Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Laboratorium der Universität Berlin.

Von H. Thoms.

(Eingegangen den 24. XII. 1896.)

I. Über die Bestandteile der Wurzel von *Ononis spinosa* L.

Im Jahre 1842 entdeckte Hugo Reinsch¹⁾ in der Hauhechelwurzel, der Wurzel von *Ononis spinosa* L. (Papilionaceae), das Glykosid Ononin. Zwecks Darstellung desselben extrahierte Reinsch die Wurzel mit kochendem Alkohol und engte den dunkelblau schillernden Auszug durch Destillation und Abdampfen bis zur Konsistenz eines Sirups ein. Diesen behandelte er zunächst mit Wasser, welches eine süß schmeckende Substanz daraus aufnimmt, und dann mit Äther, wodurch ein blau schillernder Stoff, Fett, Harz u. s. w. entfernt werden. Der Rückstand wird durch kalten Alkohol von 75 % in einen löslichen und unlöslichen Teil geschieden. Letzteren löst man in kochendem Alkohol, entfärbt mit Tierkohle und filtriert noch heiss. Beim Abdampfen und Erkalten des Filtrates erhält man einen Brei von feinen farblosen Nadeln, die unter dem Mikroskope als vierseitige Prismen erscheinen.

Nach der Reinsch'schen Methode dargestellt, ist das Ononin mit einer wachsartigen Substanz verunreinigt, worauf schon Hlasiwetz²⁾ in seinen Arbeiten über die Ononiswurzel hinwies. Hlasiwetz hat diesen Begleitkörper des Ononins in Form kleiner zarter Krystallhärchen abgeschieden, welche „die Filter überziehen, beim Trocknen sehr schwinden, schön atlasglänzend sind und beim gelinden Reiben stark elektrisch werden.“ In konz. Schwefelsäure lösen sie sich mit gelblicher Farbe, die durch Braunstein — im Gegensatz zum Verhalten des Ononins — nicht verändert wird. Von Salzsäure und Kalilauge werden sie beim Kochen nicht angegriffen, von Ammoniak nicht gelöst, wohl aber von erwärmtem Terpentinöl leicht aufgenommen. Die Analyse des Körpers gab Hlasiwetz folgende Werte:

	I	II	III
C	79,89 %	79,93 %	79,70 %
H	11,31 „	11,36 „	11,27 „

¹⁾ Buchner's Repert. Pharm. 76, 12—78, 18.

²⁾ A. d. Ber. d. k. k. Akademie zu Wien Bd. XV. u. Journ. f. prakt. Chemie 1855. 65, 419.

Hieraus berechnet Hlasiwetz für den Körper die Formel $C_{12}H_{20}O$ und stellt die Substanz wegen ihrer Eigenschaften und ihres Verhaltens jenen indifferenten wachsähnlichen Körpern an die Seite, wie man sie z. B. bei der Darstellung des Phloridzins aus der Wurzelrinde der Äpfelbäume gewinnt und mit den Namen Cerin, Ceroxylin, Cerosin, Myrcin u. s. w. beschrieben hat. Hlasiwetz nannte die wachsartige Substanz der Ononiswurzel Onocerin.

Mit der chemischen Untersuchung der Bestandteile der Ononiswurzel beschäftigt, bin ich nun diesem Onocerin ebenfalls begegnet. Die käuflichen Ononinpräparate sind meist mit dem Onocerin verunreinigt. In einem von einer süddeutschen chemischen Fabrik bezogenen Ononin konnte ich 10 % Onocerin nachweisen. Die beiden Körper lassen sich durch Auskochen mit Wasser, worin das Onocerin unlöslich ist, von einander trennen.

Die sogenannten Cerine finden sich im Pflanzenreich weit verbreitet vor. Über ihre physiologische Bedeutung ist aber vermutlich aus dem Grunde noch sehr wenig bekannt, weil man über die Konstitution dieser Verbindungen so viel wie nichts weiss und daher auch ihre Beziehungen, die sie vermutlich zu einander haben, nicht kennt. Es erschien mir daher nicht ohne Interesse, den Versuch zu wagen, die chemische Konstitution eines solchen Cerins aufzuklären.

Zu dem Zwecke stellte ich mir eine grössere Menge des Onocerins dar, indem ich die Ononiswurzel mit 90 %igem Alkohol auskochte und die beim Erkalten der eingedickten Auszüge erhaltene Abscheidung mit 60 %igem Alkohol behandelte, wobei das Onocerin zurückblieb. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heissem absolutem Alkohol (worin es nur zu gegen 0,25 % löslich ist) unter Beifügung von Tierkohle wurde es in Form mikroskopisch kleiner, farbloser Prismen erhalten. Ebenso schwierig löslich wie in Alkohol ist es auch in Essigäther, Aceton, Äther, Chloroform, Benzol. Leichter löst es sich in Toluol und reichlich wird es von Amylalkohol und von Terpentinöl aufgenommen. Diese Lösungsmittel eignen sich jedoch nicht sonderlich zum Umkrystallisieren.

Das aus Alkohol oder Essigäther krystallisierte Onocerin schmilzt bei $232^{\circ}C$. Es löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelblicher Farbe. Beim schwachen Erwärmen schlägt die Farbe in rot und rotbraun um und geht schliesslich in ein schmutziges braun über. Wird die Lösung des Onocerins in Eisessig, worin es sich leicht löst, mit konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet, so entsteht eine bläulich grüne Zone die bald in gelbbraun übergeht, während die überstehende Eisessiglösung sich rosa färbt. Schüttelt man um und erwärmt, so

nimmt die Mischung eine kirschrote Färbung an. Das Gemisch zeigt eine stark grüne Fluoreszenz. Dieselbe tritt besonders schön beim Übersichten mit Äther hervor. Beim Schütteln mit Chloroform nimmt dieses den roten Farbstoff auf, die Fluoreszenz verschwindet hierbei nicht. Verdünnt man das Essigsäure-Schwefelsäuregemisch mit Wasser, so verschwindet die rote Farbe.

Unterschichtet man die Chloroformlösung des Onocerins mit Schwefelsäure, so färbt sich diese gelb. Fügt man zu der kalt bereiteten Lösung des Onocerins in konzentrierter Schwefelsäure einen Tropfen Jodwasser, so tritt Carminfärbung auf.

Eine Eisessiglösung von Chromsäure mit der Eisessiglösung des Onocerins versetzt, färbt sich zufolge eintretender Reduktion der Chromsäure beim schwachen Erwärmen grün.

Experimenteller Teil.

I. Formel des Onocerins.

Das aus Alkohol oder Essigäther krystallisierte, bei 100° getrocknete und bei 232° schmelzende Onocerin gab bei der Verbrennung folgende Werte:

1. 0,2405 g Substanz lieferten 0,7069 g CO₂ und 0,2519 g H₂O,
2. 0,2043 g " " 0,6014 g CO₂ und 0,2104 g H₂O,
3. 0,2139 g " " 0,6259 g CO₂ und 0,2170 g H₂O,
4. 0,1145 g " " 0,3360 g CO₂ und 0,1156 g H₂O,

Da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, dass in dem Onocerin ein Pflanzenwachs, also ein Ester, vorlag, wurden 5 g des auf obige Weise erhaltenen reinen Onocerins während 3 Stunden am Rückflusskühler mit alkoholischer Kalilauge gekocht, der Rückstand auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit und das Kali durch Ausziehen des Rückstandes mit warmem Wasser entfernt.

Beim Übersättigen des Alkaliauszeuges mit verdünnter Salzsäure konnte die Abscheidung einer organischen Säure nicht beobachtet werden. Der Rückstand, nach dem Trocknen aus Alkohol umkrystallisiert und bei 100—101° getrocknet, schmolz bei 232° und gab bei der Verbrennung folgende Werte:

5. 0,1021 g lieferten 0,3010 g CO₂ und 0,1043 g H₂O,
6. 0,1144 g " 0,3376 g CO₂ und 0,1171 g H₂O.

In dem Onocerin liegt daher ein Ester nicht vor; die alkoholische Kalilauge hatte verändernd auf das Onocerin nicht eingewirkt, sondern nur kleine Verunreinigungen beseitigt, wofür die besser stimmenden Analysen beweisend sind.

Aus den Analysen

	I	II	III	IV	V	VI
C =	80,16 %	80,28 %	79,81 %	80,03 %	80,41 %	80,48 %
H =	11,64 %	11,44 %	11,27 %	11,22 %	11,36 %	11,37 %

lassen sich die Formeln

$$\begin{array}{rcl} \frac{C_{12} H_{20} O}{C \ 80\%} & \text{oder} & \frac{C_{18} H_{22} O}{80,41\%} \\ H \ 11,11\% & = & 11,34\% \end{array}$$

berechnen. Meine Analysenresultate stimmen besser auf die zweite Formulierung, und ich werde zeigen, dass die letztere Formel in ihrer Verdoppelung $C_{26} H_{44} O_2$ zutreffend für das Onocerin ist.

2. Acetylverbindung des Onocerins.

Um festzustellen, ob das Onocerin alkoholische Hydroxylgruppen enthält, wurde die Gewinnung einer Acetyl- bzw. Benzoylverbindung versucht. Zu dem Zwecke wurden 2 g Onocerin, 2 g trockenen Natriumacetats und 10 g Essigsäureanhydrid im Einschmelzrohr bei 160° drei Stunden lang erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser gewaschen, auf einem Thonteller getrocknet und aus Eisessig umkrystallisiert. Aus konzentrierterer Lösung scheiden sich farblose blättrige Krystalle vom Schmelzpunkt 221—222° ab. Aus verdünnterer Lösung oder aus Alkohol krystallisieren farblose, dünne, prismatische Krystalle vom Schmelzpunkt 224°. Wie ich später fand, gelingt die Acetylierung des Onocerins auch leicht, wenn man dasselbe mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler einige Zeit kocht.

Die Analyse des Acetylderivates gab folgende Zahlen:

1. 0,1590 g lieferten 0,4459 g CO₂ und 0,1410 g H₂O,
2. 0,1507 g „ 0,4240 g CO₂ und 0,1413 g H₂O,
3. 0,1539 g „ 0,4317 g CO₂ und 0,1454 g H₂O.

No. 2 und 3 waren aus Alkohol krystallisiert.

Gefunden:			Berechnet für
I.	II.	III.	$C_{26} H_{42} O_2 (CO. CH_3)_2$
C = 76,47 %	76,70 %	76,49 %	76,27 %
H = 9,91 %	10,41 %	10,43 %	10,17 %

3. Benzoylierung des Onocerins.

Die Benzoylverbindung des Onocerins liess sich weniger gut erhalten. 1 g Onocerin wurden mit 2 g Benzoylchlorid und überschüssiger Natronlauge (15 % haltend) am Rückflusskühler erwärmt, das Produkt mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Es blieb fast reines Onocerin zurück.

Die Benzoylverbindung ist also leicht spaltbar. Es wurde deshalb folgendes Verfahren eingeschlagen:

1 g Onocerin und 3 g Benzoylchlorid werden gemischt und in verschlossenem dickwandigen Gefäß im Wasserbade eine Stunde lang erwärmt. Die klare Lösung fluoresciert stark. Nach dem Erkalten wurde das Gemisch mit Wasser versetzt, das erstarrte Produkt mit verdünnter Natriumcarbonatlösung wiederholt ausgewaschen und der Rückstand nach völligem Auswaschen mit Wasser aus 90prozentigem Alkohol umkrystallisiert. Hierbei schied sich ein chlorhaltiges Produkt von keinem scharfen Schmelzpunkt aus. Beim Versetzen der alkoholischen Mutterlauge mit Wasser fällt ein unter 100° schmelzender chlorhaltiger Körper aus.

Um zu einem einheitlichen Produkt zu gelangen, wurde Onocerin mit einem Überschuss von Benzoësäureanhydrid zusammengeschmolzen und der Überschuss an letzterem durch kalten 80prozentigen Alkohol herausgelöst.

Die Analyse dieser zwischen 175 und 190° schmelzenden Benzoylverbindung gab folgende Werte:

0,1305 g	lieferten	0,3790 g CO ₂	und	0,1084 g H ₂ O.
		berechnet für	C ₂₆ H ₄₂ O ₂ (CO.C ₆ H ₅) ₂	
C = 80	%		80,54	%
H = 9,22	%		8,73	%

4. Bromierung des Onocerins.

Schüttelt man Onocerin mit Bromwasser, so verschwindet alsbald die gelbe Farbe des Broms. Setzt man so viel Bromwasser hinzu, bis die gelbe Farbe auch beim schwachen Anwärmen bestehen bleibt, bringt sodann das Reaktionsprodukt auf ein Filter und wäscht es mit Wasser gut aus, so hinterbleibt ein gelbgefärbtes Pulver, das sich leicht in heissem Alkohol löst, beim Erkalten aber wieder pulverig ausfällt. Schon bei schwachem Erwärmen verliert das Bromderivat wieder Brom. Eine Brombestimmung lieferte daher keinen Aufschluss über die Zusammensetzung des Körpers.

Um ein konstant zusammengesetztes Präparat zu erlangen, wurde die Acetylverbindung des Onocerins zu bromieren versucht. Zu dem Zwecke wurde Acetyl-Onocerin in Eisessig gelöst und die Lösung in der Kälte so lange mit Brom versetzt, bis die Gelbfärbung nicht mehr verschwand. Das mit Wasser ausgefällte Acetylderivat, welches sich ebenfalls nicht krystallisieren liess, wurde zwischen Fliesspapier gepresst und im Exsiccator getrocknet. Die lufttrockene Substanz schmolz zwischen 140 und 150° unter Zersetzung.

Die Brombestimmungen, welche im Einschmelzrohr mit rauchender Salpetersäure unter Hinzufügung von Silbernitrat ausgeführt wurden, gaben folgende Zahlen:

1. 0,3574 g lieferten 0,3414 g AgBr = 0,1453 g Br = 40,65% Br,
2. 0,2448 g „ 0,2373 g AgBr = 0,1009 g Br = 41,22% Br,
3. 0,2182 g „ 0,2093 g AgBr = 0,08907 g Br = 40,82% Br.

Ob das Brom additionell an die Acetylverbindung gelagert oder substituierend in das Molekül derselben eingetreten ist, lässt sich nach dem Ausfall der Brombestimmung bei dem hochmolekularen Körper nicht entscheiden.

Berechnet für	$\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{O}_2(\text{CO}.\text{CH}_3)_2\text{Br}_4$	$\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{O}_2(\text{CO}.\text{CH}_3)_2\text{Br}_4$
	40,40% Br	40,61% Br.

Das Brom ist nur locker an das Onocerin gebunden, denn schon beim Erwärmen über 60° wird Brom abgespalten. Wird das bromierte Acetyl-Onocerin mit 10prozentiger Natriumcarbonatlösung gekocht und im Filtrat das Brom bestimmt, so wurde ein Gehalt von 11,9% an abgespaltenem Brom festgestellt.

5. Oxydation des Onocerins mit Chromsäuregemisch.

Ein besserer Aufschluss über den chemischen Charakter des Onocerins liess sich auf dem Wege der Oxydation erzielen, die in Eisessiglösung durch Kaliumdichromat bewirkt wurde.

Onocerin wird in der 10fachen Menge Eisessig gelöst und in die auf 60° erwärmte Lösung gepulvertes Kaliumdichromat nach und nach eingetragen, so lange noch eine Einwirkung erfolgt. Beim Eingiessen der dunkelgrün gefärbten Lösung in Wasser scheidet sich ein flockiger weisser Körper aus, der, mit Wasser gewaschen und mit verdünnter Kalilauge behandelt, sich nur teilweise darin löst. Gegen 63% auf die angewandte Menge Onocerin bezogen, bleiben ungelöst. Der Rückstand löst sich reichlich in 90prozentigem Alkohol und lässt sich daraus in Form schön ausgebildeter Krystallnadeln erhalten. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol unter Beifügung von Tierkohle resultieren farblose, bei 186—187° schmelzende Krystalle, deren Analyse folgende Werte gab:

1. 0,2094 g lieferten 0,6263 g CO₂ und 0,2032 g H₂O,
2. 0,1776 g „ 0,5286 g CO₂ „ 0,1682 g H₂O,
3. 0,1821 g „ 0,5428 g CO₂ „ 0,1734 g H₂O.

Gefunden:

Berechnet für

I.	II.	III.	$\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{O}_2$	$\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{O}_2$
C. 81,09 %	81,17 %	81,29 %	81,25 %	80,83 %
H. 10,78 %	10,53 %	10,57 %	10,41 %	10,88 %

Die erhaltenen Werte stimmen gut zu der Formel $C_{26}H_{40}O_2$. Infolge der Oxydationswirkung waren also 4 Atome Wasserstoff aus dem Molekül des Onocerins abgespalten worden. Der neu gebildete Körper zeigte die Eigenschaften eines Ketons, denn es liessen sich ein Hydrazon, ein Oxim und ein Semicarbazon desselben gewinnen, und ausserdem wurde der Charakter des Ketons, das ich mit dem Namen Onoketon bezeichne, dadurch festgestellt, dass bei der Weiteroxydation des Körpers Säuren von niedrigerem Kohlenstoffgehalt gebildet wurden. Das Onoketon giebt ähnliche Farbreaktionen wie das Onocerin. Löst man das Keton in Chloroform und unterschichtet mit conc. Schwefelsäure, so tritt sogleich eine gelbe Zone ein, die sehr bald eine blutrote Färbung annimmt.

6. Hydrazon des Onoketons.

1 g Onoketon und 2 g Phenylhydrazin werden auf dem Wasserbade zwei Stunden lang erwärmt. Nach einigen Tagen ist die sirupöse Masse erstarrt. Der Überschuss an Phenylhydrazin wird aus derselben durch Waschen mit Glycerin entfernt, das Glycerin mit Wasser fortgenommen und der Rückstand getrocknet. Er stellt ein gelbliches Pulver dar, das in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich ist, daraus aber krystallisiert nicht gewonnen werden konnte.

Die Analyse gab folgenden Wert:

Gefunden:	Berechnet für $C_{26}H_{40}(N-NHC_6H_5)_2$:
N = 10,01 %	9,93 %

7. Onoketoxim.

Zur Darstellung des Oxims wurden 1 g Onoketon in 100 g absoluten Alkohols gelöst und mit je 1 g Hydroxylaminchlorhydrat und Kaliumhydroxyd versetzt. Nach 24stündigem Stehen und häufigerem Umschütteln wurde der Alkohol auf dem Wasserbade bis auf einen kleinen Rest abgedunstet und das Ketoxim mit Wasser ausgefällt. Es bildet nach dem Trocknen ein weisses Pulver, das von den gebräuchlicheren Lösungsmitteln leicht aufgenommen wird, krystallisiert aber nicht erhalten werden konnte.

Die Analyse des bei 100–101° ausgetrockneten Ketoxims gab folgende Werte:

Gefunden:	Berechnet für $C_{26}H_{40}(NOH)_2$:
I.	II.
N = 6,58 %	6,60 %
	6,76 %

8. Semicarbazon des Onoketons.

1,2 g Onoketon werden in 50 g absoluten Alkohols gelöst und mit 1,5 g Semicarbazidchlorhydrat und 0,75 g Kaliumhydroxyd versetzt. Nach mehrstündigem Stehen und häufigerem Umschütteln wird

der Alkohol auf dem Wasserbade bis auf gegen 5 g abgedunstet, und der Rückstand sodann in Wasser gegossen. Das ausfallende Semicarbazon wird getrocknet und aus Chloroform krystallisiert, woraus es in mikroskopisch kleinen, farblosen Nadeln erhalten wird, die gegen 175° unter Zersetzung schmelzen.

In dem Semicarbazon wurden 9,7 % Stickstoff ermittelt.

Dieses Resultat war überraschend, denn nach Analogie der Bildungsweisen des Hydrazons und des Ketoxims musste erwartet werden, dass sich ein Körper von der Zusammensetzung:

bilden würde.

Nach dem Ausfall der Stickstoffbestimmung konnte aber nur 1 Molekül Onoketon mit 1 Molekül Semicarbazid in Reaktion getreten sein. Eine solche Reaktion hatte entweder ein Kondensationsprodukt von der Konstitution:

oder ein solches von der Konstitution:

ergeben. Hierüber musste eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung entscheiden.

Die Analyse gab für das Semicarbazon:

0,1396 g lieferten 0,3736 g CO₂ und 0,1292 g H₂O.

Gefunden: Berechnet für $C_{26}H_{40}O \cdot N-NH \cdot CO \cdot NH_2$: für $C_{26}H_{40}N-NH \cdot CO \cdot N$:

C: 73 %	73,47%	76,6 %
H: 10,28%	9,75%	9,39%
N: 9,7 %	9,52%	9,93%

Der Ausfall dieser Analysen, welcher somit beweist, dass die Kondensation von 1 Molekül des Ketons mit 1 Molekül Semicarbazid unter Austritt von 1 Molekül Wasser erfolgt, war auch deshalb wichtig, weil hierdurch zugleich festgestellt war, dass die Molekulargrösse des Onocerins bez. des Onoketons nicht C₁₃H₂₂O, bez. C₁₃H₂₀O, sondern für das Onocerin = C₂₆H₄₄O₂, für das Onoketon C₂₆H₄₀O₂ formuliert werden muss.

Die Molekulargrösse des Ketons wurde ausserdem noch durch eine Bestimmung nach der Raoult'schen Methode der Gefrierpunktniedrigung mit dem Beckmann'schen Apparat festgestellt.

9. Molekulargrösse des Onoketons.

Die Gefrierpunktserniedrigung wurde mit einer Lösung des Onoketons in Eisessig und mit einer solchen in Benzol ermittelt.

a. Bestimmung in Eisessiglösung. Eine 0,464prozentige Lösung zeigte 0,045° Erniedrigung.

$$M = C \frac{p}{t} = \frac{38,8 \cdot 0,464}{0,045} = 400$$

b. Bestimmung in Benzollösung. Eine 0,6785prozentige Lösung zeigte 0,085° Erniedrigung.

$$M = C \frac{p}{t} = \frac{49 \cdot 0,6785}{0,085} = 390$$

Die Molekulargrösse des Onoketons der Formel $C_{26}H_{40}O_2$ beträgt 384.

10. Oxydation des Onoketons.

Bei der Oxydation des Onocerins mit Chromsäuregemisch waren, wie unter 5 mitgeteilt, 63% eines in verdünnter Kalilauge unlöslichen Körpers gebildet worden. Beim Ansäuern des alkalischen Filtrates mit verdünnter Salzsäure schied sich ein flockiger Körper ab, während zugleich sehr deutlich der Geruch nach Buttersäure bemerkbar wurde. Das Auftreten einer niedrig molekularen Fettsäure konnte nur auf eine teilweise geschehene Weiteroxydation des Oxydationsproduktes des Onocerins, welches somit als Keton sich erwies, zurückgeführt werden.

Um diese Verhältnisse weiter aufzuklären, wurde eine Oxydation des Onoketons zunächst in wässriger Suspension mit Chromsäuregemisch versucht:

5 g Onoketon, 10 g Kaliumdichromat, 200 g Wasser und 10 g Schwefelsäure wurden am Rückflusskühler 48 Stunden lang in lebhaftem Sieden erhalten und hierauf die Hälfte der Flüssigkeit abdestilliert. Das sauer reagierende Destillat wurde mit Normalkalilauge titriert. Es wurden 2,3 cm N-KOH zur Sättigung verbraucht. Beim Abdampfen der mit Kalilauge gesättigten Flüssigkeit auf dem Wasserbade hinterbleibt ein Rückstand, der mit conc. Schwefelsäure übergossen, den ranzigen Geruch der Buttersäure, daneben den stechenden der Essigsäure zeigt. Mit Aethylalkohol benetzt und mit conc. Schwefelsäure erwärmt macht sich ein deutlicher Geruch nach Buttersäureäthylester bemerkbar. Die kleine Menge der erhaltenen Kaliumsalze gestattete nicht, eine weitere chemische Charakterisierung der Säuren vorzunehmen. Auch die erneuerte, eine ganze Woche fortgesetzte Behandlung des Ketons mit wässriger Chromsäure lieferte nur geringe Mengen der flüchtigen Fettsäuren. Ebenso wenig führte die Oxydation mit sehr verdünnter Salpetersäure zu einem besseren Resultat. Das Keton war also in wässriger Suspension ausserordentlich schwer spaltbar.

Es wurde deshalb die Weiteroxydation in Eisessiglösung vorgenommen, um die höher molekulare, nicht flüchtige Spaltsäure in grösserer Ausbeute zu gewinnen.

5 g Onoketon wurden in der 10fachen Menge Eisessig gelöst und die im Sieden gehaltene Lösung nach und nach mit kleinen Mengen Kaliumdichromatpulver versetzt, so lange noch eine Reduktion der Chromsäure stattfand. Es wurden hierzu gegen 18 g Dichromat verbraucht. Nach 12stündiger Einwirkung wurde die Flüssigkeit in kaltes Wasser gegossen, die flockige Ausscheidung auf dem Filter gesammelt, mit Wasser abgewaschen und getrocknet. Der Rückstand ist in verdünnter Kalilauge vollständig löslich und wird daraus durch verdünnte Säuren in weisser flockiger Form wieder abgeschieden. Aus Alkohol krystallisiert — wobei übrigens eine teilweise Esterficierung der Säure beobachtet wurde — schmilzt die Säure zwischen 60 und 70°. Zweifelsohne liegt hier ein Gemisch verschiedener Säuren vor. Ein mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol lieferte schliesslich eine bei 73—74° schmelzende Säure, für welche folgende Werte ermittelt wurden:

0,1078 g lieferten 0,3048 g CO ₂ und 0,1236 g H ₂ O.			
Gefunden:	Berechnet für	<u>C₂₀ H₄₀ O₂</u>	<u>C₂₀ H₃₈ O₂</u>
C = 77,11 %		76,92 %	77,4 %
H = 12,73 %		12,81 %	11,7 %

Bei einer Wiederholung des Oxydationsversuches, der bezweckte, eine grössere Menge der Säure C₂₀ H₃₈ O₂, auf welchen Formelausdruck die Analyse am besten stimmte, zu erhalten, konnte diese Säure nicht wieder gefasst werden.

Hingegen wurde bei der Oxydation, besonders wenn diese gleich von Anfang an mit einem Überschuss von Chromsäure bewirkt wurde, in verhältnismässig guter Ausbeute eine zwischen 75 und 80° schmelzende, nicht krystallisierfähige, harzartige Säure erhalten, deren Analyse folgende Werte gab:

1. 0,1633 g lieferten 0,4164 g CO ₂ und 0,1248 g H ₂ O.			
2. 0,1553 g „ 0,3924 g CO ₂ „ 0,1222 g H ₂ O.			
Gefunden:		Berechnet für C ₂₀ H ₃₀ O ₅	
I.	II.		
C 68,29 %	68,91 %		68,57 %
H 8,34 %	8,74 %		8,57 %

Die mit Kaliumhydroxyd genau neutralisierte Lösung gab Fällungen mit Silbernitrat, Cuprisulfat, Bleiacetat, Baryumnitrat, Magnesiumchlorid. Das Silbersalz bildet getrocknet ein bräunlich-gelbes Pulver, für welches ein Schmelzpunkt nicht ermittelt werden

konnte. Oberhalb 130° findet eine starke Bräunung bis Schwärzung statt, und erst später schmilzt die Substanz vollkommen.

0,1877 g Silbersalz, bei 105° getrocknet, hinterliessen beim Veraschen 0,0437 g Ag.

Gefunden:	Berechnet für $C_{19}H_{29}O_8COOAg$.
Ag 23,28 %	23,63 % Ag.

Die Harzsäure scheint in nahen Beziehungen zur Abietinsäure, bez. Pimarsäure zu stehen. Beim Verbrennen auf dem Platinblech entwickelt sie einen deutlichen Geruch nach verbrennendem Colophonium.

Zusammenstellung der Resultate.

Der neben dem Glykosid Ononin und anderen Körpern in der Wurzel von *Ononis spinosa* L. vorkommende, von Hlasiwetz mit dem Namen Onocerin bezeichnete Körper ist ein zweisäuriger sekundärer Alkohol der Zusammensetzung $C_{26}H_{44}O_2$, bez. $C_{26}H_{42}(OH)_2$ vom Schmelzpunkt 232° . Er liefert ein Diacetyl- und Dibenzoylderivat. Es empfiehlt sich, den Namen Onocerin, mit welchem man den Begriff einer Wachsart, bez. eines Esters verbinden könnte, durch die Bezeichnung Onocol zu ersetzen, welche die Alkoholnatur des Körpers darthut.

Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch geht das Onocol in ein gut krystallisierendes, bei 186 — 187° schmelzendes Diketon, das Onoketon, von der Zusammensetzung $C_{26}H_{40}O_2$, über. Der Ketoncharakter dieser Verbindung liess sich durch das Hydrazon der Formel $C_{26}H_{40}(N-NHC_6H_5)_2$, durch das Ketoxim $C_{26}H_{40}(NOH)_2$ und das Semicarbazon $C_{26}H_{40}ON-NH-CO-NH_2$ erweisen.

Die Weiteroxydation des Onoketons mit Chromsäuregemisch verläuft je nach der hierbei beobachteten Temperatur, je nach der Menge des zur Oxydation verwendeten Oxydationskörpers und der Zeitdauer der Einwirkung verschieden. Als Oxydationsprodukte wurden Buttersäure, Essigsäure, eine Säure der Zusammensetzung $C_{20}H_{38}O_2$ und eine einbasische Harzsäure der Zusammensetzung $C_{20}H_{30}O_5$ beobachtet. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, dass diese Oxydationsprodukte sauren Charakters nicht die einzigen sind, die entstehen können, sondern dass je nach den Versuchsbedingungen eine Reihe anderer Säuren erhalten werden. Zweifelsohne liegen hier ähnliche Verhältnisse vor, wie sie neuerdings Mauthner und Suida¹⁾ bei der Oxydation eines anderen hochmolekularen Alkohols, des Cholesterins, festgestellt haben.

Mangel an Material hindert mich leider, durch stufenweise fortschreitende Oxydation des Onoketons mit Chromsäure, bez. Kalium-

¹⁾ Monatshefte für Chemie 1896. XVII. Bd. I. Heft und VIII. Heft.

permanganat diese Verhältnisse näher aufzuklären. Die Oxydation des Onoketons wird sich vermutlich im Sinne folgenden Bildes vollziehen:

Dass ein Acetylrest sich nicht am Ende der Ketonkette befindet, scheint daraus hervorzugehen, dass der Körper, mit alkalischer Bromlauge behandelt, Bromoform nicht abspaltet. Zwar wäre bei der vorstehend angenommenen Konstitution daran zu denken, dass ein solcher Körper bei der Einwirkung metallischen Natriums in eine Natriumverbindung übergehen müsste, was jedoch nicht geschieht. Metallisches Natrium ist auf eine völlig alkohol- und wasserfreie Lösung von Onoketon in Äther ohne Einwirkung. Hiernach wäre es wahrscheinlicher, dass die beiden CO-Gruppen in grösserer Entfernung von einander sich befänden, als in obigem Bilde angenommen ist, wodurch der acidierende Einfluss auf die benachbarte CH₂ Gruppe aufgehoben ist.

Die eigentümlichen Farbreaktionen, die sowohl das Onocol, wie das Onoketon und auch die durch Oxydation daraus entstandene Harzsäure geben, verweisen den sekundären Alkohol Onocol — ganz abgesehen davon, dass seine Zusammensetzung C₂₆H₄₄O₂ von der des Cholesterins C₂₆H₄₄O (nach Reinitzer C₂₇H₄₆O) sich nur durch ein Sauerstoffatom unterscheidet — in die Reihe der Phytosterine. Vergl. die folgende Abhandlung!

II. Über Phytosterine.

Der Name „Phytosterin“ ist von O. Hesse¹⁾ für das pflanzliche Cholesterin in die Litteratur eingeführt worden, während G. M. R. Beneke (Marburg)²⁾ in Erbsen zuerst pflanzliches Cholesterin auffand, das mit dem tierischen Cholesterin die gleiche Zusammensetzung hat, aber durch einen niedrigeren Schmelzpunkt von diesem verschieden ist. Bei der weiteren Untersuchung einer grossen Reihe von Pflanzen hat sich herausgestellt, dass das Phytosterin eine allgemeine Verbreitung im Pflanzenreich besitzt und sich überall und gerade da findet, wo, wie Beneke sich bereits im Jahre 1862 ausdrückt, „der Lebensprozess und die Entwicklung der organischen Formen ihre reichste Entfaltung erfahren.“ So wiesen E. Schulze

1) Ann. Chem. Pharm. 1878, Bd. 192, S. 175.

2) Ann. Chem. Pharm. 1862, Bd. 122, S. 249.