

Salicylaldehyd und β -Naphtol.

3 g Salicylaldehyd + $7\frac{1}{2}$ g β -Naphtol + 6 ccm Eisessig wurden 10 Stunden im Einschmelzrohr auf 190—200° erhitzt, das entstandene Product aus dem Rohr mit Sprit ausgespült, einmal aus heissem Sprit und dreimal aus heissem Eisessig umkrystallisirt, mit Alkohol und Aether gewaschen, im Toluolbad und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet; es schmolz dann bei 208°.

$C_{27}H_{18}O_2$. Ber. C 86.63, H 4.81.

Gef. » 86.50, » 5.30.

$C_{17}H_{12}O_2$. Ber. » 82.26, » 4.84.

Der Körper ist leicht löslich in Aceton, Chloroform, Aether, Essigester, Benzol, heissem Ligroin, kann aus heissem Alkohol, in welchem er schwer löslich, und heissem Eisessig, in welchem er leicht löslich ist, durch Erkaltenlassen umkrystallisirt werden. Das Condensationsproduct ist unlöslich in Natronlauge; beim Erwärmen mit Schwefelsäure nimmt es eine hellrothe Färbung mit grünlicher Fluorescenz an. Aus Eisessig krystallisirt, bildet es unter dem Mikroskop langgestreckte Stäbchen. Die Darstellung dieses Körpers scheint von besonderen Bedingungen abhängig zu sein, da ich denselben auf die beschriebene Weise nicht immer erhalten konnte.

Beim Kochen von 3 g Salicylaldehyd + $7\frac{1}{2}$ g β -Naphtol + 20 ccm Eisessig + 3 Tropfen concentrirter Schwefelsäure am Rückflusskühler während 8 Stunden findet keine Condensation statt, während bei den anderen vier Aldehyden ein $\frac{1}{2}$ -ständiges bis 2-stündiges Kochen unter denselben Bedingungen genügt, um die Condensationsproducte, zwar in schwer zu reinigendem Zustande, aber sicher zu erhalten.

591. Franz v. Hemmelmayr: Ueber das Ononin.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 11. December.)

Seit einiger Zeit mit der eingehenderen Untersuchung dieses Glucosides beschäftigt, habe ich die Wahrnehmung gemacht, dass meine Resultate in einigen Punkten von denen Hlasiwetz¹⁾, der sich ebenfalls mit dem Studium dieses Stoffes befasste, abweichen.

Meine Versuche sind zwar in vieler Beziehung noch nicht über das Anfangsstadium hinaus, ich theile aber dennoch einiges darüber mit, um mir die ungestörte Fortsetzung derselben zu sichern, was mir schon deshalb wünschenswerth erscheinen muss, da hierzu eine grössere Menge kostbaren Materials sich als nöthig erwiesen hat.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 65, 419.

Wie bereits Hlasiwetz fand, zerfällt das Ononin bei der Einwirkung von Barytwasser in der Siedehitze in Ameisensäure und Onospin.

Ich habe hierzu nur zu bemerken, dass es vortheilhaft ist, das Kochen nicht lange fortzusetzen (ca. $\frac{3}{4}$ — 1 Stunde) und ungelöst bleibendes Ononin in einer neuen Operation wieder in Barytwasser zu lösen; auch erscheint es zweckmässig, sofort die heisse Lösung mit Kohlensäure zu fällen. Die Einhaltung dieser beiden Maassregeln erhöht wesentlich die Ausbeute. Der Schmelzpunkt des Onospins liegt nach meinen Beobachtungen bei 172° , während Hlasiwetz 162° fand. Die Analyse des Onospins (bei 105° getrocknet, wobei kein Gewichtsverlust eintrat) ergab folgende Zahlen:

Hemmelmayr:	Hlasiwetz:
Gef. C 59.75, 59.92.	C 60.15. (Mittel aus 6 Analysen.)
H 5.64, 5.86.	H 6.04.
O 34.61, 34.22.	O 33.81.
$C_{28}H_{32}O_{12}$. Ber. C 60.00, H 5.71, O 34.29.	
$C_{29}H_{34}O_{12}$. Ber. C 60.62, H 5.92, O 33.46.	

Aus meinen Analysen geht hervor, dass die in Beilstein's Handbuch enthaltene Formel $C_{29}H_{34}O_{12}$ durch $C_{28}H_{32}O_{12}$ zu ersetzen ist; Hlasiwetz hatte ursprünglich die Formel $C_{60}H_{34}O_{25}$ aufgestellt, die er hauptsächlich auf die bei der Spaltung durch Säuren entstandene Zuckermenge gründete.

Nach der Angabe von Hlasiwetz zerfällt das Onospin beim Erhitzen mit verdünnten Säuren in Zucker und einen neuen, als Ononetin bezeichneten Stoff, dessen Schmelzpunkt zu 120° angegeben wird.

Ich habe den Versuch Hlasiwetz' sowohl unter möglichster Einhaltung der von ihm angegebenen Bedingungen, als auch unter starker Abänderung derselben wiederholt, gelangte jedoch nie zu einem einheitlichen Producte. Der Schmelzpunkt des Rohmaterials liegt gewöhnlich zwischen 140 — 150° , und es giebt sich schon dadurch, dass sich der Schmelzprocess über mehrere Grade erstreckt, zu erkennen, dass ein Gemisch vorliegt.

Als das dreimal aus verdünntem Weingeist krystallisirte Product mit Wasser ausgekocht wurde, lieferte die wässrige Lösung beim Erkalten blendend weisse, stark glänzende Nadeln, die bei 122° schmolzen.

Leider war die Menge für eine Elementaranalyse zu gering. Der in Wasser ungelöst gebliebene Rückstand wurde abermals mit Wasser ausgekocht und aus der wässrigen Lösung Nadeln vom Schmp. 136° erhalten. Diese Operation wurde noch mehrmals wiederholt, wobei sich der Schmelzpunkt stets erhöhte. Schliesslich wurde aus verdünntem Alkohol unter Verwendung von Thierkohle (da die Krystalle etwas gefärbt waren) mehrmals umkrystallisirt. Da der Schmelzpunkt

auch jetzt noch nicht scharf erhalten werden konnte, wurde die heisse, verdünnt alkoholische Lösung nur theilweise erkalten gelassen und hierauf auch von den ausgeschiedenen, blendend weissen Blättchen abgesaugt; das warme Filtrat lieferte nach dem vollständigen Erkalten lange flache Nadeln¹⁾; der Schmelzpunkt der Blättchen lag bei 158—160°, der der Nadeln bei 155—157°.

Nachdem eine Trennung beider Substanzen auf diesem Wege (andere Lösungsmittel erwiesen sich bisher ebenfalls unwirksam) aussichtslos schien — man gewann fast den Eindruck gegenseitiger Umwandlung, worauf besonders der Umstand hinzuweisen scheint, dass durch Auskochen mit Wasser der niedrig schmelzende Antheil nicht entfernt werden konnte, — wurde die zuletzt genannte, bei 155—157° schmelzende Fraction, analysirt.

Gef. C 69.26, H 5.31, O 25.43.

Hlasiwetz fand für sein bei 120° schmelzendes Product:

C 69.33, H 5.72, O 24.95.

Mein hoch schmelzendes Product hatte aber die gleiche Zusammensetzung wie Hlasiwetz' niedrig schmelzendes. Es handelt sich folglich um eine Mischung isomerer Körper. Um mich hiervon noch besser zu überzeugen, stellte ich mir aus analysenreinem Onospin etwas Ononetin her, das zuerst aus verdünntem Alkohol, hierauf aus Wasser umkrystallisirt wurde. Der Schmelzpunkt lag nun bei 144—148°. Die Analyse dieser Substanz ergab:

Gef. C 69.23, H 5.56, O 25.21,

also das gleiche Resultat wie früher.

Meine, sowie auch Hlasiwetz'²⁾ Analysen stimmen am besten auf die Formel $C_{11}H_{10}O_3$, die aber jedenfalls mindestens zu verdoppeln ist.

$C_{11}H_{10}O_3$. Ber. C 69.47, H 5.26, O 25.27.

Unter Zugrundelegung der von mir angegebenen Formeln lässt sich die Spaltung des Onospins durch die Gleichung veranschaulichen:



Näheres über das Ononin hoffe ich in einiger Zeit mittheilen zu können, und zwar soll es zunächst mein Bestreben sein, die Constitution des Ononetins zu ergründen.

Graz, December 1900. Laboratorium der Landes-Oberrealschule.

¹⁾ Ich mache darauf aufmerksam, dass die Verschiedenheit der Krystallform von der Art des Erkalten, der Concentration etc. herrühren dürfte, da ich schon vorher manchmal vorwiegend Blättchen, dann wieder Nadeln, sowie auch, scheinbar ohne Veranlassung, beide nebeneinander gefunden hatte.

²⁾ Im »Beilstein« findet sich die Formel $C_{23}H_{22}O_6$; Hlasiwetz gab ursprünglich $C_{48}H_{22}O_{13}$ an. Erstere Formel verlangt C 70.05, H 5.95, O 24.36.