

Lackes, weil das Dispergierungsmittel, die Fettsäure, nicht beteiligt war. Die von mir früher gemachten Beobachtungen werden durch diese Feststellung wiederholt bestätigt.

Nun habe ich noch versucht, die ungeölte Färbung, nachdem sie nachträglich geölt wurde, durch Dämpfen in die normale Alizarinrotfärbung überzuführen, aber ohne Erfolg: die Färbung wurde eher bläustichiger, war aber weit entfernt von der auf normalem Wege erzeugten Pigmentierung. Es ist dies deswegen auffallend, weil es tatsächlich Verfahren gibt, wie beispielsweise das *Schlieper-Baum'sche* Alizarinrotverfahren, bei welchen das Öl nach dem Färbeprozess auf die Ware gebracht wird. Allerdings wird gerade bei diesen Verfahren Wert darauf gelegt, dass die Färbung bei nicht zu hoher Temperatur, oder dann nur sehr kurz und dass die Trocknung ebenfalls nicht bei zu hoher Temperatur, oder auch dann nur sehr kurz durchgeführt wird, da sonst die symmetrische „Form“ des Komplexes entsteht, welche jede Ölwirkung illusorisch macht. Wir finden hier wiederum die Bestätigung einer schon verhältnismässig alten Beobachtung, welche in der *Schlieper'schen* Theorie des Alizarinrotfärbeprozesses ihren Niederschlag gefunden hat.

Daraus ist zu entnehmen, dass in der Tat der Art der Färbung und wohl auch der darauf folgenden Trocknung, wenn das Öl erst nach der Färbung appliziert wird, für den guten Ausfall der Färbung grosse Bedeutung zukommt. Die beiden Alizarate, Aluminiumalizarat einerseits und Calciumalizarat andererseits sind in einem gemeinsamen labilen Zustande auf der Faser und es braucht zur Vereinigung beider reaktionsfähigen Substanzen nur den Anstoss durch bestimmte Temperatureinwirkung, um sie zum sehr stabilen reaktionsträgen Komplex zu vereinigen. Zweifellos scheint aber das günstigste Medium für diesen Zusammentritt beider zum symmetrisch aufgebauten Komplex die Dispersion der einzelnen Komponenten im schmelzenden Öl zu sein. Damit erhält die alte primitive Erklärung *Schlieper's* die ihr gebührende Bestätigung.

Riehen bei Basel, den 21. Mai 1938.

99. Über Onocerin¹⁾

von J. Zimmermann.

(1. VI. 38.)

Gelegentlich der Auffindung des Erythrodiols in den Coca-Früchten¹⁾ zeigte es sich bei der Literaturdurchsicht, dass es von Interesse wäre, die dort unter „zweiwertige Phytosterine“ genannten

¹⁾ 3. Mitteilung über Triterpen-diole. 2. Mitt. Helv. **19**, 247 (1936), 1. Mitt. R. **51**, 1200 (1932).

Verbindungen einer näheren Untersuchung zu unterziehen. Der Anfang in dieser Richtung ist gemacht worden mit dem Onocerin, weil dieser Verbindung in der Literatur der gleiche Schmelzpunkt zugeschrieben wird, wie er beim Erythrodiol festgestellt wurde.

Das Onocerin ist schon wiederholt untersucht worden und die wesentlichen Ergebnisse dieser Untersuchungen seien hier kurz angeführt.

*Thoms*¹⁾ hat bei der Oxydation des Onocerins mit Chromsäure ein Diketon, bei der Einwirkung von Brom auf Onocerin ein Tetra-bromid erhalten und hat, auf Grund der Ergebnisse der Elementaranalysen und Farbreaktionen, dem Onocerin die Summenformel $C_{28}H_{44}O_2$ erteilt und es als zu den Sterinen gehörend betrachtet.

*Schulze*²⁾ hat auf Grund der Ergebnisse der Dehydrierung mit Selen und auf Grund der Analysen mehrerer Ester des Onocerins festgestellt, dass dieser zweiwertige Alkohol zu den polycyclischen Triterpenen zu zählen ist, und dass ihm die Summenformel $C_{30}H_{48}O_2$ zukommt. Durch katalytische Hydrierung (wobei allerdings das Hydrierungs-Produkt nicht näher untersucht wurde), konnte dieser Autor die Anwesenheit zweier Doppelbindungen im Onocerin bestätigen. Die weitere Feststellung *Schulze's*, dass das über das Diacetat gereinigte oder aus Benzol umkrystallisierte Onocerin bei 202° schmilzt, während das ursprüngliche, aus anderen Lösungsmitteln umkrystallisierte bei 232° schmilzt, dass aber beide das gleiche Diacetat geben, hat mich veranlasst, die im folgenden beschriebenen Umsetzungen des Onocerins sowohl mit dem ursprünglichen wie mit dem über das Diacetat gereinigten Präparat auszuführen. Es sei vorausgeschickt, dass beide jeweils die gleichen Reaktionsprodukte ergaben.

So wurde bei der Oxydation mit Chromsäure sowohl aus dem Rohprodukt wie aus dem über das Diacetat gereinigten Präparat das gleiche Onocerin-diketon erhalten, das schon *Thoms* beschrieben hat. Versuche zu einer weitergehenden Oxydation des Onocerins führten zu den gleichen nicht krystallisierenden sauren Produkten, wie sie bei den Untersuchungen anderer Autoren erhalten wurden.

Bei der katalytischen Hydrierung wurden sowohl aus dem Diacetat wie auch aus dem zweimal aus Eisessig umkrystallisierten Rohprodukt die gleichen Hydrierungsprodukte erhalten, ein schwer lösliches, höher schmelzendes und ein leicht lösliches, niedriger schmelzendes Tetrahydro-onocerin. Beide Tetrahydro-onocerin-diacetate zeigen innerhalb der Fehlergrenzen die gleiche spez. Drehung, was darauf hinweist, dass die Verschiedenheit der Tetrahydroprodukte eher auf eine cis-trans-Anlagerung des Wasserstoffs bei der Hydrie-

¹⁾ *H. Thoms*, B. **29**, 2985 (1896).

²⁾ *H. Schulze*, Z. physiol. Ch. **238**, 35 (1936); daselbst ausführliche Literaturangaben.

rung zurückzuführen ist als auf eine Uneinheitlichkeit des Onocerins. Die beiden Tetrahydro-diole gaben bei der Oxydation mit Chromsäure verschiedene Diketone, welche bei weiterer Oxydation wiederum zu nicht kristallisierenden, sauren Oxydationsprodukten führten.

Bei der Oxydation des Onocerin-diacetats mit Chromsäure wurde, unter bestimmten Bedingungen, ein Diacetyl-diketon erhalten, das mit Tetranitromethan in Chloroform eine Gelbfärbung gab und das Absorptionsspektrum eines α, β -ungesättigten Ketons zeigte. Da die Doppelbindungen im Onocerin nicht konjugiert sind, so kann das Diacetyl-diketon nur durch Oxydation der zu den Doppelbindungen in α -Stellung stehenden CH_2 -Gruppen entstanden sein.

Auf untenstehender Figur befinden sich die Absorptionskurven der Diketone des Onocerins, der beiden Tetrahydro-diketone und des Diacetyl-diketons. Herr Mohler¹⁾ teilt hierüber folgendes mit:

„Aus dem Absorptionsspektrum des Onocerins geht hervor, dass weder die Doppelbindungen noch die Carbonylgruppen unter sich, noch die Doppelbindungen mit den Carbonylgruppen konjugiert sind, dass die Rot-Verschiebung der Carbonylbanden der Tetrahydro-diketone wahrscheinlich auf cis-trans-Isomerie derselben zurückzuführen sein wird, und dass die Absorptionskurve des Diacetyl-diketons das charakteristische Maximum der α, β -ungesättigten Ketone zeigt.“

Sehr aufschlussreich zeigte sich bis jetzt das Verhalten der Triterpen-diole gegenüber Ameisensäure. So konnte aus dem Verhalten des Erythrodiols gegenüber Ameisensäure auf seine strukturelle Verschiedenheit vom Betulin geschlossen werden, womit auch die strukturelle Verschiedenheit von Oleanolsäure und Betulin bewiesen ist.

Kocht man Onocerin oder sein Diacetat kurze Zeit mit 90-proz. Ameisensäure, so erhält man ein Diformiat und im zweiten Falle ein Diacetat, das in jeder Hinsicht vom ursprünglichen Onocerin-diacetat verschieden ist. Die spez. Drehung und der Schmelzpunkt des mit Ameisensäure behandelten Diacetats ist viel höher als beim ursprünglichen. Das durch Verseifen des Diformiats oder des neuen Diacetats erhaltene Diol gibt bei der Oxydation mit Chromsäure ein Diketon, das vom Onocerin-diketon verschieden ist; der Mischschmelzpunkt beider zeigt eine Depression von 25°.

Diese Befunde machen es sehr wahrscheinlich, dass im ursprünglichen Onocerin kein pentacyclisches Triterpen vorliegt, dass es aber beim Kochen mit Ameisensäure zu einem solchen cyclisiert wird.

Ein Beispiel eines tetracyclischen Triterpens, das mit verschiedenen Kondensationsmitteln zu einem pentacyclischen cyclisiert wird, liegt bereits im Basseol vor²⁾. Während hier die Cyclisierung eindeutig ist, weil dabei ein bekanntes pentacyclisches Triterpen

¹⁾ Hrn. Privatdoz. Dr. H. Mohler möchte ich auch an dieser Stelle für seine Bemühungen bestens danken.

²⁾ J. H. Beynon, J. M. Heilbron, F. S. Spring, Soc. 1937, 989.

(β -Amyrin) entsteht, wird die Annahme einer Cyclisierung des Onocerins beim Kochen mit Ameisensäure durch weitere Untersuchung gestützt werden müssen.

Die Untersuchung des Onocerins wird fortgesetzt und die des Faradiols ist in Angriff genommen.

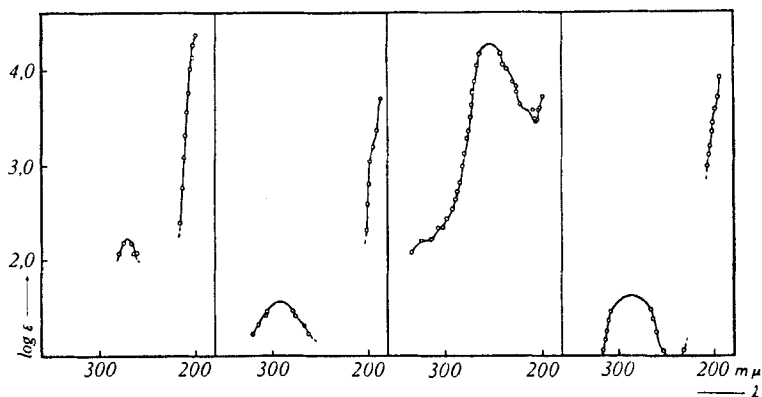


Fig. 1.

Onocerin-diketon in Hexan	Tetrahydro- diketon Smp. 153—54° in Hexan	Diacetyl-diketon in Alkohol	Tetrahydro- diketon Smp. 209—11° in Hexan
------------------------------	--	--------------------------------	--

Experimenteller Teil.

Die Isolierung des Onocerins aus den fein gemahlenden Wurzeln von *Ononis spinosa* geschah genau nach den Angaben von *Schulze*. Das Rohprodukt zeigte einen unscharfen Smp. 205—226°, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol oder Eisessig ein wenig anstieg, aber unscharf blieb.

Das Diacetat wurde erhalten durch Kochen des Rohproduktes mit Essigsäure-anhydrid. Beim Erkalten krystallisierte der Ester in derben Prismen, die zur Trennung von Filter-verstopfenden Begleitstoffen auf eine Nutsche ohne Filter gegossen und mit verdünnter Essigsäure gewaschen wurden. Der Ester wurde noch je einmal aus Eisessig, Benzol und Benzol-Alkohol umkrystallisiert, worauf er den mit den Literaturangaben übereinstimmenden Smp. von 224° zeigte.

3,916 mg Subst. gaben 11,18 mg CO₂ und 3,72 mg H₂O

C₃₄H₅₂O₄ Ber. C 77,80 H 10,00%
Gef. „ 77,87 „ 10,63%

$[\alpha]_D = +29,4$ ($l = 1$, $c = 0,1066$ g auf 3 cm³ Chloroform, $\alpha = 0,54^\circ$)

Durch Verseifen des Diacetats erhielt man das nach den Angaben von *Schulze* bei 202—203° schmelzende Diol.

4,126 mg Subst. gaben 12,34 mg CO₂ und 4,27 mg H₂O

C₃₀H₄₈O₂ Ber. C 81,74 H 10,98%
Gef. „ 81,57 „ 11,59%

Zu 1 g Onocerin, in 120 cm³ Eisessig gelöst, wurde eine Lösung von 0,32 g Chromtrioxyd in etwas Wasser und 10 cm³ Eisessig bei 50° unter Umschütteln zugetropft. Nach halbstündigem Stehen wurde die Essigsäure bis auf 30 cm³ im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit Wasser verdünnt, das abgeschiedene Oxydationsprodukt abfiltriert, mit Wasser gewaschen, in Äther gelöst und mit Natriumcarbonat geschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde das Onocerin-diketon aus Alkohol umkrystallisiert. Smp. 185°.

Durch halbstündiges Kochen des Diketons mit alkoholischer Hydroxylamin-acetatlösung erhielt man das bei 236° schmelzende Dioxim.

1,898; 3,912 mg Subst. gaben 0,108; 0,215 cm³ N₂ (21,713; 20,710 mm)
 $C_{30}H_{46}O_2N_2$ Ber. N 6,02 Gef. N 6,20; 5,99%

Oxydation des Onocerin-diacetats mit Chromsäure.

Zu der etwa 60° warmen Lösung von 3 g Diacetat in 300 cm³ Eisessig wurden 1,5 g Schwefelsäure und eine Lösung von 2,3 g Chromtrioxyd in 10 cm³ Wasser und 50 cm³ Eisessig auf einmal unter Umschütteln zugefügt; man liess dann $\frac{3}{4}$ Stunden unter zeitweiligem Umschütteln stehen, worauf die Lösung vom Schlamm abgegossen und im Vakuum abdestilliert wurde. Die zurückgebliebene harzige Masse wurde in Chloroform-Äther gelöst und wiederholt mit Natriumcarbonatlösung geschüttelt.

Das nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels zurückgebliebene gelbliche Harz wurde in viel heissem Alkohol gelöst, woraus beim Erkalten das Diacetyl-diketon in schönen, langen Nadeln krystallisierte, die nach zweimaligem Umkrystallisieren bei 302—303° schmolzen. Die Ausbeute betrug 200 mg.

Bei langsamem Zufügen des Oxydationsmittels zur Diacetatlösung wurde neben nichtkrystallisierbaren sauren Oxydationsprodukten, unverändertes Diacetat erhalten.

3,64 mg Subst. gaben 9,86 mg CO₂ und 2,80 mg H₂O
 $C_{34}H_{46}O_6$ Ber. C 73,87 H 8,74%
 Gef. „ 73,76 „ 8,59%

Beim Kochen der alkoholischen Lösung des Diacetyl-diketons mit Hydroxylamin-acetat fiel das Dioxim in schönen Blättchen aus und, da es in den üblichen Lösungsmitteln ausserordentlich schwer löslich war, wurde es zur Analyse einfach mit Wasser, heissem Alkohol und Benzol gewaschen; Smp. 330°.

2,921 mg Subst. gaben 0,126 cm³ N₂ (22°, 728 mm)
 $C_{34}H_{46}O_6N_2$ Ber. N 4,80 Gef. N 4,78%

Die Tetrahydroderivate des Onocerins.

5 g Diacetat mit 250 cm³ Eisessig und etwas Platinkatalysator wurden in der Wärme bis zum Stillstand der Wasserstoffaufnahme

hydriert. Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde die Lösung im Vakuum bis zum Beginn der Krystallisation eingedampft. Nach mehrstündigem Stehen wurden die Krystalle abgesaugt, gewaschen und mehrmals aus Benzol-Alkohol umkrystallisiert. Sie schmolzen bei 218° und gaben keine Färbung mit Tetranitromethan.

$$[\alpha]_D = +57,1 \quad (l = 1, c = 0,106 \text{ g auf } 3 \text{ cm}^3 \text{ Chloroform, } \alpha = 2,02)$$

Das aus diesem Diacetat durch Verseifen erhaltene freie Diol war in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich und wurde aus viel kochendem Benzol in matten Nadeln vom Smp. 255° erhalten.

Das Diol wurde in üblicher Weise zum Diketon oxydiert. Die erhaltenen Nadeln schmolzen bei 209—211°. Das Dioxim dieses Diketons zeigte einen Smp. von 253—254°.

$$2,856 \text{ mg Subst. gaben } 0,147 \text{ cm}^3 \text{ N}_2 \text{ (21}^\circ, 727 \text{ mm)}$$

$$\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_2\text{N}_2 \quad \text{Ber. N } 5,95 \quad \text{Gef. N } 5,72\%$$

Die essigsauren Mutterlaugen des schwerer löslichen Tetrahydrodiacetats wurden mit Wasser verdünnt, das abgeschiedene Diacetat abgenutscht, mit Wasser gewaschen und zur Trennung vom Schwerlöslichen verseift, das Verseifungsprodukt in Methanol gelöst und vom Unlöslichen abfiltriert. Nach wiederholten Umkrystallisieren des freien Diols aus verdünntem Methanol und aus Aceton zeigten die harten, glänzenden Nadeln einen Smp. von 187°. Das daraus durch Acetylierung erhaltene Diacetat schmolz bei 170°.

$$[\alpha]_D = +55,2^\circ \quad (l = 1, c = 0,1038 \text{ g auf } 3 \text{ cm}^3 \text{ Chloroform, } \alpha = 1,9^\circ)$$

Das freie Diol gab bei der Oxydation mit Chromsäure ein Diketon (Smp. 154°), das daraus bereitete Dioxim schmolz bei 248°.

$$3,121 \text{ mg Subst. gaben } 0,169 \text{ cm}^3 \text{ N}_2 \text{ (23}^\circ, 725 \text{ mm)}$$

$$\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_2\text{N}_2 \quad \text{Ber. N } 5,95 \quad \text{Gef. N } 5,96\%$$

Das Reaktionsprodukt aus Onocerin und Ameisensäure.

5 g Roh-Onocerin wurden mit 150—200 cm³ 90-proz. Ameisensäure 20—25 Minuten am Rückflusskühler gekocht, wobei die Nadeln des Onocerins sich in perlmutter-glänzende Blättchen verwandelten und die Flüssigkeit eine schwach violette Färbung zeigte. Nach dem Erkalten fügte man so lange Wasser zu, bis die Violett-Färbung eben verschwand, worauf die Blättchen abgenutscht, mit Wasser und Natriumcarbonatlösung gewaschen und getrocknet wurden. Das trockene Produkt löste man in wenig heissen Benzol (hierbei hinterblieb ein sehr kleiner unlöslicher Rest, der aus viel Benzol in schönen glänzenden Säulen krystallisierte und bei über 300° schmolz). Die benzolische Lösung wurde in der Hitze so lange mit Alkohol versetzt, als die sich hierbei abscheidenden Krystalle sich noch eben lösten. Beim Erkalten krystallisierte das Diformiat in perlmutter-glänzenden Blättchen aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren

zwischen 217 und 221°, in der evakuierten Kapillare ziemlich scharf bei 226° schmolzen.

3,900 mg Subst. gaben 11,04 mg CO₂ und 3,40 mg H₂O

C₃₂H₄₆O₄ Ber. C 77,37 H 9,96%

Gef. „ 77,20 „ 9,76%

$[\alpha]_D = +104$ ($l = 1$, $c = 1,25$ in Chloroform, $\alpha = 1,30^\circ$)

Das durch Verseifen des Diformiats erhaltene Diol schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol unscharf bei 225°, in der evakuierten Kapillare ziemlich scharf bei 230°.

Aus dem Diol erhielt man durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid das in flachen, glänzenden Nadeln krystallisierende Diacetat. Smp. 260° in der evakuierten Kapillare.

$[\alpha]_D = +106$, ($l = 1$, $c = 1$ in Chloroform, $\alpha = 1,06^\circ$)

Das gleiche Diacetat konnte erhalten werden durch Kochen des Onocerin-diacetats mit Ameisensäure, nur musste hierbei das Diacetat in fein gemahlenem Zustand zur Reaktion gebracht werden, da sonst ein schwer trennbares Gemisch von umgesetzten und ursprünglichen Ester resultierte.

Aus dem Diol erhielt man durch Oxydation mit Chromsäure ein Diketon vom Smp. 170°, das mit dem Onocerin-diketon (Smp. 185°) gemischt, bei 145° schmolz.

Aus dem Diketon (Smp. 170°) erhielt man durch Kochen mit alkoholischer Hydroxylamin-acetatlösung ein Dioxim vom Smp. 244°.

3,894; 3,442 mg Subst. gaben 0,216; 0,185 cm³ N₂ (21°, 728 mm; 20°, 731 mm)

C₃₀H₄₆O₂N₂ Ber. N 6,02 Gef. N 6,17, 6,02%

Einen Teil der Mikroanalysen verdanke ich Hrn. Privatdoz. Dr. M. Furter.

Zürich, Chem. Institut der Universität.

100. Recherches sur l'action chimique des décharges électriques. XVI.

**Production de l'acide cyanhydrique par l'arc électrique,
à différentes fréquences, jaillissant dans des mélanges
vapeurs d'hydrocarbure-azote-hydrogène**

par E. Briner, J. Desbaillets et M. Wertheim.

(2. VI. 38.)

Un article précédent¹⁾ a porté sur l'étude de la fixation de l'azote sous forme d'acide cyanhydrique au moyen de l'arc jaillissant à différentes fréquences dans les mélanges méthane-azote-hydrogène.

¹⁾ E. Briner, J. Desbaillets et H. Paillard, Helv. 21, 115 (1938).