), noch Brom.

Zu dem Vorstehenden sei noch Folgendes bemerkt. Was zunächst die relative Stellung von Carbonyl und Carboxyl im Anemonin anbelangt, so sprechen gegen das Vorliegen einer α -Ketonsäure folgende Thatsachen:

Es gelingt weder ein Condensationsproduct der Substanz mit Dimethylanilin herzustellen,¹ noch beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat Kohlensäure abzuspalten.² Zudem ist die Phenylhydrazinverbindung vollkommen normal constituirt und zeigt nicht den nach Roser³ für Verbindungen der Form

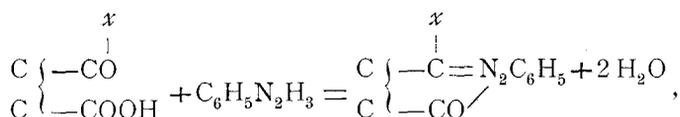


¹ Homolka, Ber. 18, S. 988.

² Ber. 18, 987.

³ Ber. 18, S. 802, vergl. Bamberger und Philipp, Ber. 19, S. 1996.

charakteristischen Condensationsprocess:



wie aus der leichten Abspaltbarkeit zweier Phenylhydrazinreste beim Kochen der Substanz mit Fehling'scher Lösung ersichtlich ist.

Aber auch eine β -Ketonsäure kann das Anemonin — in Anbetracht seiner Beständigkeit (unzerstörten Verflüchtigung mit Wasserdämpfen etc.) — nicht sein.

Wäre nun das Anemonin eine γ -Ketonsäure, so müsste es gelingen, dasselbe oder den Ester zu einem Pyrrolderivate zu condensiren, was aber weder durch pyrogene Reactionen, noch durch Kochen mit Ammonacetat und Eisessig erreicht werden konnte.

Es bleibt also nur übrig — die Möglichkeit, dass das Anemonin eine doppelte δ -Ketonsäure wäre, also einen Ring von acht Kohlenstoffen enthielte, ist wohl ausgeschlossen — anzunehmen, dass das Anemonin zwei Kerne besitzt, deren einer die Carbonylgruppe enthält, der andere mit von den Carboxylen gebildet wird.

Denn dem negativen Ausfall der Lieben'schen Reaction nach zu schliessen, kann das Anemonin nicht die Gruppe $\text{CH}_3-\text{CO}-$ enthalten, aber ebenso wenig kann das Carbonyl einer offenen ungesättigten Kette angehören, weil das Verhalten des Pflanzenstoffes den Halogenen gegenüber nicht dem eines ungesättigten Körpers entspricht.

Entgegengesetzt den Resultaten von Hanriot und Beckurts habe ich nämlich gefunden, dass das Anemonin keine »Jodzahl« gibt und von Brom nur substituirt und oxydirt wird, worüber ich demnächst ausführlicher berichten werde.

Zudem wird dasselbe bei der Reduction in eine Oxysäure $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ vom Schmelzpunkte $151-153^\circ$ verwandelt, die sehr beständig ist, Permanganat erst beim Kochen reducirt und einen Dimethylester (Schmelzpunkt $94-95^\circ$) und ein Acetylderivat (Schmelzpunkt 137°) liefert.

Besondere Beachtung wird noch der auffallenden Tatsache zugewendet werden müssen, dass sowohl das Anemonin wie seine sauren und neutralen Ester sich mit Alkalien roth färben, unter Bildung der Salze der amorphen Säure $C_{10}H_{12}O_6$, während die Anemonsäure $C_{10}H_{10}O_5$ selbst beim Kochen mit concentrirter Kalilauge farblos bleibt und kein weiteres Wasser addirt.

Die Säure $C_{10}H_{14}O_6$ — sie heisse Anemonolsäure — ist nicht das einzige Reductionsproduct des Anemonins; bei sehr energischer Einwirkung von Zink und alkoholischer Salzsäure wurde ein Öl von auffallendem Menthongeruche erhalten, dessen Reinigung mich momentan beschäftigt.

Die Anemonolsäure ist besonders dadurch interessant, dass sie grosse Ähnlichkeit mit der Isocantharidinsäure¹ zeigt, von der sie sich durch einen Mindergehalt von zwei Wasserstoffen unterscheidet und die den gleichen Schmelzpunkt besitzt.

Überhaupt liegt es nahe, nach einer Beziehung zwischen dem Anemonin $C_{10}H_8O_4$ und dem Cantharidin $C_{10}H_{12}O_4$ zu suchen; sind doch beide Verbindungen Anhydride gesättigter Ketonsäuren, von ähnlicher physiologischer Wirkung (vesicantia), deren Ester sich durch Wasserlöslichkeit auszeichnen u. s. w.

Nicht unerwähnt will ich noch lassen, was Brehm² über die Gattung *Meloë*, unsere bestbekannte einheimische Pflasterkäfergattung sagt: »Die Maiwürmer, Ölkäfer (Ölmutter, Meloë) . . . sind leicht kenntlich . . . an dem braunen öartigen Saft, welcher aus den Gelenken der Beine hervortritt, sobald man sie zwischen die Finger nimmt. Er ist es, welcher das sogenannte Cantharidin enthält. . . «

» . . . Die Larven . . . suchen sich . . . die weissen und gelben Anemonen, die saftreichen, immer dürstenden Dotterblumen mit ihren glänzenden Blättern, die mancherlei Ranunkeln, kurz alle, welche . . . die Volkssprache unter dem Namen „Butter- oder Kuhblumen“ zusammenfasst.«

¹ Anderlini, Ber. 24, S. 1998.

² Thierleben, I, VI, S. 106; vgl. Martin, Naturg. der Thiere, II, 2, S. 64.

Sonach scheint es, dass die Pflasterkäfer ihr Gift als Anemonin resorbiren, um dasselbe zu Cantharidin reducirt wieder von sich zu geben.

Den so vermutheten Zusammenhang zwischen den beiden Substanzen exact experimentell zu erweisen, eventuell, wenn möglich, den im Thierkörper stattfindenden Umwandlungsprocess auf synthetischem Wege nachzubilden, soll meine nächste Aufgabe sein.
