Lösung etwa 10 Proz. Magnesiumacetat enthalten. Diese wird mit 7 Prozent Bleioxyd wenigstens eine Stunde lang im Wasserbade digeriert oder kürzere Zeit gekocht, durch Zusatz von Wasser das ursprüngliche Gewicht hergestellt, nach 24stündigem Stehen filtriert und das spez. Gewicht bestimmt. Der Differenz von 0,001 entspricht nahezu 1 Proz. Bleioxyd, ist die Differenz größer wie 0,004, so wird entsprechend verdünnt.

Mitteilungen aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der Herzogl. techn. Hochschule zu Braunschweig

von H. Beckurts.

Beiträge zur Kenntnis des Anemonins.

von H. Beckurts.

A. Historischer Teil.

Die Thatsache, daß die Anemonen und manche Ranunkeln in frischem Zustande brennendscharf schmecken und reizend wirken, ist schon lange bekannt, ebenso die darauf beruhende arzneiliche Verwendung dieser Pflanzen. Zahlreiche Litteraturangaben geben davon Zeugnis. Nur einige der wichtigsten sollen hier Platz finden.

Bereits Plinius¹⁾ erwähnt, daß die zerstoßene Wurzel einer rotblühenden Anemonenart einem Tiere aufgelegt vermöge ihrer beißenden Eigenschaften Geschwüre erzeugt, daher sie auch zur Reinigung der Geschwüre angewandt wird. Von der Küchenschell oder dem Hacketkraut schreibt Otho Brunfels²⁾:

„Secantur folia ejus non sine acore quodam, ita ut oculos quemadmodum allium, aut cepe feriant. Illaque per alembicum destillata, aquam vulneribus mundificandis, curandisque utilissimam prestant, quae & putridam carnem erodant.“

Dasselbst³⁾ finden sich auch bei Besprechung der Ranunculusarten eingehende Angaben aus römischen und griechischen Schriftstellern über eine in Sardinien wachsende Pflanze — *Sardaea* —, die so scharf

¹⁾ Die Naturgeschichte des Cajus Plinius secundus. Übersetzt von G. C. Wittstein XXI. Buch, 94.

²⁾ Herbarum vivae icones. Straßburg 1530 I. S. 218.

³⁾ ibidem S. 150.

ist, daß sie beim Kauen den Mund wie zum Lachen auseinanderzerrt, woher man den Namen „sardonisches Lachen“ ableitet. Die Erinnerung an diese Pflanze bewahrt noch unser *Ranunculus sardous* Crtz.¹⁾

In Leonhard Fuchs²⁾ findet man über die Wirkung der gepulverten Wurzel der *Anemone nemorosa* folgende Angaben: 1) ex Dioscoride: „*Radix sicca tritaeque sternutamenta naribus admota ciet. Dentium dolores adhibita lenit, eos tamen conterit*“ und 2) ex Plinio: „*Radix in dolore commanducata diutius, rumpit dentes. Eadem sicca concisa, sternutamentum facit.*“ Der Saft der scharfen Knollen von *Ranunculus ficaria*, welche nach der Blütezeit ihre Schärfe verlieren sollen, ist als Mittel gegen Feigwarzen lange bekannt. Auch L. Fuchs³⁾ erwähnt die Wirkung durch Citation der folgenden Stelle aus Dioskorides: „*Ex radicibus expressus succus ad purgationem capitis addito melle naribus utiliter instillatur.*“

H. Bock⁴⁾ schreibt von *Ranunculus sceleratus*: „Der kleine Hahnenfuß und schalkhaftig *Ranunculus* hat mich oft machen lachen. das mir die Augen überliefen“ und „Kraut und Wurzel brennen auf der Haut, wie *Euphorbium*“; über *Ranunculus ficaria* „er brennt beinahe auf der Zunge, wie Hahnenfuß“ und über *Pulsatilla* nach Schilderung des scharfen Geschmacks: „Es möchte der zweite *Sardonia* sein, denn auch der Geschmack dervon, so daß Kraut zerstoßen ist, die Augen übertreibt; die gedörrte Wurtzel gepulvert und in die Nase empfangen, macht niesen.“

In D. Jacobi Theodori Tabernaemontani Kräuterbuch⁵⁾ ist ebenfalls der ätzenden Wirkung des frischen Krautes der Küchenschelle und seiner medicinischen Verwendung Erwähnung gethan, desgl. an anderer Stelle⁶⁾ die folgende Angabe über die Anwendung der Ranunkeln: „Die Landstreicher und Bättler / so aus Faulheit des Bättlens gewohnet / etzen ihnen die Schenkel mit diesem Kraut auf / womit sie die Leute betriegen / damit sie als vor bresthaffte Leute gehalten / desto mehr Gelt samlen mögen.“

Zu Anfang dieses Jahrhunderts waren in den meisten Pharmakopoen Extr. *Anemonis pratensis* s. *Pulsatillae* aquosum theils aus frischem, theils aus trockenem Kraut bereitet, und Aqua *Anemones* officinell. Allerdings scheinen diese Präparate, welche sich auch jetzt noch in einigen Pharmakopoen finden, eine nur untergeordnete Stelle⁷⁾ im Arzneischatz eingenommen zu haben, wohl wegen ihrer

¹⁾ Homer erwähnt das sardonische Lachen in folgendem Verse
αἰδοῦσθαι δὲ τρυφᾷ σαρδάσασθαι μᾶλα τοῖον. (Odyss. 20, 302.)

²⁾ De Historia Stirpium etc. Basel 1542. S. 163.

³⁾ ibidem S. 866.

⁴⁾ Kräuterbuch 1556.

⁵⁾ Herausgegeben von Bauhin, Basel 1752 S. 82.

⁶⁾ S. 116.

⁷⁾ Vergl. Über Extr. *Pulsatillae* von C. Rabenhorst. (Archiv der Pharmacie 1842, 77, 93.)

unzuverlässigen Wirkung infolge der leichten Zersetzbarkeit, welche der scharfe Bestandteil dieser Pflanzen beim Trocknen derselben und jedenfalls auch im Extracte nach kurzer Zeit erfährt. In neuester Zeit hat man sich deshalb der Anwendung des Anemonins zugewandt, in welchem man den wirksamen Bestandteil der Anemonen vermutete.

Die ersten Angaben über diesen wirksamen Bestandteil selbst finden sich vor von Friedr. Hermbstädt¹⁾. Er erwähnt, daß mehrere Anemonen oder vielleicht alle einen eigenen Stoff, das Anemoneum, enthalten. Derselbe soll flüchtig sein und die Wirkung der Anemonen bedingen, Krystalle von brennenden Geschmack bilden, in Alkohol löslich sein und sich mit Säuren und Alkalien verbinden.

Nach den Untersuchungen von Heyer²⁾ und Schwarz³⁾ setzen sich aus dem bei Destillation des zerstoßenen Krautes von *Anemone pratensis* L. mit Wasserdämpfen erhaltenen Destillate nach Wochen oder Monate langem Stehen Krystalle und ein weißes amorphes Pulver ab, wobei das Destillat seine Schärfe verliert. Die beiden Körper wurden als Anemonin und als Anemonsäure bezeichnet. Schon Heyer vermuthet, daß beide Körper in der Pflanze nicht praeexistieren, sondern aus einem nicht isolierten scharfen Stoffe, einem flüchtigen Öle entstanden sind. Dasselbe vermuthet O. L. Erdmann⁴⁾, welcher aus der durch Destillation von *Ranunculus sceleratus* erhaltenen wässerigen Flüssigkeit mittelst Äther den scharfen Stoff in Form eines gelben, sehr unbeständigen Öls erhalten haben will, welches sich leicht in Anemonin und in Anemonsäure spaltet. Drobraschinsky⁵⁾ schüttelte das über *Anemone pratensis* L. abdestillierte Wasser mit Chloroform und erhielt aus dem Verdunstungsrückstand des Chloroforms durch Behandlung mit heißem Weingeist den Anemonin genannten krystallinischen Körper.

Rabenhorst⁶⁾, ebenfalls Jul. Müller⁷⁾ erhielten das Anemonin krystallinisch aus dem über dem Kraut von *Anemone*

¹⁾ Allgem. Toxikologie oder Giftkunde. Nach dem Französischen des Herrn M. P. Orfila mit Zusätzen und Anmerkungen von Dr. Sigism. Friedr. Hermbstädt. Berlin 1818 S. 57.

²⁾ Crell's Chem. Journ. 2. p. 102; Crell's N. Entd. 4, 42.

³⁾ Mag. Pharm 10. 193; 19, 168.

⁴⁾ Journ. f. pract. Chemie 75, 209.

⁵⁾ Journ. f. Pharmac. (4) 1. 329.

⁶⁾ Arch. d. Pharmac. 1845, 77, 93;

⁷⁾ Arch. d. Pharm. 1850, 113, 1.

pulsatilla abdestillierten Wasser. Weitere, ebenfalls unvollständige Untersuchungen mit unter einander abweichenden Resultaten verdanken wir Löwig und Weidmann¹⁾ sowie Fehling²⁾.

B. Experimenteller Teil.

Die von mir zunächst ausgeführten Versuche bezweckten die Auswahl eines möglichst vorteilhaften Materials zur Gewinnung des die Schärfe der Anemonen und Ranunkeln bedingenden Körpers bez des Anemonins. Meine Untersuchungen bezogen sich deshalb zunächst auf die

Verbreitung des Anemonins

in bei uns einheimischen Ranunculaceen. Ein nur einigermaßen vollständiges Bild über das Vorkommen dieses sehr verbreiteten Körpers geben dieselben aber nicht.

Das in der Umgebung von Braunschweig gesammelte Kraut von *Anemone nemorosa* L., *Anemone pulsatilla* L. und *Anemone pratensis* L. wurde im frischen Zustande gut zerkleinert, mit Wasser aufgeweicht, zu Portionen von etwa je 5 Pfund mit Wasserdämpfen destilliert, so lange das Destillat noch einen scharfen Geschmack zeigte. Dieser war, als das Destillat 4—5 Liter betrug, in den später übergehenden Anteilen verschwunden. Aus den drei Pflanzen werden farblose klare, namentlich bei *A. pratensis* und *A. pulsatilla* sehr scharf und brennend schmeckende sowie eigenthümlich reizend riechende Destillate von neutraler Reaktion erhalten, welche durch Ausschütteln mit Chloroform und durch Verdunsten desselben scharf riechende, gelb gefärbte, krystallinische Rückstände (s. später) ergaben, aus denen durch Ausziehen mit Weingeist leicht Anemonin vom Schmelzpunkte 152° erhalten wurde.

Das blühende Kraut von *Ranunculus reptans* L. zeigt beim Zerreiben kaum Geruch und schmeckt beim Kauen nicht wahrnehmbar scharf. Dennoch besitzt es entgegen den Angaben von Matuschka und Schrank Schärfe. Das aus dem zerkleinerten frischen Kraute durch Destillation mit Wasserdämpfen in eben be-

¹⁾ Pogg. Annal. 46. 45.

²⁾ Annal. d. Chem. und Pharm. 1841, 38, 278.

schriebener Weise erhaltene Destillat besaß, wenn auch in viel geringerem Grade Geruch und Geschmack des aus den Anemonen erhaltenen Destillats. Durch Ausschütteln mit Chloroform gelang es leicht, ebenfalls den scharfen Stoff zu isolieren, welcher bei der Behandlung mit Weingeist Anemonin lieferte.

In reichlicherer Menge, als in *Ranunculus reptans*, auch wohl in größerer Menge, als in den Anemonen ist das Anemonin in dem sogenannten scharfen Hahnenfuß, *Ranunculus acris* L. enthalten. Aus $4\frac{1}{2}$ Pfund des scharf schmeckenden, zerkleinerten Krautes wurde durch Destillation mit Wasserdämpfen fünf Liter eines Destillates erhalten, welchem Chloroform 11,5 gr jenes scharf und reizend riechenden krystallinischen Körpers entzog, aus dem durch Behandlung mit Alkohol Anemonin abgespalten werden konnte.

Ranunculus sceleratus ist schon von V. L. Erdmann¹⁾ untersucht worden. Derselbe erhielt durch Destillation des frisch ausgepressten Saftes desselben ein scharf schmeckendes, niedrig riechendes Destillat, dem er durch Äther ein gelbes Öl entziehen konnte, welches sich an der Luft in Anemonin und Anemonensäure spaltete. A. Basiner²⁾ gewann durch Ausschütteln des wässerigen Destillats vom frischen Kraut des *Ranunculus sceleratus* L. mit Äther oder Benzol das scharfe Prinzip als hellgelbes Öl, das er Ranunkelöl nennt, mit welchem er einige physiologische Versuche anstellte, auf Grund derselben er namentlich die blasenziehenden Eigenschaften konstatieren konnte. Meine Versuche ergaben die Identität des aus *Ranunculus sceleratus* isolierbaren als Ranunkelöl bezeichneten Körpers mit dem scharfen leicht Anemonin abspaltenden Körper der Anemonen.

Desgleichen ergab die Untersuchung des aus den Blättern von *Clematis angustifolia* und *Clematis integrifolia* erhaltenen Destillates die Identität des scharfen Prinzips dieser mit dem der Anemonen³⁾.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 75, 209.

²⁾ Inauguraldissertation Dorpat 1881.

³⁾ Schon Braconnot erhielt bei der Destillation verschiedener Species der Gattung *Clematis* ein Destillat, aus welchem sich Schuppen eines scharf riechenden Körpers absetzen, der den Namen Clematiskampher erhielt. (Pogg. Annal. 2, 415, 3, 288.)

Hinsichtlich des Vorkommens von Anemonin in den Blättern und Knollen von *Aconitum napellus* L. sind die Angaben von Schoonbrodt von Wichtigkeit, nach denen die frischen Blätter von *Aconitum napellus* eine Tinktur geben und diese bei der Destillation einen Alkohol, der brennend schmeckt, auf salpetersaures Silber, Platinchlorid und Goldchlorid reduzierend wirkt, während aus den getrockneten Blättern eine Tinktur erhalten wurde, welche bei der Destillation einen geruchlosen und geschmacklosen, auf Silbernitrat, Platinchlorid und Goldchlorid nicht reduzierend wirkenden Alkohol ergab, sowie die Angaben, daß frische Aconitknollen Rettiggeruch besitzen, der beim Trocknen verschwindet, sowie daß über den Knollen abdestilliertes Wasser narkotisch riechen soll. Meine Versuche haben die Anwesenheit von Anemonin wahrscheinlich gemacht, den bestimmten Beweis für die Gegenwart desselben aber noch nicht erbracht.

Darstellung des Anemonins.

Nachdem die vorstehend geschilderten Versuche ergeben hatten, daß namentlich das Kraut von *Anemone pulsatilla* und *Anemone pratensis*, sowie von *Ranunculus acer* besonders reich an Anemonin waren, wurden diese zur Herstellung größerer Mengen desselben verwandt. Die Kräuter wurden im frischen Zustande gut zerkleinert, mit Wasser aufgeweicht und in Portionen von je 5 Pfund im Wasserdampfstrom destilliert, so lange die Destillate noch einen scharf brennenden Geschmack zeigten. Die zu Anfang übergehenden, besonders scharf schmeckenden Destillate wurden getrennt aufgefangen, die später überdestillierenden schwächeren Anteile zum Einweichen neuer Mengen Rohmaterial verwandt. Die klaren und farblosen eigentümlich reizend riechenden und brennend scharf schmeckenden Destillate wurden wiederholt in kleineren Portionen mit Chloroform ausgeschüttelt. Auf je 4 Liter Destillat wurden im ganzen je 500 g Chloroform verwandt. Die Chloroformlösung wurde von der wässerigen Flüssigkeit mittelst Scheidetrichter getrennt, filtriert, und durch Abdestillieren aus dem Wasserbade konzentriert. Der von der größeren Menge Chloroform befreite stark gelb gefärbte Destillationsrückstand wurde in eine Krystallisationschale gespült, auf dem Wasserbade bis zum Eintreten eines die Augen zu Thränen reizenden Geruches weiter eingedunstet und dann unter einen Exsiccator über Schwefelsäure gestellt. Die Lösung zeigt grobe Neigung

zur Krystallisation. Die sich in kurzer Zeit auscheidenden Krystalle bestanden aus zwei Körpern, welche als Anemonin und Anemonencampher bezeichnet werden sollen. Aus Anemonin bestehen die sich zuerst auscheidenden, in Chloroform schwer löslichen Krystalle, welche nach dem Abfiltrieren und Abspülen mit Chloroform geruchlos waren und bei 150—152° schmelzen. Der in den Mutterlaugen verbleibende Körper ist der

Anemonencampher.

Die Mutterlauge vom Anemonin erstarrte zu einer aus sehr harten glänzenden rhombischen Prismen bestehenden Krystallmasse. Diese — der Anemonencampher — schmilzt nicht, sondern sintert, wie es scheint unter Entwicklung von Wasser bei 150° etwas zusammen, entwickelt bei höherer Temperatur stechend riechende Dämpfe, färbt sich dabei gelb und verkohlt über 300°. Der Anemonencampher besitzt einen scharfen, die Augen zu Thränen reizenden und die Schleimhäute der Nase und Respirationsorgane im hohen Grade angreifenden Geruch. Auf die Haut gebracht, ruft er bald Rötung hervor und ein Gefühl, welches demjenigen gleicht, welches man nach Verbrennungen empfindet. Bei längerer Einwirkung werden Blasen gebildet, welche Brandblasen gleichen und nur langsam heilen. Die Lösung in Chloroform reagiert neutral. Bei Versuchen, den Anemonencampher durch Abpressen und Umkrystallisieren zu reinigen, zerfiel derselbe in das in Chloroform- und Spiritus lösliche Anemonin und in die in Chloroform unlösliche Anemonsäure (Isoanemonsäure.) Diese Zersetzung erfolgt spontan. Ob dieselbe durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft oder durch Abspaltung von Wasser erfolgt, konnte bislang nicht festgestellt werden.

Dieselbe Zersetzung, wenn auch erst allmählig, erfährt der Anemonencampher in wässriger Lösung; das über den Kräutern abdestillierte Wasser trübt sich nach einiger Zeit unter Abscheidung beider Körper und reagiert dann sauer. Desgleichen nimmt auch die Lösung in Chloroform in erheblich kürzerer Zeit saure Reaktion unter Abscheidung amorpher Flocken von Anemonsäure (Isoanemonsäure) an,

Infolge einer solchen Zersetzung des Anemonencamphers verlieren die Anemonen und Ranunkeln auch ihre Schärfe beim Trocknen. Damit steht im Einklange die Angabe von Schoonbrödt, welcher gelegentlich seiner Arbeit über den Einfluss des Trocknens auf die

wirksamen Bestandteile der Vegetabilien schon anerkannte, daß in den aus dem getrockneten Kraute von *Anemone pulsatilla* dargestellten Präparaten (Tinktur, Spiritus, Extrakt) sich die scharfen Bestandteile, welche in den aus frischem Kraute dargestellten Präparaten enthalten sind, nicht mehr vorfinden. Auch beobachtete ich, daß die Menge des Anemonencamphers im Destillate alsdann geringer war, wenn von dem Einsammeln der Pflanzen bis zu ihrer Verarbeitung sechs bis acht Tage verstrichen waren, so daß die Annahme, die Zersetzung des Anemonencamphers gehe in der Pflanze nach dem Absterben derselben rasch vor sich, wohl berechtigt ist. Mit dieser leichten Zersetzbarkeit des Anemonencamphers steht auch eine Beobachtung von A. Basiner (l. c.) in Einklang, nach welcher bei Prüfung des wirksamen Bestandteils der Anemone, dieser in warmem Mandelöl mit Charpie auf der Brust befestigt, teils Blasenbildung, teils Hautröte, teils keinen Effekt hervorbrachte, ohne einen Grund für diese inconstante Wirkung angeben zu können. Diese wird ohne Zweifel darin zu suchen sein, daß die Versuche teils mit Anemonencampher, teils mit Anemonin ausgeführt wurden. Es mag endlich noch bemerkt werden, daß ich nicht immer aus der durch Ausschütteln der wässerigen Destillate erhaltenen Chloroformlösung Krystalle des Anemonencamphers erhielt; häufig hinterließ das Chloroform ein gelbes Öl mit dem geschilderten scharfen Geruche und den blasenziehenden Eigenschaften, welches aber nur allmählig und zwar zu einer geruchlosen, weißen, harten hornartigen Masse erstarrte, aus welcher durch Behandlung mit Alkohol Anemonin- und Anemonsäure erhalten werden konnte.

Anemonin: $C^{10}H^8O^4$.

Die aus dem Anemonencampher durch Ausziehen mit Alkohol erhaltenen Krystalle von Anemonin wurden durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. In den letzten Mutterlaugen blieben bei den verschiedenen Darstellungen wechselnde Mengen brauner syrupöser, nicht krystallisierender Körper, welche saure Reaktion besaßen und Natriumcarbonat unter Aufbrausen zerlegten. Nach Löwig und Weidmann¹⁾ soll das Anemonin in weißen Blättchen, nach Fehling²⁾ in Nadeln kry-

¹⁾ Pogg. Annal 46, p. 45.

²⁾ Annal. der Chem. u. Pharm. 1841. 38. 278.

stallisieren. Ich erhielt dasselbe in weissen, stark glänzenden, meist tafelförmigen, rhombischen Krystallen. Dieselben sind bis lang noch nicht eingehend untersucht, jedoch liessen sich leicht die folgenden Formen erkennen, wenn man die am meisten ausgebildete Fläche der grösseren Krystalle als basisches Pinakoid betrachtet: 1. dieses, 2. an Stelle desselben bei anderen Krystallen ein sehr flaches Makrodoma, 3. eine Pyramide, 4. ein zweites Makrodoma, welches die vertikale Axe in grösserer Entfernung schneidet, als das schon unter 2 erwähnte. An manchen Krystallen wurde 5. ein vertikales Prisma, 6. das Makropinakoid beobachtet. Durch stärkeres Hervortreten des steileren Makrodomas und des Makropinakoides erschienen einzelne, namentlich kleineren Krystalle säulenförmig.¹⁾

Das Anemonin ist in reinem Zustande farblos, geruchlos und geschmacklos, von neutraler Reaktion und schmilzt, entgegen den Angaben von Fehling,²⁾ nach denen es nicht schmelzen soll, bei 152°. Im geschmolzenen Zustande schmeckt es stark brennend und bewirkt Taubheit der Zunge. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser und Weingeist, leichter in den heissen Flüssigkeiten, ebenso in Chloroform, fetten Ölen, nicht in Äther. In wässrigen Alkalien löst Anemonin sich leicht mit gelber Farbe, indem es zugleich die alkalische Reaktion derselben aufhebt. Beim Kochen mit Wasser verflüchtigt es sich entgegen den Angaben von Erdmann,³⁾ denen zu Folge es nicht flüchtig sein soll; in Folge dessen schmecken die Wasserdämpfe brennend und reizen die Augen zu Thränen, die Nase zum Niesen. Beim Erhitzen auf dem Platinblech schmilzt zunächst das Anemonin und zersetzt sich dann unter Austossung von zu Thränen reizenden Dämpfen, die zurückbleibende Kohle ist leicht verbrennlich. Goldchloridlösung, Platinchloridlösung, Silbernitratlösung, sowie Fehling'sche Lösung werden durch die wässrige Lösung des Anemonins kräftig reduziert, welche sich durch Zusatz einiger Tropfen Kali- oder Natronlauge tief gelb färbt. Durch Essigsäurechlorid und Benzoylchlorid wird das Anemonin nicht angegriffen.

1) Nach Frankenheim's Bestimmung sind die Krystalle rhombisch; näheres siehe Archiv d. Pharm. 1850, 113, 3.

2) Ann. Chem. u. Pharm. 38, 278.

3) l. c.

Zusammensetzung.

Die mit Anemonin verschiedenster Herkunft ausgeführten Elementaranalysen haben zu Zahlen geführt, deren einfachster Ausdruck die Formel $C^5H^4O^2$ für das Anemonin ergibt.

- 0,24 g gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,543 g CO^2 und 0,1035 g H^2O
entsprechend 61,7 Proz. Kohlenstoff und 4,8 Proz. Wasserstoff.
0,251 g gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,5685 g CO^2 und 0,0970 g H^2O
entsprechend 61,8 Proz. Kohlenstoff und 4,3 Proz. Wasserstoff.
0,3 g gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,683 g CO^2 und 0,116 g H^2O
entsprechend 62,1 Proz. Kohlenstoff und 4,3 Proz. Wasserstoff.
0,2148 g gaben 0,4915 g CO^2 und 0,0796 g H^2O
entsprechend 62,33 Proz. Kohlenstoff und 4,1 Proz. Wasserstoff.

Gefunden:

	I	II	III	IV
C =	61,7 Proz.	61,8 Proz.	62,1 Proz.	62,3 Proz.
H =	4,8 „	4,3 „	4,3 „	4,1 „
O =	33,5 „	33,9 „	33,6 „	33,6 „

Diese Zahlen weichen erheblich ab von den von Löwig und Weidmann ¹⁾ erhaltenen und stimmen ziemlich gut überein mit denjenigen, welche Fehling ²⁾ erhielt.

Nachdem durch die Analyse das einfachste atomistische Verhältnis ermittelt war, in welchem Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff mit einander im Anemonin verbunden ist, bestand meine Aufgabe zunächst darin, die Molekulargröße desselben festzustellen. Dieselbe wurde mit Erfolg durch die Methode der Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung gelöst. Da das Anemonin in Eisessig nur schwer löslich ist, diente als Lösungsmittel Karbolsäure. Zur Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung diente der von E. Beckmann angegebene einfache Apparat.

¹⁾ Löwig und Weidmann fanden:

C = 55,6 Proz. 54,80 Proz. 55,05 Proz.

H = 4,36 „ 4,24 „ 3,83 „

und gaben dementsprechend dem Anemonin die Formel $C^9H^6O^4$.

²⁾ Fehling fand:

C = 62,82

H = 4,31

und gab dem Anemonin die Formel $C^5H^4O^2$.

Berechnet für die Formel:

$C^5H^4O^2$.

C = 62,5 Proz.

H = 4,2 „

O = 33,3 „

Bestimmung des Molekulargewichts.

Lösungsmittel: Phenol vom Schmelzpunkt 40,1°.

Molekulare erniedrigung für 100 g = 70°.

Lösungs- mittel g	Substanz g	Be- obachtete Er- nie- drigung	g Sub- stanz auf 100 Lösungs- mittel	Gefun- denes Mole- kular- gewicht
Präparat I				
10,06	0,178	0,63	1,77	196
Präparat II				
10,06	0,2107	0,78	2,09	186
Präparat III				
20,90	0,1067	0,190	0,51	188
20,90	0,2777	0,475	1,33	196
Präparat IV				
24,73	0,1475	0,212	0,60	198
24,73	0,2907	0,427	1,18	193
24,73	0,4265	0,637	1,72	189

Das gefundene Molekulargewicht entspricht der Molekularformel $C_{10}H_8O_4$, deren Molekulargewicht 192 beträgt, während die bisher von Fehling und von mir angenommene Molekularformel $C^{15}H^{12}O^6$ das Molekulargewicht 288 besitzt. Mit der auf diesem Wege gefundenen Molekulargröße harmonisiert auch das Verhalten des Anemonins gegen Säuren, Alkalien und Bleioxyd.

Anemonsäure: $C^{10}H^{10}O^5$.

Aus den bei der Reinigung des Rohanemonins erhaltenen rot-braunen Sirupen von saurer Reaktion wurden durch Erwärmen auf dem Wasserbade Spuren noch vorhandenen Anemonins verjagt. Nach längerem Verweilen im Exsiccator über Schwefelsäure schieden sich braunrote harte Krystalle in geringer Menge aus, welche abgepresst und durch Umkrystallisieren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt wurden. Es gelang eine kleine Menge weißer, derber und harter Nadeln zu erhalten. Dieselben schmolzen bei 210°, besaßen saure Reaktion, neutralisierten Basen, mit diesen farblose Salze gebend. Die mit dem Namen Anemonsäure belegte Säure

ist identisch mit der durch Kochen des Anemonins mit Bleioxyd entstehenden Säure, deren Bildung durch die Gleichung:

ausgedrückt wird. Leider reichte das nur in geringer Menge gewonnene Material zur weiteren Untersuchung nicht aus. Erwähnt sei nur, daß die aus der Mutterlauge des Anemonins gewonnene Anemonsäure Fehling'sche Lösung und Silberlösung reduzierte, und ihre wässrige Lösung auf Zusatz von Nitroprussidnatrium und Natronlauge eine prachtvoll rote Färbung annahm, die auf Zusatz überschüssiger Essigsäure in Violettrot umschlug. (s. S. 203).

Anemoninsäure: $\text{C}^{10}\text{H}^{12}\text{O}^6$.

Die sirupöse Mutterlauge der Anemonsäure erstarrte im Exsiccator über Schwefelsäure schliesslich zu einer braunroten, spröden völlig amorphen Masse, die zerrieben ein bräunlich-weißes Pulver darstellte. Dasselbe ist in Wasser sehr leicht mit saurer Reaction löslich. Diese als Anemoninsäure bezeichnete Säure ist identisch mit der durch Kochen des Anemonins mit Salzsäure und Schwefelsäure, Kalilauge und Barytwasser entstehenden Säure (s. S. 195). Sie giebt völlig amorphe Alkali-, Baryum- und Bleisalze, reduziert kräftig alkalische Kupfersulfatlösung, Silberlösung und verbindet sich mit Phenylhydrazin zu einer amorphen Verbindung. Auf Zusatz von Nitroprussidnatrium (s. S. 203) und Natronlauge nimmt die wässrige Lösung der Säure eine tief gelbrote Färbung an, welche nach dem Ansäuern durch Essigsäure violettrot wird und dann bald verblasst. Die aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure schmolz bei 116—117° C.

Isoanemonsäure: $(\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{O}^5)$

Mit dem Namen „Isoanemonsäure“ habe ich die zuerst von Schwarz erwähnte und mit dem Namen Anemonsäure bezeichnete Säure belegt, welche sich als in Weingeist unlösliche amorphe Flocken bei der Isolierung des Anemonins ausscheidet. Diese wurden zur vollständigen Entfernung des Anemonins wiederholt mit Weingeist und Wasser ausgekocht. So wird die Säure als weißes, gelbliches oder grauweißes Pulver erhalten. Dieses ist geruchlos, geschmacklos und völlig amorph; in Wasser, Weingeist und Äther unlöslich. Feuchtes Lackmuspapier wird durch die Säure gerötet, welche mit

den Alkalien und Erdalkalien gefärbte Salze liefert. Die Zusammensetzung der Säure entspricht nicht der Formel $C_{15}H_{14}O_7$, sondern $C^{10}H^{10}O^5$, ist also isomer mit der Anemonsäure.

Analyse.

- 1) 0,2505 g gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,532 g $CO^2 = 57,9$ Proz. C und 0,1065 g $H^2O = 4,7$ Proz. H.
- 2) 0,2365 g gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,4945 g $CO^2 = 57,0$ Proz. C und 0,0905 g $H^2O = 4,25$ Proz. H.
- 3) 0,278 g gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,58775 g $CO^2 = 57,6$ Proz. C und 0,1085 g $H^2O = 4,3$ Proz. H.
- 4) 0,219 g gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,462 g $CO^2 = 57,5$ Proz. C und 0,087 g $H^2O = 4,41$ Proz. H.
- 5) 0,155 g gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,329 g $CO^2 = 0,0896$ C = 57,7 Proz. C und 0,06 $H^2O = 4,3$ Proz. H.

Berechnet für

Gefunden

$C^{10}H^{10}O^5$	I.	II.	III.	IV.	V.
C = 57,2 %	57,9 %	57,0 %	57,6 %	57,5 %	57,7 %
H = 4,7 "	4,7 "	4,3 "	4,3 "	4,4 "	4,3 "
O = 38,1 "	—	—	—	—	—

Einwirkung von Bleioxyd auf Anemonin.

(Anemonsäure.)

Eine Verbindung des Anemonins mit Bleioxyd entsteht nach Fehling¹⁾ durch Kochen beider Körper mit Wasser. Beim Erkalten der filtrierten Lösung krystallisiert die Verbindung neben etwas freiem Anemonin aus. Die Zusammensetzung derselben entspricht nach Fehling der Formel $C^{15}H^{12}PbO^7$, woraus Fehling die Molekularformel $C^{15}H^{12}O^6$ für das Anemonin ableitete.

3 g Anemonin wurden in Wasser gelöst, zu der heißen Lösung mit Wasser angeriebenes Bleioxyd im Überschufs gefügt und die Mischung so lange über freiem Feuer am Rückflusskühler gekocht, als die entweichenden Dämpfe noch den scharfen Geruch des Anemonins zeigten, wozu längere Zeit erforderlich war. Darauf wurde filtriert, das überschüssige Bleioxyd noch wiederholt mit Wasser ausgekocht, und die vereinigten Filtrate auf dem Wasserbade eingengt. Das sich ausscheidende Bleisalz wurde gesammelt und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

1) Annalen der Chemie u. Pharmacie 38 (1841). 278.

Es bildet weiße, leichte, mattglänzende verfilzte Nadeln, welche in kaltem Wasser schwer, ziemlich leicht in heißem Wasser, nicht in Alkohol löslich sind.

Zusammensetzung.

0,1415 g verloren bei 120° kein Wasser und lieferten 0,108 g PbSO_4 entsprechend 0,07378 = 52,1 Proz. Pb,

0,244 g gaben 0,256 g CO_2 entsprechend 23,7 Proz. C und 0,046 g H_2O entsprechend 2,1 Proz. H.

Berechnet für

$\text{C}^{10}\text{H}^8\text{PbO}^5$	Gefunden
C = 28,9 %	28,68 %
H = 1,9 —	2,1 —

Die aus dem Bleisalze durch Zersetzen desselben mit Schwefelwasserstoff, Eindampfen des Filtrats vom Schwefelblei und Umkrystallisieren des Rückstandes aus Wasser oder durch Ausschütteln der mit Schwefelsäure zersetzten Lösung des Bleisalzes mit Äther erhaltene freie Säure krystallisiert aus Wasser in derben, weißen und sehr harten, bei 210° schmelzenden Nadeln, welche die S. 192 geschilderten Eigenschaften besitzen. Darnach bildet sich beim Kochen des Anemonins mit Bleioxyd und Wasser nach der Gleichung:

das Bleisalz einer Säure $\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{O}^5$, welche ich als Anemonsäure bezeichne. Die Bildung dieses Bleisalzes bestätigt die auf anderem Wege schon ermittelte Molekularformel $\text{C}^{10}\text{H}^8\text{O}^4$ für das Anemonin. Das von Fehling analysierte bleiärmere (42,5 %) Salz ist unzweifelhaft durch freies Anemonin verunreinigt gewesen. Dies ist bei unzureichend langem Kochen des Anemonins mit dem Bleioxyd, wie ich auch Gelegenheit hatte, wiederholt zu beobachten, stets der Fall. Dagegen haben Löwig und Weidmann (l. c.) schon ein aus Anemonin und Bleioxyd dargestelltes Bleisalz untersucht, dessen Zusammensetzung bezüglich des Gehaltes an Bleioxyd mit dem von mir untersuchten übereinstimmt. Löwig und Weidmann fanden 53,79 Proz. Pb O, während die Formel $\text{C}^{10}\text{H}^8\text{PbO}^5$ 53,7 Proz. Pb O verlangt.

Einwirkung von Salzsäure auf Anemonin.

(Anemoninsäure.)

Kocht man gepulvertes Anemonin mit 20 proz. Salzsäure, so löst sich dasselbe zunächst mit schwach rosaroter, später tief kirschroter

und zuletzt gelbroter Farbe zu einer stark fluoreszierenden Flüssigkeit auf. Dampft man diese zur Trockne und erwärmt den Rückstand auf dem Wasserbade bis zur Verjagung der Salzsäure, so bleibt eine spröde, amorphe Masse zurück, welche sich nur unvollständig wieder in Wasser löst, eine braunrote, in Wasser weichwerdende harzige Masse zurücklassend. Die mit Wasser verdünnte gelbrote salzsaure Lösung färbt sich auf Zusatz überschüssiger Natronlauge, Ammoniak oder Barytwasser tief gelb; Zusatz von Mineralsäure entfärbt diese Lösungen. Die nach Verjagung der Salzsäure zurückbleibende, in kaltem Wasser leicht lösliche Säure giebt durch Neutralisation mit Ätznatron oder Barythydrat amorphe in Wasser leicht lösliche Salze. Die Lösungen dieser Salze geben mit salpetersaurem Silber einen weißen, amorphen, in Wasser schwerlöslichen, mit Bleiacetat einen gelblich weißen, in Wasser unlöslichen Niederschlag.

Zur Darstellung des Natriumsalzes wurde die wässerige Säurelösung mit reinem Ätznatron vorsichtig neutralisiert und die gelbrot-gefärbte Salzlösung, welche keine Neigung zur Krystallisation besaß, zur Trockne verdampft. Das Natriumsalz hinterließ als braunrotes, sprödes, amorphes und sehr hygroskopisches Pulver, dessen wässerige Lösung Fehling'sche Lösung und Silbernitratlösung in der Wärme stark reduzierte.

0,2065 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,102 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0,3401$ entsprechend 16,4 % Na.

Die Formel $\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{Na}_2\text{O}_6$ verlangt 16,5 % Na.

Zur Darstellung des Silbersalzes wurde die wässerige Lösung des Natriumsalzes mit einer Lösung von Silbernitrat gefällt, der voluminöse weisse Niederschlag mit Hilfe der Saugpumpe schnell auf einem Filter sorgfältig ausgewaschen und rasch im Dunkeln getrocknet. Trotz dieser Vorsichtsmaßregeln bildete das trockene Silbersalz ein braun gefärbtes Pulver.

0,342 g des bei 100° getrockneten Salzes hinterließen beim Glühen 0,165 g Ag = 48,2 Proz.

Die Formel $\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{Ag}_2\text{O}_6$ verlangt 48,7 Proz.

Da auch beim Kochen mit verdünnter, 10prozentiger Salzsäure die erhaltene gelbrote, fluorescierende Lösung des Anemonins beim Eindampfen zur Entfernung der überschüssigen Salzsäure die größte Menge des Anemonins in harzige, in Wasser unlösliche Verbindungen

übergeführt wird, andere Wege zur Beseitigung der Salzsäure sich aber als nicht gangbar erwiesen, so wurde zunächst das

Verhalten des Anemonins gegen verdünnte Schwefelsäure

studiert. Anemonin löst sich in erwärmter verdünnter Schwefelsäure zunächst ohne Färbung auf. Die Lösung färbte sich beim Eintragen größerer Mengen gelblich grün, erhielt starke Fluorescenz und nahm auf Zusatz von Natronlauge oder Barytwasser bis zur alkalischen Reaction eine tiefzeisiggelbe Färbung an.

Die durch Kochen von 4 g Anemonin mit 20prozentiger Schwefelsäure am Rückflusskühler erhaltene gelbgrüne Lösung wurde nach dem Erkalten zur Entfernung der Schwefelsäure mit Barytwasser übersättigt, und die prachtvoll zeisiggelb-gefärbte Lösung von dem Baryumsulfat abfiltriert, das Filtrat zur Entfernung des überschüssigen Ätzbaryts mit Kohlensäure gesättigt, zur Zerstörung des gebildeten sauren kohlensauren Baryums aufgekocht, filtriert und auf dem Wasserbade eingedunstet. Es hinterblieb als Rückstand ein Baryumsalz, welches nach dem Zerreiben ein gelbliches, völlig amorphes Pulver darstellte, welches in kaltem Wasser leicht mit gelber Farbe löslich ist.

0,4015 g des bei 100° getrockneten Baryumsalzes lieferten 0,2615 g BaSO_4 entsprechend 38,3 Proz. Ba.

Die Formel $\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{O}^6\text{Ba}$ verlangt 38 Proz. Ba.

Die wässrige Lösung des Baryumsalzes reduzierte kräftig Fehling'sche Lösung, ebenso Silbernitratlösung beim Erwärmen. Bleiacetatlösung gab einen gelblich weißen, salzsaures Phenylhydrazin einen gelbbraunen Niederschlag.

Zur Darstellung des Silbersalzes wurde die konzentrierte wässrige Lösung des Baryumsalzes mit Silbernitratlösung gefällt, der entstehende voluminöse und gelatinöse, amorphe Niederschlag gesammelt, unter Benutzung der Saugpumpe so lange mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser keine Reaction auf Baryum mehr gab und dann unter Abschluß des Lichtes bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Da das Auswaschen des gelatinösen Niederschlags nur langsam von statten ging, so war nicht zu vermeiden, daß derselbe zum Teil in Lösung ging und Zersetzung unter Bräunung erfuhr.

Das trockene Silbersalz bildete ein amorphes grauweißes Pulver. 0,168 g hinterließen beim Glühen 0,081 g entsprechend 48,3 Proz. Ag.

Die Formel $\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{O}^6\text{Ag}^2$ verlangt 48,7 Proz.

Zur Darstellung des Bleisalzes wurde die wässrige Lösung des Baryumsalzes mit Bleiacetatlösung versetzt und der entstehende gelblich weißse, amorphe Niederschlag gesammelt und ausgewaschen. Nach dem Trocknen bildete das Bleisalz ein gelblich gefärbtes, amorphes, in Wasser unlösliches Pulver.

0,371 g gaben 0,263 g PbSO_4 entsprechend 48,2 Proz. Pb.
Die Formel $\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{PbO}_6$ verlangt 47,9 Proz. Pb.

Verhalten des Anemonins gegen Natron- und Kalilauge.

Erwärmt man Anemonin mit Kali- oder Natronlauge, so löst es sich in diesen, indem es die alkalische Reaktion derselben aufhebt, mit tief gelbroter Farbe auf. Zusatz von Mineralsäuren bis zur sauren Reaktion entfärbt diese Lösungen. Fein gepulvertes Anemonin wurde in Wasser verteilt und unter allmählichem Zusatz von so viel reiner, aus metallischem Kalium oder Natrium hergestellter Alkalilauge gekocht, daß die tief gelbrot gefärbte Lösung neutral reagierte, dann wurde vom ungelösten Anemonin abfiltriert und eingedampft. Die so erhaltenen Kalium- und Natriumsalze bilden vollkommen amorphe, gelbrote bis braunrote, nach dem Trocknen über Schwefelsäure spröde Massen. Dieselben sind sehr hygroskopisch, zerfließen schon nach kurzem Verweilen an der Luft zu braunroten, oder gelbroten Flüssigkeiten. Die gelbroten Lösungen reduzieren Fehling'sche Lösung und Silbernitratlösung in der Wärme, geben mit Bleiacetatlösung einen gelblich weißen, mit salzsaurem Phenylhydrazin einen gelbbraunen Niederschlag.

0,341 g verloren bei 110° 0,036 = 10,6 % H_2O und gaben

0,1530 g Na_2SO_4 = 14,6 % Na.

0,2180 g verloren bei 140° 0,0235 = 10,8 % H_2O

0,308 g getrocknetes Salz gaben 0,153 g Na_2SO_4 = 0,04956 entsp. 16,2 % Na.

0,1945 g bei 140° getrocknetes Salz gaben 0,3035 g CO_2 = 42,2 % C und 0,0698 g H_2O = 3,9 % H.

Die Formel $\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{Na}_2\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ verlangt 11,3 % H_2O und 14,9 % Na.

Berechnet für	Geunden
$\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{Na}_2\text{O}_6$	
C = 42,5	42,2
H = 3,5	3,9
Na = 16,5	16,2

Darnach verläuft der Prozeß der Einwirkung von Natronlauge auf Anemonin nach der Gleichung;

Dafs wirklich 1 Molekül Anemonin 2 Moleküle Natriumhydroxyd aufnimmt, um in das Natriumsalz einer der Formel $\text{C}^{10} \text{H}^{12} \text{O}^6$ entsprechend zusammengesetzten Säure überzugehen, ist zum Überflufs noch durch die folgenden Versuche bewiesen.

- I) 0,2595 g Anemonin wurden in 5 ccm Normal-Natronlauge in der Wärme gelöst und der Überschuß an Natronlauge mit $\frac{1}{10}$ Normal-Salzsäure zurücktitriert. Es wurden hierzu 22 ccm verbraucht, mithin hatte das Anemonin 2,8 ccm Normal-Natronlauge gebunden.
- II) 0,5105 g Anemonin wurden in 10 ccm Normal-Natronlauge in der Wärme gelöst und zum Rücktitrieren des Überschusses an Natronlauge 43,2 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Salzsäure gebraucht; mithin hatte das Anemonin 5,68 ccm Normal-Natronlauge gebunden.
- III) 0,248 g Anemonin wurden in 5 ccm Normal-Natronlauge gelöst und zum Rücktitrieren des Überschusses 23 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Salzsäure verbraucht, mithin hatte das Anemonin 2,7 ccm Normal-Natronlauge gebunden.

Theoretisch wären erforderlich gewesen bei I) 2,7 ccm; bei II 5,3 ccm; bei III) 2,6 ccm Normal-Natronlauge.

Verhalten des Anemonins gegen Barytwasser.

Das Verhalten des Anemonins gegen Barytwasser studierten zuerst Löwig und Weidmann (l. c.). Als Reaktionsprodukt fanden sie das Baryumsalz einer Säure, welche sie Anemoninsäure benannten. Dieselbe unterscheidet sich nach den genannten Forschern von dem Anemonin durch ein Mehr von zwei Molekülen Wasser, ihre Zusammensetzung ist $\text{C}^7 \text{H}^{10} \text{O}^6$, während das Anemonin nach Löwig eine der Formel $\text{C}^7 \text{H}^6 \text{O}^4$ entsprechende Zusammensetzung besitzt. Kocht man gepulvertes Anemonin mit Barytwasser, so löst es sich mit tief gelbroter Farbe auf. Bei Anwendung eines Überschusses von Barytwasser entstehen gleichzeitig rotgelbe Flocken, welche wohl aus einem basischen Salze bestehen, da sie sich in einer wässerigen Anemoninlösung wieder mit gelber Farbe lösen. Die schwach alkalisch reagierende Lösung des Baryumsalzes wurde mit Kohlensäure vom überschüssigen Ätzbaryt befreit, filtriert und die Kohlensäure durch Erwärmen verjagt. Die fluorescierende tief gelb gefärbte Flüssigkeit gab mit Bleiacetat einen gelben flockigen, mit

Kupferacetat einen grünlichen, mit Silbernitrat in der Kälte einen gelblich weißen, voluminösen in der Hitze sich unter Abscheidung von metallischem Silber zersetzenden Niederschlag. Phenylhydrazin veranlaßte gelbbraune Fällung, Fehling'sche Lösung wurde nach Ausfällen des Baryums mit Natriumcarbonat reduziert.

Aus einem Teil dieser Lösung wurde durch Eindampfen das Baryumsalz als gelbbraune, amorphe, in Wasser mit orangegelber Farbe leicht lösliche spröde Masse erhalten.

0,332 g des bei 105° getrockneten Salzes lieferten 0,215 BaSO_4 entsprechend 0,1264 = 38 Proz. Ba.

Die Formel $\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{BaO}^6$ verlangt 38 Proz. Ba.

Das durch Fällen eines anderen Teils der Lösung mit Bleiacetat erhaltene Bleisalz bildete ein gelblich weißes in Wasser unlösliches Pulver.

0,371 g des Salzes lieferten 0,263 PbSO_4 entsprechend 48,2 Proz. Pb.

Berechnet für die Formel $\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{PbO}^6$: 47,9 Proz. Pb.

Ein dritter Teil der Baryumsalzlösung wurde mit Silbernitratlösung gefällt und der weiße, sehr voluminöse und gelatinöse Niederschlag mit Benutzung der Saugpumpe auf einer perforierten Porzellanplatte gesammelt und mit Wasser bis zum Verschwinden der Reaktion auf Baryum ausgewaschen und im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Infolge der gelatinösen Beschaffenheit des Niederschlages ging das Auswaschen nur langsam von statten, sodaß schon hierbei, mehr noch beim Trocknen Zersetzung des Silbersalzes, äußerlich kennbar durch Braunfärbung, nicht zu umgehen war. Das Salz enthielt deshalb auch einen höheren Silbergehalt, als die Formel beansprucht.

0,341 g hinterließen beim Glühen 0,178 g Ag = 51,9 Proz. Ag.

Die Formel $\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{Ag}_2\text{O}^6$ verlangt 48,7 Proz.

Die aus dem Baryumsalze durch genaue Ausfällung mit Schwefelsäure und Eindunsten des Filtrats vom Baryumsulfat gewonnene freie Säure, die Anemoninsäure, bildet eine spröde, braune, sehr hygroskopische Masse ohne krystallinisches Ansehen. Als solche wurde die Säure auch aus dem wiederholt beschriebenen Bleisalze durch Zerlegen mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen des Filtrats erhalten. Es hinterblieb ein brauner Sirup, der im Exsiccator über Schwefelsäure zu einer braunen spröden Masse erstarrte, die zerrieben ein lichtbraunes, amorphes, bei 116–117° C. schmelzendes Pulver darstellt.

Aus dem Verhalten des Anemonins beim Kochen mit Säuren, verdünnten Alkalien und Ätzalkalien folgt, daß dieses unter Aufnahme von 2 Mol. Wasser in eine zweibasische Säure, die Anemoninsäure, verwandelt wird, welche sich von der beim Kochen des Anemonins mit Bleioxyd und Wasser entstehenden Anemonsäure durch ein Minus von 1 Mol. Wasser unterscheidet.

Nachdem nachgewiesen, daß 3 von den im Molekül des Anemonins vorhandenen Sauerstoffatomen in Form der Gruppe $\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > \text{O}$ anwesend sind, liefs ich es zunächst meine Aufgabe sein, den Charakter des vierten Sauerstoffatoms festzustellen. Ich habe an anderer Stelle schon erwähnt, daß Acetylchlorid und Benzoylchlorid auf Anemonin ohne Einwirkung sind. Da aber durch die event. auftretende Salzsäure eine Regeneration von Anemonin stattfinden konnte, so wurde zur Entscheidung der Frage nach der Gegenwart einer Hydroxylgruppe noch die

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Anemonin

studiert. Die Versuche lehrten, daß hierbei die Bildung einer dem Anemonin isomeren Verbindung stattfindet, welche ich

Isoanemonin

nennen will. Zur Darstellung desselben wurden 3 g Anemonin mit 10 g Essigsäureanhydrid im Rohr während drei Stunden auf 100° erhitzt. Beim Öffnen der Röhre war kein Druck vorhanden. Der Inhalt der Röhre bestand aus unverändertem Acetanhydrid und einem amorphen, gelblich weissen pulverigen Körper. Derselbe wurde gesammelt, mit Wasser bis zur Zersetzung des Essigsäureanhydrids gekocht, mit frischen Mengen Wasser gewaschen und getrocknet.

Das Isoanemonin stellt ein gelblich weisses Pulver dar, welches in Wasser, Alkohol, Chloroform und anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich ist. Beim Kochen mit Kali- und Natronlauge färbt es sich, dabei etwas aufquellend, braunrot, beim Erhitzen mit Salzsäure bleibt es unverändert; erhitzt, färbt es sich dunkel, verkohlt, ohne zu schmelzen und verbrennt nach dem Entweichen stechend riechender Dämpfe mit leuchtender Flamme. Silberlösung und Fehling'sche Lösung werden beim Kochen reduziert.

Zusammensetzung.

- I. 0,2010 g gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,4558 g CO^2 = 62,1 Proz. C und 0,0840 g H^2O = 4,63 Proz. H.
 II. 0,186 g gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,421 g CO^2 = 62 Proz. und 0,0884 g H^2O = 4,6 Proz. H.

Berechnet für

Gefunden

	I.	II.
C = 62,4 Proz.	62,1 Proz.	62,0 Proz.
H = 4,3 „	4,63 „	4,6 „

Die kräftig reduzierende Wirkung des Anemonins auf Fehling'sche Lösung und Silberlösung machte die Gegenwart einer Aldehyd- oder Ketongruppe wahrscheinlich. Durch das Verhalten des Anemonins gegen Phenylhydrazin, Hydroxylamin, Nitroprussidnatrium, Ammoniak und saures schwefligsaures Natrium ist die Anwesenheit einer solchen im Anemonin bestimmt nachgewiesen.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Anemonin.

Anemonin vereinigt sich als Säureanhydrid und Keton (bezw. Aldehyd) mit zwei Molekülen Phenylhydrazin zu einer Verbindung der Formel:

Zur Darstellung derselben wurden 3 g gepulvertes Anemonin mit überschüssigem Phenylhydrazin kurze Zeit im Kölbchen erwärmt, das Produkt mit salzsäurehaltigem Wasser zur Entfernung des Phenylhydrazins ausgekocht, und der in diesem unlösliche Anteil in Spiritus gelöst. Beim Verdunsten der spirituösen Lösung hinterblieb die Phenylhydrazinverbindung als vollkommen amorphe, braungelbe, spröde Masse. Dieselbe ist in kaltem Alkohol leicht mit tiefgelber Farbe, nicht in Wasser löslich.

Zusammensetzung.

- 1) 0,129 g gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupferspirale bei 23° und 757 mm 17,7 ccm = 0,01984 g = 15,3 Proz. Stickstoff.
- 2) 0,2175 gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupferspirale bei 23° und 760 mm 28 ccm = 0,0315088 g = 14,5 Proz. Stickstoff.
- 3) 0,1562 g gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupferspirale bei 16° und 756 mm 21,5 ccm = 0,024865 g = 15,8 Proz. Stickstoff.

Berechnet für	Gefunden		
$C^{10} H^8 O^2 N^4 C^{12} H^{12}$	I.	II.	III.
N = 15,1 Proz.	15,3 Proz.	14,5 Proz.	15,8 Proz.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Anemonin.

Das Anemonin vereinigt sich unter Austritt von Wasser mit einem Molekül Hydroxylamin zu einem Oxim von der Zusammensetzung $C^{10} H^8 O^3 (N.OH)$, dem Anemonoxim. Zur Darstellung desselben wurden 1 Molekül Anemonin, die berechnete Menge salzsaures Hydroxylamin, sowie die berechnete Menge Natriumcarbonat und 10 Teile Alkohol mehrere Stunden auf 110^0 im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. Der schwach gelb gefärbte Röhreninhalt wird auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Äther ausgeschüttelt. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung hinterbleibt das Oxim in gelblich weißen Nadeln, welche durch Umkrystallisieren aus Wasser rein erhalten werden. Eine nähere Untersuchung derselben steht noch aus.

Einwirkung von Anemonin auf saures schwefligsaures Natrium.

Trägt man gepulvertes Anemonin in eine gesättigte wässrige Lösung von saurem Natriumsulfit ein, dann lösen sich beträchtliche Mengen desselben bei nur gelindem Erwärmen auf. Die entstehende Verbindung von Anemoninschwefligsaurem Natrium ist sowohl in Wasser, wie in Weingeist leicht löslich. Auf Zusatz von absolutem Alkohol fällt aus der, wie beschrieben, bereiteten wässrigen Lösung zunächst nur saures Natriumsulfit, in den Mutterlaugen verbleibt das Anemoninschwefligsaure Natrium. Die Isolierung desselben in reinem Zustande ist nicht gelungen.

Verhalten des Anemonins gegen Nitroprussidnatrium.

Die Verwendung des Nitroprussidnatriums als Reagens auf Aldehyde und Ketone ist erst kürzlich von Béla von Bittó*) eingehend studiert worden. Darnach tritt in Lösungen von Aldehyden und Ketonen, sobald gewisse Voraussetzungen erfüllt sind, auf Zusatz einer Lösung von Nitroprussidnatrium und darauffolgendem von Alkali eine Färbung ein. Diese verschwindet auf Zusatz organischer Säuren allmählig, ohne dafs vorher ein Farbenumschlag stattfindet,

*) Annal. der Chemie 267, 372,

sofern Aldehyde vorliegen; bei Ketonen dagegen findet ein Farbumschlag stets statt, bevor die Farbe allmählich verblasst.

Fügt man zu der wässerigen oder verdünnt-weingeistigen Lösung des Anemonins 1 ccm einer 0,5 procentigen Nitroprussidnatriumlösung und macht darauf mit Natronlauge alkalisch, so tritt eine kirschrote Färbung ein, welche nach längerem Stehen vergilbt, auf Zusatz von Essigsäure aber sofort in ein prachtvolles Violettrot umschlägt, das nach längerem Stehen ebenfalls verschwindet.

Danach zeigt das Anemonin den Charakter eines Ketons; ebenso wie Anemonin verhalten sich die Lösungen der Anemoninsäure und Anémonsäure (s. S. 193.)

Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Anemonin.

Kocht man Anemonin mit spirituösem Ammoniak, dann krystallisiert beim Erkalten unverändertes Anemonin aus; erhitzt man aber Anemonin mit einer gesättigten alkoholischen Ammoniaklösung im Überschufs in Röhren auf 100° während drei Stunden und verdunstet die erhaltene schwachgelb gefärbte Lösung, so hinterbleibt ein gelb gefärbtes mikrokrySTALLINISCHES Pulver; dieses ist in Wasser und Weingeist leicht löslich, entwickelt beim Erwärmen mit Natronlauge Ammoniak und schmilzt bei 68—69° zu einer rotbraunen Flüssigkeit. Es stellt nicht, wie erwartet wurde, eine Imidverbindung dar, sondern eine Amidverbindung der Formel $C^{10}H^{15}N^3O^3$ oder

- 1) 0,1350 gaben mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupferspirale verbrannt 22,5 ccm N bei 24° und 764 mm = 0,025368 g = 18,8 % N.
- 2) 0,1565 g gaben mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupferspirale verbrannt 25 ccm N bei 21° und 764 mm = 0,02997 g = 19,14 % N.
- 3) 0,112 g gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,220 g Kohlensäure = 53,6 % C und 0,069 g H₂O = 6,8 % H.

Berechnet für

$C^{10}H^{15}N^3O^3$

C = 53,3 Prozent

H = 6,7 „

O = 21,3 „

N = 18,7 „

Gefunden

I.

II.

III.

—

—

53,6

—

—

6,8

—

—

—

18,8

19,1

—

Einwirkung von Brom auf Anemonin.

Hanriot¹⁾ hat durch Einwirkung von Brom auf eine Lösung von Anemonin in Chloroform ein Anemonintetrabromid erhalten, dessen Zusammensetzung die Formel $C^{15} H^{12} Br^4 O^6$ ausdrücken sollte. Beim Eintragen von Brom in eine Lösung von Anemonin in Chloroform ist zunächst keine Einwirkung des Broms zu bemerken. Läßt man die Mischung aber nur kurze Zeit in einer verschlossenen Flasche bei mäßiger Temperatur (20—30°) stehen, so verschwindet bald, ohne daß Entwicklung von Bromwasserstoff stattfindet, die Farbe des Broms. Aus der farblos gewordenen Lösung erhält man neben unverändertem Anemonin ein nur schwierig krystallisierendes Bromderivat. Läßt man aber eine Lösung von 1 Molekül (2,0) Anemonin in Chloroform mit 2 Molekülen (3,20) Brom in einer verschlossenen Flasche in mäßiger Wärme stehen, bis die Farbe des Broms nahezu verschwunden ist, so erhält man beim Verdunsten des Chloroforms ein weißes, krystallinisches, stark bromhaltiges Pulver. Dasselbe ist schwer in Chloroform und Benzin, leichter in Spiritus löslich. Es beginnt sich bei 180° zu zersetzen und schmilzt bei 205° C. zu einer braunen Flüssigkeit. Seine Zusammensetzung entspricht der eines Anemonintetrabromids, $C^{10} H^8 Br^4 O^4$.

0,232 gaben mit chlorfreier Salpetersäure und Silbernitrat auf 180° erhitzt 0,340 Ag Br entsprechend 62,3 % Br.

Die Formel $C^{10} H^8 Br^4 O^4$ verlangt 62,5 % Br.

Durch Behandlung mit Zink und verdünnter Schwefelsäure entsteht ein Hydroanemonin, das bei gegen 80° schmilzt, aber noch nicht näher untersucht wurde, ebenso wie die bei Einwirkung von Natriumamalgam in saurer Lösung und von Salzsäure in Abwesenheit von Wasser entstehenden Produkte.

Die Ergebnisse der im Vorstehenden geschilderten Untersuchungen lassen sich kurz in dem Folgenden zusammenfassen:

1. Der scharfe brennende Geschmack und die reizende Wirkung der Anemonen und vieler Ranunkeln im frischen Zustande sind auf den Gehalt an Anemonenkampfer, einen Körper von bisher unbekannter Zusammensetzung, zurückzuführen. Derselbe zersetzt sich bald nach der Isolierung unter nicht näher bekannten Bedingungen, dsgl.

¹⁾ Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XVI, 36 u. 103.

beim Trocknen der Pflanzen in A n e m o n i n und I s o - a n e m o n s ä u r e. Daneben kommen in den genannten Pflanzen praeexistierend oder als sekundäre Zersetzungsprodukte A n e m o n i n, sowie zwei Säuren A n e m o n s ä u r e und A n e m o n i n s ä u r e vor.

2. Das A n e m o n i n besitzt entgegen früheren Angaben die Molekularformel $C^{10}H^8O^4$. Nach seinem chemischen Verhalten ist das Anemonin als das Anhydrid einer zweibasischen Säure anzusehen, außerdem enthält es eine Aldehyd- oder Ketongruppe, aber keine Hydroxyl- und Oxalkylgruppe.
3. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid geht das Anemonin in eine isomere Verbindung, das I s o a n e m o n i n über.
4. Das Anemonin ist eine ungesättigte Verbindung, welche sich direkt ohne Abspaltung von Bromwasserstoff mit vier Atomen Brom vereinigt.
5. Die in den Anemonen und Ranunkeln in geringer Menge vorkommenden Säure, die A n e m o n s ä u r e, entsteht auch beim Kochen einer wässrigen Lösung von Anemonin mit Bleioxyd. Sie ist nach der Formel $C_{10}H_{10}O_5$ zusammengesetzt, ist zweibasisch und enthält eine Aldehydgruppe bezw. Ketongruppe.
6. Die in den Anemonen und Ranunkeln in geringer Menge vorkommende Anemoninsäure, $C^{10}H^{12}O^6$ entsteht auch beim Erwärmen von Anemonin mit Säuren (verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure) oder Basen (Kalilauge, Barytwasser). Sie ist zweibasisch und wahrscheinlich entsprechend der Formel

zusammengesetzt.

7. Die als Spaltungsprodukte des Anemonenkampfers erwähnte amorphe I s o a n e m o n s ä u r e besitzt die gleiche Zusammensetzung, wie die Anemonsäure, von der sie sich vielleicht unterscheidet, wie das Isoanemonin vom Anemonin.
- Die Untersuchungen werden fortgesetzt.