

Über das Ononin

(I. Mittheilung)

von

Franz v. Hemmelmayr.

Aus dem Laboratorium der Landes-Oberrealschule in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. December 1901.)

Vor einiger Zeit¹ habe ich in einer vorläufigen Mittheilung über das Ononin einige Eigenschaften dieses Pflanzenstoffes mitgetheilt.

Wie schon seinerzeit Hlasiwetz,² erhielt auch ich bei der Behandlung des Ononins mit Alkalien unter Abspaltung von Ameisensäure einen neuen Stoff, das Onospin, der durch verdünnte Säuren in Zucker und Ononetin gespalten wird. Die von Hlasiwetz dem Onospin zugeschriebenen Eigenschaften konnte ich bis auf den Schmelzpunkt, den ich 10° höher fand, bestätigen. Auch die Elementaranalyse gab bis auf etwas geringere Werte im Wasserstoff eine gute Übereinstimmung mit Hlasiwetz' Zahlen.

Größere Abweichungen zeigten sich beim Ononetin; hier konnte ich zeigen, dass dieser Stoff höchst wahrscheinlich aus zwei Isomeren besteht, einem niedrig und einem höher schmelzenden, die möglicherweise auch ineinander überführbar sind. Bestimmtes hierüber, sowie auch die vollständige Trennung der beiden Isomeren konnte noch nicht angegeben werden. Hlasiwetz, der offenbar das niedrig schmelzende

¹ Ber. der Deutschen chem. Gesellschaft, XXXIII, 3538 (1901).

² Journal für prakt. Chemie, 65, 419.

Isomere in Händen hatte, erhielt bei der Analyse dieselben Zahlen wie ich bei meinen Präparaten.

Schließlich zeigte ich noch, dass die Analysenresultate sowohl beim Onospin, als auch beim Ononetin nur sehr schlecht für die von Hlasiwetz aufgestellten Formeln passen, und dass die besprochenen Spaltungen durch andere Formeln besser zu veranschaulichen sind.

Die beschriebenen Versuche wurden zum größten Theile mit einem Präparate angestellt, das von der Firma E. Merck in Darmstadt herrührte; eine geringe Menge war mir ferner in liebenswürdiger Weise von Prof. G. Goldschmiedt aus der Sammlung des chemischen Laboratoriums der deutschen Universität in Prag zur Verfügung gestellt worden. Die beiden Präparate erwiesen sich als gleichwertig.

Um nun meine auf die Constitutionsermittlung des Ononins hinzielenden Versuche fortzusetzen, bestellte ich bei der Firma E. Merck eine neue Menge Ononin. Dieses Präparat zeigte nun zu meiner Überraschung ganz andere Eigenschaften als das vorher gelieferte. Eine von der Firma Schuchardt in Görlitz stammende Probe wies dieselben Eigenschaften auf wie das Merck'sche neue Präparat. Ich wandte mich nun an die genannten Firmen um Aufklärung und erhielt die Antwort, dass die genannten Substanzen nach demselben (ursprünglich von E. Trommsdorf angegebenen) Verfahren aus Ononiswurzel dargestellt worden waren, wie die früher gelieferten Producte. Ich will dies mir von der Firma E. Merck brieflich bekannt gegebene Verfahren kurz mittheilen, wobei ich vorausschicke, dass auch ein Theil von Hlasiwetz' Versuchen an nach dieser Methode erzeugtem Material angestellt wurde.

»Zur Darstellung des Ononins wird der in Wasser unlösliche Theil des Weingeistextractes in Weingeistlösung längere Zeit mit Bleiglätte bei 40° digeriert und das nach dem Abdestillieren des Weingeistes abgeschiedene Rohononin durch Umkrystallisieren, beziehungsweise fractionierte Krystallisation aus Weingeist gereinigt.«

Bei dieser fractionierten Krystallisation wurde das Rohononin in drei Fractionen zerlegt, von denen die mittlere das

mir als Ononin zugesendete Präparat bildete; wie ich später zeigen werde, enthielt sie thatsächlich auch eine geringe Menge wahres Ononin, allerdings vermengt mit einem zweiten Stoffe, von dem es nur ungemein schwer getrennt werden kann.

Da ein Versuch, aus der Wurzel nach dem von Hlasiwetz angegebenen Verfahren durch Extraction mit Wasser ein krystallisiertes Product zu gewinnen, sich als erfolglos¹ erwies, so unternahm ich die Untersuchung des neuen Präparates in der Hoffnung, dabei auch einen Zusammenhang mit dem eigentlichen Ononin zu finden.

Von der Firma E. Merck sowohl, als auch von Th. Schuchardt wurden mir hiezu die bei der Darstellung gewonnenen Nebenproducte in liebenswürdiger Weise kostenfrei überlassen, wofür ich den genannten Firmen auch an dieser Stelle meinen besten Dank sage.

Im nachstehenden will ich nun die Resultate meiner Untersuchung kurz mittheilen.

Theoretischer Theil.

Die Untersuchung der vorhin genannten drei Fractionen der aus der Ononiswurzel gewonnenen Substanzen ergab zunächst, dass keine derselben einheitlich war, sondern jede aus mindestens zwei verschiedenen Stoffen bestand. Ich will die drei Fractionen der Reihe nach mit *A*, *B* und *C* bezeichnen, wobei ich erwähne, dass *A* die am schwersten löslichen Producte enthält.

In *A* ließen sich zwei Substanzen nachweisen, von denen eine, die leichter lösliche, eigentliches Ononin war, während die zweite, bedeutend schwerer lösliche, eine neue Substanz darstellt, der ich den Namen Onon beigelegt habe.

¹ Einen Grund hiefür kann ich derzeit noch nicht mit Bestimmtheit angeben, doch glaube ich, dass die Dauer des Kochens von wesentlicher Bedeutung ist. Vielleicht besitzt die Wurzel auch nicht immer die gleiche Zusammensetzung.

In *B* waren der Hauptsache nach ebenfalls zwei Stoffe enthalten, von denen einer ebenfalls eigentliches Ononin, der andere (leichter lösliche) eine von mir Pseudoononin genannte Verbindung war; außer diesen beiden Verbindungen konnte noch eine geringe Menge einer in Löslichkeit und Schmelzpunkt von den beiden genannten ziemlich verschiedenen Substanz, die aus der Fraction *C* stammte, nachgewiesen werden.

Die complicierteste Zusammensetzung hatte die Fraction *C*, denn hierin konnte ich nicht weniger als vier verschiedene Substanzen auffinden.

Von den genannten Verbindungen wurden das Onon, das Ononin und das Pseudoononin eingehender untersucht.

Aus allen drei genannten Substanzen ließ sich durch verdünnte Säuren Zucker abspalten, sie gehören demnach sämtlich zur Gruppe der Glucoside; das neben Zucker auftretende Spaltungsproduct konnte bisher aber nur beim Ononin krystallisiert erhalten werden.

Beim Onon wurde außerdem noch die Elementarzusammensetzung ermittelt, sowie die Einwirkung von Barytwasser untersucht, wobei festgestellt wurde, dass dieses Reagens bei mehrstündigem Kochen nicht darauf einwirkt.

Die Untersuchung des Ononins zielte zunächst darauf hin, die Function der Sauerstoffatome aufzuklären, und glaube ich, dass es mir gelungen ist, diese Aufgabe zu lösen. Ich konnte zunächst die schon von Hlasiwetz beobachtete Spaltung des Ononins in Ameisensäure und Onospin durch Alkalien bestätigen, ebenso auch den Zerfall des Ononins in Formononetin und Zucker durch die Einwirkung von verdünnten Säuren, und schließlich zeigen, dass die Zersetzung des Ononins durch Alkalien bei länger dauernder Wirkung desselben bis zur Bildung von Zucker und Ononetin weiter schreitet.

Das Formononetin, das infolge seiner Löslichkeitsverhältnisse am leichtesten rein zu erhalten ist, diente mir dann als Ausgangspunkt für die weitere Untersuchung. Ich stellte zunächst fest, dass das Moleculargewicht dieser Substanz viel kleiner ist, als die bisher geltende Formel verlangt. Die von

mir auf Grund der Moleculargewichtsbestimmung des Acetylproductes aufgestellte Formel konnte in Einklang mit den bisher bekannten Umsetzungen des Ononins, sowie den dabei auftretenden Producten gebracht werden.

Durch die Darstellung eines Monoacetylproductes konnte eine Hydroxylgruppe, durch die Zeisel'sche Methoxylbestimmungsmethode eine Methoxylgruppe im Formononetinmolecül nachgewiesen werden, womit die Function sämmtlicher Sauerstoffatome, die in der von mir aufgestellten Formel vorkommen, aufgeklärt erscheint.

Das Pseudoononin stellte der Untersuchung anfangs große Schwierigkeiten entgegen. Es wollte nicht gelingen, eine Substanz von constantem Schmelzpunkte und constanter Zusammensetzung zu erhalten; auch die Löslichkeit schien sich fortwährend zu ändern. Erst durch mehrstündiges Kochen mit Wasser wurde eine einheitliche Substanz gewonnen, die mit derjenigen identisch war, die auch durch Kochen von Pseudoononin mit Barytwasser erhalten wird. Es scheint nämlich das ursprünglich in der Wurzel enthaltene schwer lösliche Pseudoononin beim Kochen mit Wasser ein Molecül Wasser aufzunehmen und in eine leichter lösliche, von mir Pseudoonospin genannte Verbindung überzugehen.

Das Pseudoonospin wurde in zwei isomeren Formen erhalten, von denen die höher schmelzende, schwer lösliche, durch Erhitzen mit Wasser in die niedriger schmelzende und leichter lösliche überführbar ist; das höher schmelzende Isomere enthält Krystallwasser, das niedrig schmelzende allem Anscheine nach nicht. Selbstverständlich wurden Analyse und Schmelzpunktsbestimmung nur mit wasserfreien Präparater durchgeführt.

Zur Controle der Formel des Pseudoonospins wurde noch eine Moleculargewichtsbestimmung und die Darstellung eines Essigsäure- und eines Buttersäureesters herangezogen.

Schließlich wurde noch die Einwirkung verdünnter Säuren auf das Pseudoonospin studiert. Hiebei wurde Zucker und eine amorphe, harzartige Substanz erhalten.

Experimenteller Theil.

A. In Alkohol am schwersten lösliche Fraction.

Die in Alkohol am schwersten lösliche Fraction bildete circa ein Viertel des gesammten von E. Merck aus der Ononiswurzel gewonnenen Präparates. Sie stellte ein krystallinisches weißes Pulver dar, das sich durch Behandeln mit heißem Wasser in zwei Stoffe zerlegen ließ, von denen der eine von kochendem Wasser in ziemlich reichlicher Menge aufgenommen wird, während der zweite darin nur äußerst schwierig in Lösung gebracht werden kann. Von diesen beiden Stoffen erwies sich der leichter lösliche als das eigentliche Ononin, während der zweite eine neue Substanz vorstellt, der ich den Namen Onon beilegen will. Ich will vorerst einige Eigenschaften des Onons mittheilen und erst dann meine neuen Versuche über das eigentliche Ononin bekannt geben.

1. Onon.

Das Onon ist das am schwersten lösliche Product, das bei der Ononindarstellung¹ erhalten wurde. Es ist selbst in siedendem Wasser so schwer löslich, dass gegen 5 l davon benöthigt werden, um 1 g in Lösung zu bringen. Dieser Umstand befördert naturgemäß sehr seine Trennbarkeit von den begleitenden Stoffen.

Zum Zwecke der Reinigung wurde das durch Auskochen mit Wasser von Ononin befreite Onon vorerst mehreremale aus heißem Wasser krystallisiert, hierauf aus seiner Lösung in heißem Pyridin, worin es leicht löslich ist, mit Wasser gefällt und schließlich nochmals aus heißem Wasser umkrystallisiert.

Das reine Onon besteht aus mikroskopisch kleinen, feinen Nadeln, die in Wasser, Alkohol und Benzol selbst in der Hitze sich nur wenig lösen. Reichlich löst es sich in heißem Eisessig, sowie besonders in Pyridin. Es schmilzt nach vorhergegangener schwacher Bräunung bei 270° unter Zersetzung.

¹ Onocerin war in meinem Präparate nicht enthalten.

Die Analyse, zu der verschiedene Fractionen benützt wurden, lieferte folgende Zahlen.

- I. 0·2123 *g* bei 105° getrockneter Substanz gaben 0·1110 *g* H₂O und 0·47215 *g* CO₂.
 II. 0·2101 *g* bei 105° getrockneter Substanz gaben 0·1078 *g* H₂O und 0·4711 *g* CO₂.
 III. 0·2111 *g* bei 105° getrockneter Substanz gaben 0·1082 *g* H₂O und 0·4719 *g* CO₂.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Im Mittel	Berechnet für C ₂₉ H ₃₂ O ₁₂
	I	II	III		
C	60·65	61·15	60·97	60·92	60·83
H	5·81	5·70	5·69	5·73	5·59

Ohne mich natürlich definitiv für die Formel C₂₉H₃₂O₁₂ zu entscheiden, was auch auf Grund der Elementaranalyse allein unmöglich ist, will ich doch auf die Übereinstimmung zwischen den gefundenen Zahlen und den der genannten Formel entsprechenden hinweisen.

Mit concentrirter Schwefelsäure und etwas Braunstein auf dem Uhrglase verrieben, liefert das Onon eine hellroth gefärbte Flüssigkeit.

Barytwasser wirkt selbst bei mehrstündigem Kochen auf das Onon nicht in bemerkenswerter Weise ein; die Flüssigkeit färbt sich zwar etwas gelb und scheidet nach dem Filtrieren und darauffolgenden Ansäuern mit Salzsäure eine sehr geringe Menge brauner Flocken aus; die Hauptmenge des Onons bleibt aber ungelöst und zeigt nach der Barytwasserbehandlung den gleichen Schmelzpunkt wie vor derselben.

Verhalten des Onons gegen verdünnte Säuren.

0·7 *g* Onon wurden mit 50 *cm*³ Normalschwefelsäure durch mehrere Stunden gekocht. Es löst sich hierbei nicht auf, lässt aber nach längerer Zeit eine Veränderung erkennen, indem sich am Boden eine etwas zusammengebackene Masse ansammelt, während die darüberstehende, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit klar wird. Es wurde nun heiß filtriert und Filtrat und Rückstand getrennt untersucht.

Das Filtrat, das beim Erkalten eine geringe Menge öliger Tröpfchen ausscheidet, reducirt stark Fehling'sche Lösung. Nach dem Entfernen der Schwefelsäure durch Baryumcarbonat konnte durch Erwärmen mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat ein in gelben Nadeln krystallisierendes Osazon vom Schmelzpunkte des Phenylglucosazons erhalten werden. Es war demnach durch die Behandlung mit Schwefelsäure Zucker abgespalten worden, somit gehört das Onon in die Reihe der Glucoside.

Der beim Abfiltrieren der Zuckerlösung gebliebene Rückstand wurde mit Alkohol gekocht, wobei eine geringe Menge unzersetzten Onons (Schmelzpunkt 270°) zurückblieb. Die hievon abfiltrierte Flüssigkeit liefert nach dem Verdunsten des Alkohols einen amorphen Körper. Dieser ist in Alkohol leicht löslich und scheidet sich auf Zusatz von Wasser daraus in Form einer Emulsion aus; auf Zusatz von etwas Essigsäure ballt sich die ausgeschiedene Substanz zu Flocken zusammen.

Das getrocknete Product ist amorph, besitzt eine schwach röthliche Farbe und einen sehr unscharfen Schmelzpunkt; bei 210° tritt Sintern ein, worauf bei 250° die Substanz unter Zersetzung schmilzt.

Von einer Analyse wurde vorläufig Abstand genommen, da die Substanz amorph und voraussichtlich nicht ganz rein war.

2. Ononin.

Aus der Gesamtfraction *A* wurde, wie erwähnt, das Ononin durch Auskochen mit nicht allzugroßen Mengen Wasser extrahiert, da hiebei der weitaus überwiegende Theil des Onons im Rückstande bleibt.

Dieses rohe Ononin wurde hierauf noch mehrmals aus heißem Wasser fractionirt umkrystallisiert; es scheidet sich dann aus den heißen, wässrigen Lösungen in Form farbloser, nadelförmiger Krystalle aus, die bei 204° zu sintern beginnen und bei 210° ¹ geschmolzen sind.

¹ Hlasiwetz fand den Schmelzpunkt 230° , erhitzte aber nicht in der Capillare, sondern in einem Schälchen, das in einem Ölbade schwamm, in das das Thermometer tauchte.

Werden sie mit Braunstein und concentrirter Schwefelsäure verrieben, so erhält man eine kirschrothe, fast violette Flüssigkeit.

Die Analyse zweier verschiedener Fractionen lieferte folgende Zahlen.

- I. 0·1890 *g* bei 105° getrockneter Substanz lieferten 0·0908 *g* H₂O und 0·4167 *g* CO₂.
 II. 0·2019 *g* bei 105° getrockneter Substanz gaben 0·0967 *g* H₂O und 0·4434 *g* CO₂.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	C ₃₀ H ₃₂ O ₁₃	C ₂₅ H ₂₆ O ₁₁
C	60·13	59·89	60·00	59·76
H	5·33	5·32	5·16	5·18

Ich werde später zeigen, dass die zweite Formel den Umsetzungen des Ononins, besonders auch der Moleculargewichtsbestimmung seiner Spaltungsproducte besser Rechnung trägt als die erste.¹

Einwirkung von Barytwasser auf das Ononin.²

Um festzustellen, ob das bei 210° schmelzende Product aus der Fraction *A* thatsächlich Ononin sei, musste vor allem die Einwirkung von Barytwasser studirt werden, um zu sehen, ob hiebei die von Hlasiwetz aus dem Ononin erhaltenen Stoffe entstehen. Zu diesem Zwecke wurde 1 *g* Substanz mit 200 *cm*³ Barytwasser etwas über eine Stunde gekocht; es entstand eine gelbe, nach Anis riechende Lösung, aus der beim Erkalten nichts Wesentliches ausfiel. Nachdem durch Einleiten von Kohlendioxyd der ganze Baryt ausgefällt worden war, wurde filtrirt und das Filtrat eingedampft; es hinterblieb eine

¹ Die etwas höheren Kohlenstoffzahlen finden wohl darin ihre Erklärung, dass etwas Onon beigemengt war, das vollständig nur sehr schwer entfernt werden kann.

² Ein Theil der nachstehend beschriebenen Versuche wurde auch mit Ononin anderer Provenienz angestellt; vergl. S. 151 und 164; stets wurde vorher die Identität genau festgestellt.

geringe Menge eines gelben Rückstandes, der reducierende Eigenschaften zeigte.

Der Barytniederschlag wurde mit Wasser ausgekocht und hierauf heiß filtriert; beim Erkalten trat nur schwache Trübung, aber keine Ausscheidung ein. Es wurde nun mit Salzsäure angesäuert, wodurch nadelförmige, schwach röthlich gefärbte Krystalle ausfielen, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurden. Die Substanz wurde schließlich in schwach röthlich gefärbten Blättchen erhalten, die sich zum Unterschiede von Onospin selbst in heißem Wasser nur sehr schwer lösten; in Alkohol waren sie ziemlich leicht löslich. Der Schmelzpunkt lag bei 145 bis 150°. Schon das Aussehen, sowie das Verhalten beim Schmelzen, die Löslichkeitsverhältnisse erinnerten sofort an das Ononetin — das Spaltungsproduct des Onospins durch Säuren —, die weitere Untersuchung bestätigte die Identität vollständig.

So gibt Eisenchlorid in verdünnter alkoholischer Lösung eine rothe Färbung, Braunstein und Schwefelsäure liefern eine dunkelrothe Färbung, Kalilauge löst die Substanz leicht auf.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0·1207 g bei 105° getrockneter Substanz gaben 0·0598 g H₂O und 0·3046 g CO₂.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Gefunden im Ononetin
C	68·83	69·26
H	5·50	5·31

Es war also bei der Spaltung der bei 210° schmelzenden Substanz durch Barytwasser Ononetin entstanden.

Da Hlasiwetz die Bildung von Ononetin bei der Einwirkung von Barytwasser nicht erwähnt, so vermuthete ich ursprünglich, dass meine Substanz von seinem Ononin verschieden sei. Erst der von mir schon in meiner vorläufigen Mittheilung erwähnte Umstand, dass die Ausbeute an Onospin wesentlich von der Dauer des Kochens mit Barytwasser abhängt, bestimmte mich, noch einen zweiten Versuch mit kürzerer Erhitzungsdauer zu machen. Es wurde deshalb 1 g Ononin bloß eine Viertelstunde mit 100 *cm*³ nicht ganz

concentriertem Barytwasser gekocht, hierauf die Flüssigkeit rasch abgekühlt und mit Salzsäure¹ angesäuert; der ausgeschiedene Niederschlag wird nach einigem Stehen krystallinisch und zeigt nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser den Schmelzpunkt und die Eigenschaften des Onospins.

Damit ist die Identität meines Ononins mit dem Hlasiwetz'schen Präparat wohl zur Genüge klargelegt und gleichzeitig auch aufgeklärt, weshalb die Ausbeute an Onospin bei längerem Kochen so bedeutend abnimmt. Die Ononetinbildung beim Erhitzen mit Barytwasser wurde von Hlasiwetz wohl hauptsächlich deshalb übersehen, weil er kein reines Ononin zur Spaltung benützte und Verunreinigungen des Glucosides zur Bildung von schmierigen Substanzen Veranlassung geben, die die Reingewinnung des Ononetins fast unmöglich machen.

Zersetzung des Ononins durch verdünnte Säuren.

Hlasiwetz erhielt bei der Einwirkung von verdünnten² Säuren auf Ononin neben Zucker einen Stoff, dem er den Namen Formononetin beilegte. Er theilt von diesem Stoffe außer einigen Löslichkeitsverhältnissen nur die Elementaranalyse, sowie die Spaltbarkeit desselben in Ameisensäure und Ononetin mit.

Nachdem das Ononetin von mir als eine Substanz von sehr wechselndem Schmelzpunkt erhalten wurde, was bei der genauen Übereinstimmung der bei den verschiedenen Temperaturen schmelzenden Stoffe in der chemischen Zusammensetzung durch die Annahme zweier Isomerer gedeutet wurde, suchte ich durch die Untersuchung des Ameisensäureesters, i. e. des Formononetins, die Ursache dieser Erscheinung näher zu ergründen.

Die Darstellung des Formononetins geschah etwas abweichend von Hlasiwetz' Methode in folgender Weise:

2 g Ononin wurden in Wasser heiß gelöst und hierauf so viel zehnpcentige Schwefelsäure zugefügt, dass Normal-

¹ Dieses einfachere Verfahren ist der umständlicheren Zersetzung durch Kohlensäure vorzuziehen.

² Hlasiwetz scheint bedeutend höhere Concentrationen verwendet zu haben als ich.

schwefelsäure entstand. Die klare Lösung wurde nun bei einer Temperatur von etwas unter 100° erhalten. Die Flüssigkeit färbte sich bald gelb, worauf nach einiger Zeit Trübung und schließlich Ausscheidung eines schwach röthlich gefärbten, krystallinischen Pulvers eintrat. Nachdem die Ausscheidung nicht mehr zunahm (was nach einigen Stunden der Fall ist) und die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit wieder klar geworden war, wurde heiß filtriert.

Das Filtrat reducierte stark Fehling'sche Lösung und hinterließ, nach Entfernung der Schwefelsäure durch Baryumcarbonat und darauffolgendes Eindampfen, eine geringe Menge eines Sirupes, aus dem ein in gelben Nadeln krystallisierendes Osazon vom Schmelzpunkte des Phenylglucosazons erhalten werden konnte.

Das neben Zucker entstandene, in Wasser unlösliche Spaltungsproduct wurde vorerst mehreremale aus heißem absolutem und schließlich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Man erhält auf diese Weise die Substanz in mikroskopisch kleinen, länglichen farblosen Prismen, die am Lichte häufig eine schwach röthliche Farbe annehmen. Die Gestalt der Krystalle ist ungemein charakteristisch, da sie meistens eigenthümliche sichelförmige Krümmungen zeigen. Bei sehr langsamer Ausscheidung bilden sie kugelige Aggregate, deren Elemente ebenfalls sphärische Krümmungen aufweisen. Bei vorsichtigem Erhitzen lässt sich die Substanz sublimieren und bildet dann glänzende weiße Blättchen.

Der Schmelzpunkt liegt bei 265° .

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

- I. 0.1871 g bei 105° getrockneter Substanz gaben $0.0742\text{ g H}_2\text{O}$ und 0.4842 g CO_2 .
 II. 0.1996 g bei 105° getrockneter Substanz gaben $0.0784\text{ g H}_2\text{O}$ und 0.5175 g CO_2 .

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_5$	Hlasiwetz fand im Formononetin
	I	II		
C	70.58	70.69	70.80	70.88
H	4.40	4.36	4.31	4.87

Schon diese Übereinstimmung in den Analysenresultaten machte es nahezu gewiss, dass mein Spaltungsproduct mit Hlasiwetz' Formononetin identisch war. Die genauere Untersuchung bestätigte dies noch weiter, denn auch meine Substanz konnte durch Erhitzen mit Barytwasser in Ameisensäure und Ononetin gespalten werden. Das auf diese Weise erhaltene Ononetin zeigte das gleiche Verhalten beim Schmelzen wie das aus Ononin und Onospin erhaltene, bestand also ebenfalls aus den beiden Isomeren.

Ich will zum Schlusse nicht unerwähnt lassen, dass man zur Darstellung des Formononetins aus Ononin zweckmäßig auch alkoholische Schwefelsäurelösung benützen kann, wobei man das Product sofort in blendend weißen Krystallen erhält. Vollkommener erfolgt die Spaltung jedoch durch wässrige Schwefelsäure.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf das Formononetin.

0·3227 g Formononetin wurden im Zeisel'schen Methoxylbestimmungsapparate mit Jodwasserstoffsäure erhitzt; hiebei wurden 0·2030 g Jodsilber erhalten.

Dies gibt in 100 Theilen:

	Berechnet für ein
	$\text{O} \cdot \text{CH}_3$ in $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_5$
$\text{O} \cdot \text{CH}_3$	9·63
.	8·31

Es erscheint auffallend, dass die gefundene Menge so viel hinter der berechneten zurückbleibt, und man wäre geneigt, eine andere Formel dem Formononetin zugrunde zu legen. Da aber alle Umsetzungen, wie ich später zeigen werde, bisher am besten durch die angenommene Formel gedeutet werden können, will ich sie doch beibehalten, umso mehr als sich die Abweichung auch begründen lässt. Die Einwirkung des Jodwasserstoffs führt nämlich beim Formononetin, trotz des Zusatzes von Essigsäureanhydrid theilweise Verharzung herbei, so dass die Einwirkung der Säure gehindert¹ wird. In der That konnte auch

¹ Ich konnte diese Erscheinung bei anderen Stoffen aus der Ononiswurzel in noch viel höherem Grade beobachten. Einmal verharzte die Substanz

aus dem Rückstande nach der Bestimmung noch etwas unzersetzte Substanz abgeschieden werden. Immerhin geht aus der Bestimmung hervor, dass das Formononetin eine Methoxylgruppe enthält.

Der Inhalt des Methoxylbestimmungskölbchens wurde mit wässriger schwefeliger Säure verdünnt und hierauf filtriert. Der gelbe spröde Rückstand wurde in siedendem Alkohol gelöst, mit Wasser gefällt und mit schwefeliger Säure gründlich gewaschen. Nun wurde abermals in wenig Alkohol gelöst, wobei ein geringer, schwer löslicher Rückstand blieb (Formononetin), von dem abfiltriert wurde. Das Filtrat lieferte, nach Zusatz von Wasser und Eindampfen auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Trübung, beim Erkalten ein gelbliches amorphes Pulver. Dasselbe ist in Wasser nahezu unlöslich, in warmem Alkohol aber ziemlich leicht löslich. Beim Erhitzen beginnt es bei 250° unter Dunkelfärbung zu sintern, schmilzt aber erst gegen 300°. Wie gelegentlich der Elementaranalyse bemerkt wurde, tritt bei stärkerem Erhitzen ein krystallisiertes Sublimat auf, von dem es aber bisher unentschieden ist, ob es unveränderte Substanz ist.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0·1508 g Substanz (bei 105° getrocknet) gaben 0·0551 g H₂O und 0·3892 g CO₂.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₈ H ₁₂ O ₅
C	70·39	70·13
H	4·06	3·89

Diese Analyse ist ein weiterer Beweis für das Vorhandensein einer Methoxylgruppe in Formononetin.

Das entmethoxylierte Formononetin gibt mit Braunstein und Schwefelsäure eine rothbraune, mit Ferrichlorid eine vorübergehend blaugüne Färbung.

Acetylformononetin.

0·5 g Formononetin wurden mit überschüssigem Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas wasserfreiem Natrium-

derart, dass sie als einziger Klumpen herumschwamm; die Methoxylbestimmung war naturgemäß vollkommen unbrauchbar.

acetat drei Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde das Reactionsproduct mit Wasser übergossen, worauf man in der Flüssigkeit nach einiger Zeit einen krystallinischen Niederschlag bemerkt. Derselbe wurde abfiltriert und vorerst mehrmals aus heißem Alkohol, zum Schlusse aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Man erhält das Acetylproduct so in Form blendend weißer, mikroskopisch kleiner Blättchen, die manchmal zu eigenthümlich verästelten, sternförmigen Aggregaten vereinigt sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 164 bis 165°.

0·2067 g Substanz gaben 0·0835 g H₂O und 0·5220 g CO₂.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₂₁ H ₁₆ O ₆
C	68·87	69·23
H	4·49	4·39

Es ist demnach eine Acetylgruppe in das Molecül des Formononetins eingetreten, letzteres enthält also bloß eine Hydroxylgruppe. Das Acetylformononetin ist in kaltem Alkohol schwer, in heißem leicht löslich; in Chloroform und Eisessig ist es ebenfalls leicht löslich. Kalte Kalilauge löst die Substanz nicht, wohl aber heiße, wobei gleichzeitig Gelbfärbung eintritt.

Schon beim Formononetin hatte ich die Absicht, durch eine Moleculargewichtsbestimmung Aufschluss über die Größe des Molecüls zu erhalten. In Anbetracht der geringen Löslichkeit der Substanz stand ich jedoch hievon ab und zog es vor, das Moleculargewicht des Acetylproductes festzustellen. Das Moleculargewicht des Acetylformononetins wurde auf ebullioskopischem Wege im neuen Beckmann'schen Apparate bestimmt; als Lösungsmittel diente Eisessig.

	Gewicht des Lösungsmittels	Gewicht der Substanz	Concentration	Erhöhung	Gefundenes Moleculargewicht	Berechnetes Moleculargewicht für C ₂₁ H ₁₆ O ₆
1.	18·57 g	0·2087 g	1·1238	0·097°	293	364
2.	18·57 g	0·3479 g	1·873	0·170°	279	

Nach der Moleculargewichtsbestimmung wurde das Acetylproduct aus der (schwach gelben) Lösung mit Wasser gefällt und nach dem Umkrystallisieren analysiert; die Resultate stimmten mit den früher angegebenen überein; auch im Schmelzpunkt zeigte sich keine Abweichung. Das Acetylproduct war demnach unzersetzt geblieben.

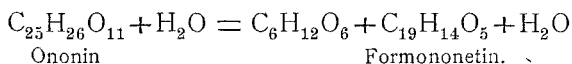
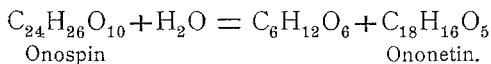
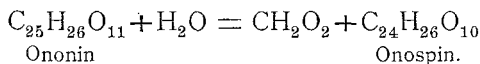
Schon in der vorläufigen Mittheilung über das Ononin hatte ich darauf hingewiesen, dass die gegenwärtig gebräuchlichen Formeln für das Ononin, wie auch für seine Spaltungsproducte nur sehr schlecht sowohl mit den Analysen Hlasiwetz', als auch mit den meinen übereinstimmen. Aus der Moleculargewichtsbestimmung des Acetylformononetins folgt nun mit Gewissheit, dass alle diese Formeln unbedingt zu groß sind und durch kleinere ersetzt werden müssen. Alle bisher gefundenen Resultate können nun in ziemlich ungezwungener Weise dadurch gedeutet werden, dass man dem Ononin die Formel $C_{25}H_{26}O_{11}$ beilegt.

Unter Zugrundelegung dieser Formel ergibt sich für das Onospin $C_{24}H_{26}O_{10}$, für das Ononetin $C_{18}H_{16}O_5$ und für das Formononetin $C_{19}H_{14}O_5$. Die Analysen stimmen, wie folgende Übersicht zeigt, sämmtlich für diese Formeln; nur beim Onospin, das übrigens am schwersten rein zu erhalten ist, habe ich etwas über ein halbes Procent Kohlenstoff weniger gefunden. Ich habe keine weitere Analyse mehr gemacht, da sich die Zusammensetzung des Onospins ohnehin aus seiner Spaltung in Ononetin und Ameisensäure, sowie aus der Zusammensetzung des Ononins selbst ergibt; übrigens hat Hlasiwetz mehrere Analysen des Onospins mitgetheilt, die sämmtlich einen höheren Kohlenstoffgehalt ergaben und recht gut auf die Formel $C_{24}H_{26}O_{10}$ stimmen.

Nachstehende Übersicht zeigt die Resultate von Hlasiwetz, sowie meine Resultate nebst den theoretisch geforderten Zahlen:

	Hlasiwetz	Hemmelmayr	Berechnet für
Ononin	C — ¹ H —	60·01 5·32	$C_{25}H_{26}O_{11}$ $\left\{ \begin{array}{l} 59·76 \\ 5·18 \end{array} \right.$
Onospin	C 60·54 ² H 6·01	59·92 5·86	$C_{24}H_{26}O_{10}$ $\left\{ \begin{array}{l} 60·76 \\ 5·49 \end{array} \right.$
Ononetin	C 69·33 H 5·72	69·24 5·43	$C_{18}H_{16}O_5$ $\left\{ \begin{array}{l} 69·23 \\ 5·13 \end{array} \right.$
Formononetin	C 70·88 H 4·87	70·63 4·38	$C_{19}H_{14}O_5$ $\left\{ \begin{array}{l} 70·80 \\ 4·31 \end{array} \right.$

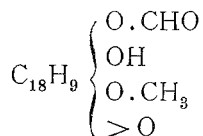
Unter Zugrundelegung obiger Formeln ließen sich die Spaltungen des Ononins durch folgende Gleichungen ausdrücken:



Das Formononetin unterscheidet sich demnach vom Ononetin nicht nur dadurch, dass es der Ameisensäureester desselben ist, sondern auch durch den Mindergehalt eines Molecüls Wasser. Nehmen wir an, dass dieser Wasseraustritt aus zwei Hydroxylgruppen des Ononetins stattgefunden hat, was wohl als fast gewiss bezeichnet werden muss, so ist die Function sämtlicher Sauerstoffatome im Formononetinmolecül aufgeklärt. Wir haben dann folgendes Bild:

¹ Hlasiwetz hatte kein reines Ononin in Händen und erhielt deshalb im Kohlenstoffgehalt Abweichungen bis zu 3%.

² Es ist dies der höchste gefundene Wert, der kleinste ist 60·03.



Die Bestätigung dieser Auffassung, sowie die Anordnung der einzelnen Gruppen im Molecül bleibt der weiteren Untersuchung vorbehalten.

Nicht unerwähnt möchte ich lassen, dass es wahrscheinlich ist, dass das Ononin in der Wurzel in Form einer wasserärmeren Substanz vorkommt, die erst durch Wasseraufnahme in die Substanz $C_{25}H_{26}O_{11}$ übergeht. Dies würde beispielsweise erklären, warum die Löslichkeit des Ononins beim Kochen mit Wasser zunimmt, so dass ein mehrmals aus Wasser umkrystallisiertes Product ersichtlich leichter löslich ist als das ursprüngliche, bloß aus Alkohol krystallisierte Präparat. Ich habe es leider versäumt, diese Frage quantitativ zu studieren und muss deshalb die definitive Entscheidung noch hinauschieben.

B. Zweite Fraction der Substanzen aus der Ononiswurzel (aus Alkohol krystallisiert).

Die Trennung der in dieser Fraction enthaltenen Stoffe bot die größten Schwierigkeiten dar, da die Löslichkeitsunterschiede derselben keine großen sind. Es war dies das von E. Merck als reines Ononin gelieferte Präparat. Schon einige Vorversuche lehrten, dass keine einheitliche Substanz vorlag, und die mit einer kleinen Menge unternommene Einwirkung von Barytwasser zeigte, dass Ononin darin nur in sehr geringen Mengen enthalten war.

Im Verlaufe der Untersuchung ergab sich dann, dass das Präparat eine Mischung von wenig Ononin mit einer großen Menge eines anderen Stoffes war, den ich vorläufig Pseudo-ononin nennen will, bis es entschieden ist, ob und in welchem Zusammenhange er mit dem wahren Ononin steht; überdies konnte auch eine sehr geringe Menge einer aus der Fraction C (in Alkohol am leichtesten löslich) stammenden Substanz nachgewiesen werden.

Die Trennung der einzelnen Substanzen geschah auf folgende Weise:

Das ursprüngliche Präparat, ein weißes, unter dem Mikroskop als krystallinisch erkennbares Pulver, wurde mit siedendem Wasser behandelt, heiß filtriert, der Rückstand neuerdings mit siedendem Wasser ausgezogen und dieser Vorgang so lange wiederholt, bis nahezu alles gelöst war. Aus den filtrierten heißen Lösungen schieden sich beim Erkalten durchwegs kleine nadelförmige Krystalle aus. Im Schmelzpunkte zeigten die einzelnen Fractionen bis auf die am leichtesten lösliche, die bei 140 bis 150° schmolz, ebenfalls nahezu Übereinstimmung; er lag in allen Fällen bei 176 bis 190°. Die geringe Menge schwerlöslichen Rückstandes schmolz hingegen erst zwischen 220 bis 230°.

Da eine weitere Trennung durch Wasser nicht aussichtsvoll erschien, wurde nun eine der Mittelfractionen aus Alkohol fractioniert krystallisiert; hiebei wurden drei Fractionen *a*, *b*, *c* gewonnen, die für sich noch mehrmals aus heißem Wasser umkrystallisiert wurden. Auch hier hatte es den Anschein, als ob die Löslichkeit durch die Behandlung mit Wasser zunehmen würde, was, wie ich später zeigen werde, am besten durch die Annahme erklärt wird, dass hiebei Wasser chemisch gebunden wird.

Die Fractionen *a* und *b* waren der Menge nach annähernd gleich, von *c*, das viel leichter löslich war, wurde verhältnismäßig sehr wenig gewonnen.

Die Schmelzpunkte der einzelnen Fractionen waren:

a...175 bis 195°; *b*...176 bis 182°; *c*...120 bis 130°.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Zahlen:

- a*) 0·2457 g trockene Substanz gaben 0·1133 g H₂O und 0·5372 g CO₂.
b) 0·1992 g trockene Substanz gaben 0·0903 g H₂O und 0·4321 g CO₂.
c) 0·2021 g trockene Substanz gaben 0·0924 g H₂O und 0·4471 g CO₂.

In 100 Theilen:

	Gefunden		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
C	59·62	59·15	60·33
H	5·12	5·04	5·07

Es lag sohin ein Gemisch von drei offenbar in ihrer Zusammensetzung sehr ähnlichen Stoffen vor, von denen zwei in ihrer Löslichkeit wenig verschieden waren, während der dritte bedeutend leichter löslich war. Da die ursprüngliche, von Merck durchgeführte Trennung der Ononisstoffe in drei Fractionen naturgemäß keine sehr scharfe war, so lag die Vermuthung, dass einer der der Mittelfraction angehörenden Stoffe Ononin sei, sehr nahe. Dies musste sich offenbar vorwiegend in den in Wasser schwerer löslichen Antheilen vorfinden. Eine Abscheidung des Ononins durch Krystallisation schien bei den geringen Löslichkeitsunterschieden mit wenig Substanz fast aussichtslos, und ich begnügte mich deshalb, durch Gewinnung von Formononetin seine Gegenwart nachzuweisen.

Zu diesem Zwecke wurden die aus der Fraction *B* durch Krystallisation aus Wasser erhaltenen, schwer löslichen Antheile mit verdünnter Schwefelsäure am Rückflusskühler gekocht. Die Zersetzung verlief unter Abscheidung brauner Flocken, die beim Erkalten zu harzartigen Klümpchen erstarrten. Sobald die über diesen Massen stehende Flüssigkeit klar geworden war, wurde heiß filtrirt; im Filtrate konnte nach der Seite 140 mitgetheilten Methode Zucker nachgewiesen werden.

Der harzartige Rückstand wurde fein gepulvert und in heißem Alkohol gelöst.

Aus der alkoholischen Lösung schieden sich beim Verdunsten allmählich geringe Mengen krystallinischer Krusten aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren reines Formononetin vorstellten.

Aus der vom Formononetin abfiltrirten Flüssigkeit ließen sich durch Wasser (am besten unter Zusatz einiger Tropfen Essigsäure) weiße Flocken ausscheiden, die bisher nicht in krystallinische Form übergeführt werden konnten. Nach mehrmaligem Auflösen in Alkohol und Wiederausfällen mit Wasser erhält man nach dem Trocknen des Niederschlages ein röthliches Pulver, das bei 180° zu sintern beginnt und bei 220° geschmolzen ist.

Die Substanz ist in Alkohol sehr leicht löslich, in Wasser hingegen unlöslich. Braunstein und Schwefelsäure gibt keine

Färbung, Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung vorübergehend roth. Von Kalilauge wird das Product leicht gelöst und auf Zusatz von Säuren in Form rothbrauner Flocken wieder abgeschieden. Nachdem Ononin durch Säuren außer Zucker bloß Formononetin liefert, wie ich an reinem Ononin nachweisen konnte, so muss diese Substanz als ein Spaltungsproduct des Pseudoononins aufgefasst werden.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Zahlen:

0·2385 g Substanz gaben 0·0952 g H₂O und 0·5774 g CO₂.

In 100 Theilen:

	Gefunden
C	66·02
H	4·43

Ein Versuch, durch Acetylierung zu krystallisierten Producten zu gelangen, misslang; jedoch konnte auf diese Weise nachgewiesen werden, dass das Präparat nicht einheitlich war, denn es lieferte Acetylproducte verschiedener Zusammensetzung.

Nachdem die Mengen an Ononin in der ganzen Fraction *B* nur sehr geringe waren, so konnte das Präparat *b* (S. 151) als fast rein betrachtet werden. Jedenfalls liegt darin kein unverändertes Pseudoononin vor (wie ich die in der Fraction *B* ursprünglich neben Ononin vorhandene Verbindung nennen will), denn die Löslichkeit der mehrmals aus Wasser umkrystallisierten Verbindung war auffallend größer geworden als die des ursprünglichen Präparates. Ich werde später noch zeigen, dass Pseudoononin sowohl durch Wasser allein, als auch durch Alkalien in eine Substanz übergeht, die bei der Analyse dieselben Zahlen liefert wie das Präparat *b*. Diese aus Pseudoononin durch Alkalien entstehende Verbindung will ich in Analogie mit den Verhältnissen beim Ononin Pseudoonospin nennen. In der mit *b* bezeichneten Substanz haben wir es also ebenfalls mit Pseudoonospin zu thun, das allerdings eine Spur der Substanz *c* enthalten dürfte, da der Schmelzpunkt etwas niedriger und nicht so scharf ist wie beim reinen Pseudoonospin.

Auf die Seite 151 angegebenen Analysenzahlen stimmen mehrere Formeln. Um die Auswahl zu erleichtern, wurde deshalb das Moleculargewicht der Substanz bestimmt; die Bestimmung geschah auf kryoskopischem Wege unter Verwendung von Eisessig als Lösungsmittel im Beckmann'schen Apparate.

	Gewicht des Lösungsmittels	Gewicht der Substanz	Concentration	Depression	Gefundenes Moleculargewicht	Berechnetes Moleculargewicht für $C_{24}H_{24}O_{11}$
1.	21.63 g	0.3787 g	1.7508	0.131°	521	488
2.	21.63 g	0.8537 g	3.9469	0.279°	552	

Nach der Moleculargewichtsbestimmung wurde die gelöste Substanz mit Wasser ausgefällt, einmal umkrystallisiert und dann analysiert: sie lieferte dieselben Werte (C 59.26%, H 5.06%) wie früher, war also unzersetzt geblieben.

Um die Eigenschaften des Pseudoononins besser studieren zu können, wendete ich mich an die Firma E. Merck mit der Bitte, mir aus der gleichen Wurzel durch womöglich noch sorgfältigere fractionierte Krystallisation aus Alkohol ein möglichst reines Präparat zu liefern. Die genannte Firma erklärte sich hiezu in liebenswürdiger Weise bereit und sandte mir eine Substanz, die thatsächlich fast einheitlich war. Eigentliches Ononin, sowie auch Onon waren nicht einmal in Spuren vorhanden, denn sie konnten selbst durch die empfindliche Reaction mit Braunstein und Schwefelsäure nicht nachgewiesen werden. Offenbar war die Wurzel bedeutend kürzere Zeit mit Alkohol behandelt worden, was, da die Mittelfraction besonders ins Auge gefasst werden sollte, auch ganz zweckentsprechend war. Hiemit steht auch in Einklang, dass auf dieselbe Menge Pseudoononin diesmal mehr als die dreifache Menge leichter löslicher Producte kamen als das erstemal.

Das Pseudoononin bildete eine weiße, undeutlich krystallinische Masse, die bei 206 bis 210° schmolz und mit Braunstein und Schwefelsäure nur eine braune Färbung lieferte.

In heißem Wasser löste es sich nur sehr schwer, auch in Alkohol war es nicht sehr leicht löslich.

Ich hatte vor, die Substanz durch Umkrystallisieren zu reinigen und löste zu diesem Zwecke einen Theil in heißem Alkohol. Zur heißen alkoholischen Lösung wurde so lange heißes Wasser gesetzt, bis eine geringe Trübung eintrat; beim Erkalten schied sich aus dieser Flüssigkeit ein Öl aus, das erst nach längerem Erwärmen am Wasserbade krystallisierte. Die Krystalle wurden abfiltriert und hierauf neuerdings aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Hierbei wurden zwei Fractionen gewonnen, eine leichter lösliche und eine schwerer lösliche, die aber beide unscharf (zwischen 184 und 194°, beziehungsweise 184 bis 197°) schmolzen. Beide Fractionen bestanden aus farblosen nadelförmigen Krystallen.

Da beide Substanzen jetzt in heißem Wasser bedeutend leichter löslich waren als das Ausgangsmaterial (vergl. S. 151), etwaige Nebenproducte (in den Mutterlaugen enthalten) aber nur noch leichter löslich sein könnten, so drängte sich die Vermuthung auf, dass diese Erhöhung der Löslichkeit wie auch die Veränderung des Schmelzpunktes durch eine chemische Bindung von Wasser bedingt sei; dann musste die leichter lösliche Substanz weniger Kohlenstoff enthalten als die schwerer lösliche. Dies war auch in der That der Fall, wie folgende Analysen zeigen:

- a) (Leichter löslicher Theil:) 0·1855 g bei 105° getrockneter Substanz lieferten 0·0836 g H₂O und 0·4051 g CO₂.
 b) (Schwerer löslicher Theil:) 0·2066 g bei 105° getrockneter Substanz gaben 0·0913 g H₂O und 0·4635 g CO₂.

In 100 Theilen:

	Gefunden	
	a	b
C	59·55	61·18
H	5·01	4·91

Gegen die Auffassung, dass schon die ursprüngliche Substanz aus mehreren im Kohlenstoffgehalt verschiedenen Stoffen bestand, sprach vor allem der Umstand, dass der ursprünglich ziemlich scharfe Schmelzpunkt sich nicht nur erniedrigte,

sondern auch höchst unscharf wurde, ferner die beträchtliche Zunahme der Löslichkeit der ganzen Substanz, sowie damit in Zusammenhang die Zunahme der Krystallisationsfähigkeit. Um noch mehr Einblick in diese Erscheinungen zu gewinnen, habe ich nun die Einwirkung von Wasser auf das Pseudoanonin noch eingehender studiert.

Einwirkung von Wasser auf das Pseudoanonin.

1 g Pseudoanonin (Schmelzpunkt 206 bis 210°) wurde mit 350 cm^3 Wasser 7 Stunden am Rückflusskühler gekocht, wobei alles in Lösung gieng. Die Lösung färbt sich an der Luft schwach gelb und scheidet beim Abkühlen nadelförmige Krystalle aus. Dieselben wurden abfiltriert und mit weniger Wasser gekocht als vorher; der größte Theil geht in Lösung, nur eine geringe Menge amorpher Häute blieb in Rückstand. Das Filtrat von der ungelösten Substanz lieferte beim Erkalten abermals Krystalle, die noch mehrmals aus heißem Wasser umkrystallisiert wurden, bis sie blendend weiß waren. Gleichzeitig konnten auch durch fractionierte Krystallisation aus Wasser geringe Mengen einer amorphen gelatinösen Substanz¹ abgeschieden werden.

Die so erhaltene krystallisierte Substanz besteht aus blendend weißen, feinen, moosartig verfilzten Nadelchen, die in heißem Wasser ziemlich leicht löslich sind und bei 218 bis 219° schmelzen.

0·1953 g bei 120° getrockneter Substanz gaben 0·0885 g H₂O und 0·4237 g CO₂.

In 100 Theilen:

	Gefunden
C	59·16
H	5·03

Einwirkung von Barytwasser auf das Pseudoanonin.

5 g Pseudoanonin wurden mit 250 cm^3 Barytwasser durch 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht, wobei die ganze

¹ Auf diese gelatinöse Substanz werde ich an anderer Stelle noch zu sprechen kommen.

Substanz in Lösung gieng. Die gelbe Lösung, die einen schwachen aromatischen Geruch zeigte, wurde durch Einwerfen von Eisstücken rasch abgekühlt, was unbedingt erforderlich ist, da sie sich sonst durch Einwirkung von Luft auf die heiße Flüssigkeit dunkelbraunroth färbt und bei der weiteren Verarbeitung harzige Substanzen die Reingewinnung der Reactionsproducte erschweren. In der abgekühlten Flüssigkeit zeigte sich reichliche Krystallausscheidung. Die krystallisierte Substanz, die ich, wie bereits Seite 153 erwähnt, Pseudoonospin nennen will, wurde mittels der Saugpumpe von der alkalischen Flüssigkeit getrennt, wobei letztere direct in verdünnte Salzsäure einfloss.

Die Einwirkung der Salzsäure brachte nun ebenfalls eine Ausscheidung zustande, und zwar bestand diese aus gelblichen Flocken; ich will mich zuerst mit dieser Substanz beschäftigen.

Frisch gefällt stellt dieselbe mehr oder minder gelblich gefärbte¹ Flocken dar, die in heißem Wasser ziemlich leicht zu lösen sind. Durch öfteres Auflösen in heißem Wasser und darauffolgende Abkühlung der Lösungen konnten sie schließlich nahezu weiß erhalten werden.

Im feuchten Zustande löst sich die Substanz leicht in Alkalien mit gelber Farbe; die Lösung färbt sich an der Luft besonders in der Wärme rasch rothbraun. Mit Braunstein und Schwefelsäure konnte keine Färbung erzielt werden.

Im trockenen Zustande bildet der Körper eine hornartige Masse, die sich nur allmählich wieder in Lösung bringen lässt. Verdünnte Säuren führen Verharzung herbei, wobei gleichzeitig Zuckerabscheidung eintritt. Da ich mich vorerst nur um das Pseudoonospin interessierte, so habe ich von einer genaueren Untersuchung dieses Stoffes vorläufig abgesehen.

Das Pseudoonospin stellt sofort nach der Ausscheidung aus der alkalischen Flüssigkeit eine krystallinische Masse dar,

¹ Die mehr oder minder starke Färbung hängt von der Raschheit ab, mit der die alkalische Lösung, besonders in heißem Zustande, der Einwirkung der Luft entzogen wurde; bei längerer Einwirkung der Luft sind stets braune Schmierer beigemischt.

die in kalten Alkalien vollkommen unlöslich ist, wodurch es sich wesentlich vom Onospin unterscheidet.

Behufs Reinigung wurde das Rohproduct mit heißem Wasser behandelt; hiebei gieng der größte Theil in Lösung und nur ein kleiner Theil blieb ungelöst zurück. Aus der Lösung schieden sich beim Erkalten Krystalle aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser blendend weiß waren und den Schmelzpunkt 195 bis 196° zeigten. Der ungelöst gebliebene Rückstand konnte nur durch Anwendung von viel heißem Wasser in Lösung gebracht werden und lieferte nach längerem Stehen der erkalteten Flüssigkeit feine farblose Nadelchen, die bei 220 bis 221° schmolzen.

Wurde der bei 220° schmelzende Körper in heißem Wasser gelöst und die Lösung auf etwas mehr als die Hälfte eingekocht, was, ohne dass Ausscheidung eintrat, geschehen konnte, so erstarrte die Flüssigkeit beim Erkalten zu einem Krystallbrei, der aus feinen verfilzten Nadelchen bestand, die dem Ganzen das Aussehen einer Moosdecke verliehen. Die Krystalle zeigten nun ebenfalls den Schmelzpunkt 195 bis 197°,¹ waren also mit den früher gewonnenen, denen sie auch im Aussehen glichen, identisch.

Die Analyse der beiden Körper lieferte den Beweis, dass die gegenseitige Umwandlung ohne Änderung der Zusammensetzung erfolgt war, dass es sich also um Isomerie handelte.

- I. (Schmelzpunkt 195 bis 197°:) 0·2085 g Substanz gaben 0·0951 g H₂O und 0·4504 g CO₂.
- II. (Schmelzpunkt 195 bis 197°:) 0·1684 g Substanz² gaben 0·0782 g H₂O und 0·3636 g CO₂.
- III. (Schmelzpunkt 195 bis 197°:) 0·1907 g Substanz gaben 0·0882 g H₂O und 0·4096 g CO₂.
- IV. (Schmelzpunkt 220 bis 221°:) 0·1718 g Substanz gaben 0·0766 g H₂O und 0·3727 g CO₂.

¹ Unter Umständen konnte ich einen noch niederen Schmelzpunkt (193 bis 195°) erzielen; manchmal schmolz ein Theil der Substanz in der Capillare bei 195°, der andere erst bei 220°.

² Diese Substanz war durch Einwirkung von Kalilauge auf Pseudoononin, das vorerst aus Wasser umkrystallisiert worden war, gewonnen worden.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{24}H_{24}O_{11}$
	I	II	III	IV	
C	58·91	58·88	58·57	59·16	59·02
H	5·07	5·16	5·14	5·02	4·92

Alle Substanzen waren bei 105 bis 120° getrocknet.

Aus diesen Analysen folgt einerseits, dass die Seite 151 beschriebene, mit *b* bezeichnete Substanz ebenfalls nahezu reines Pseudoonospin war, sowie auch, dass der durch Wasser oder rascher durch Alkalien bewirkte Übergang von Pseudoononin in Pseudoonospin durch Aufnahme eines Molecüls Wasser erfolgt.

Um dem Einwande zu begegnen, dass der durch Wasser oder durch Alkalien gebildete Körper vielleicht im Moleculargewicht verschieden seien, habe ich auch am Pseudoonospin, das mittels Barytwasser dargestellt war, das Moleculargewicht bestimmt. Die Bestimmung geschah ebullioskopisch unter Verwendung von Eisessig als Lösungsmittel.

	Gewicht des Lösungsmittels	Gewicht der Substanz	Concentration	Erhöhung	Gefundenes Moleculargewicht	Berechnetes Moleculargewicht für $C_{24}H_{24}O_{11}$
1.	18·92 g	0·2655 g	1·403	0·067°	529	488
2.	18·92 g	0·5192 g	2·744	0·137°	507	

Für das mittels Wasser bereitete Pseudoonospin war das Moleculargewicht 536 (Mittelwert, vergl. S. 154) gefunden worden.

Das Pseudoonospin enthält Krystallwasser; allerdings liefert nur das bei 220 bis 221° schmelzende Product brauchbare Zahlen. Wenn man bedenkt, dass das hochschmelzende Isomere sich langsam aus viel Wasser, das niedrighschmelzende aber rasch aus wenig¹ Wasser ausscheidet, so dürfte der geringere Wassergehalt des letzteren dadurch erklärt werden

¹ Die Ausscheidung erfolgt so rasch, dass die Flüssigkeit noch warm bleibt.

können. Der geringe Wassergehalt des niedrigschmelzenden Präparates rührt nach meiner Ansicht nur von jenen Antheilen her, die sich am spätesten ausgeschieden haben.

- I. 0.4273 g lufttrockene Substanz (Schmelzpunkt 195 bis 197°) verloren bei 120° 0.0092 g an Gewicht.
- II. 0.5645 g lufttrockene Substanz (Schmelzpunkt 195 bis 197°) verloren bei 105° 0.0133 g an Gewicht.
- III. 0.1977 g lufttrockene Substanz (Schmelzpunkt 220°) verloren bei 120° 0.0155 g an Gewicht.
- IV. 0.1084 g lufttrockene Substanz (Schmelzpunkt 220°) verloren bei 120° 0.0104 g an Gewicht.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für
	I	II	III	IV	$C_{24}H_{24}O_{11} + 2\frac{1}{2}H_2O$
H ₂ O	2.15	2.35	7.84	8.39	8.44

Zu erwähnen ist noch, dass das Pseudoonospin sein Krystallwasser zum größten Theile schon im Vacuum über Schwefelsäure verliert.

Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure erhielt ich aus Pseudoonospin einerseits Zucker (durch Reductionsvermögen und als Osazon nachgewiesen), anderseits eine amorphe Substanz. Alle Bemühungen, letztere in krystallisierte Form zu bringen, scheiterten bisher. Ich habe Pseudoonospin unter den verschiedensten Bedingungen mit Schwefelsäure der verschiedensten Concentrationen behandelt, erhielt jedoch nur ein einziges Mal eine geringe Menge eines krystallisierten Spaltungsproductes.

Mehr zur Controle der Formel als zur Structurermittlung habe ich einige Derivate des Pseudoonospins dargestellt, deren Beschreibung noch kurz folgen soll.

Acetylpseudoonospin.

0.5 g Pseudoonospin wurden mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und etwas entwässertem Natriumacetat 2 Stunden gekocht. Die erkaltete Masse wurde in Wasser gegossen, wodurch die Ausscheidung einer krystallinischen weißen

Substanz bewirkt wurde. Dieselbe wurde aus heißem Alkohol umkrystallisiert und auf diese Weise in Form blendend weißer Nadeln vom Schmelzpunkte 188 bis 189° erhalten.

Das Acetylpseudoonospin ist in Wasser unlöslich, in heißem Alkohol, sowie in Eisessig leicht löslich.

0·2227 g Substanz (bei 105° getrocknet) gaben 0·1001 g H₂O und 0·4786 g CO₂.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für		
		C ₃₀ H ₃₀ O ₁₄ (3 Acetylye)	C ₃₂ H ₃₂ O ₁₅ (4 Acetylye)	C ₃₄ H ₃₄ O ₁₆ (5 Acetylye)
C	58·61	58·63	58·54	58·45
H	4·99	4·86	4·87	4·87

Aus der Analyse ist nicht zu entnehmen, wie viele Acetylgruppen in das Molecül eingetreten sind. Durch Verseifung und Bestimmung der gebildeten Essigsäure durch Destillation mit Phosphorsäure konnte man auch nicht zum Ziele gelangen, da Pseudoonospin unter diesen Umständen ebenfalls saure Producte liefert. Um wenigstens einen beiläufigen Anhaltspunkt für die Anzahl der Acetylye zu erhalten, habe ich das Moleculargewicht des Acetylproductes bestimmt; die Bestimmung geschah ebullioskopisch unter Verwendung von Eisessig als Lösungsmittel.

	Gewicht des Lösungsmittels	Gewicht der Substanz	Concentration	Erhöhung	Gefundenes Moleculargewicht	Berechnetes Moleculargewicht für C ₃₂ H ₃₂ O ₁₅ (4 Acetylye)
1.	17·56 g	0·2972 g	1·693	0·065°	658	656
2.	17·56 g	0·5592 g	3·184	0·140°	575	

Es scheinen demnach vier Acetylgruppen in das Molecül eingetreten zu sein, wofür auch die Untersuchung des Buttersäureesters des Pseudoonospins spricht. Um zu untersuchen, ob sich das Acetylderivat thatsächlich vom unveränderten Pseudoonospin ableitet, wurde es mit Kalilauge verseift, wobei es in Pseudoonospin (Schmelzpunkt 221°) und Essigsäure zerfiel.

Bemerkenswert war hierbei, dass das Pseudoonospin zuerst gallertartig zur Ausscheidung kam und erst allmählich krystallisierte, eine Erscheinung, die ich an der Substanz auch schon früher beobachtet hatte.

Butyrylpseudoonospin.

0.5 g Pseudoonospin wurde mit Buttersäureanhydrid und etwas Natriumbutyrat 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Hierauf wurde erkalten gelassen, mit verdünnter Sodalösung und schließlich noch mit etwas fester Soda versetzt. Aus der vorher am Wasser schwimmenden Flüssigkeit schied sich ein Öl aus, das zu Boden fiel.

Nun wurde mit Äther ausgeschüttelt; nachdem der Äther verdampft war, blieb ein harzartiger Rückstand, der nach mehrtägigem Stehen krystallisierte.

Nachdem noch zweimal aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisiert worden war, zeigten die Krystalle den constanten Schmelzpunkt 116°.

Das Butyrylpseudoonospin krystallisiert in blendend weißen, flachen, spröden, mehrere Millimeter langen Nadeln, die oft zu Büscheln vereinigt auftreten.

Mit concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht, liefern sie einen intensiven Geruch nach Buttersäure, womit sie sich als Ester dieser Säure zu erkennen geben.

0.1540 g Substanz (bei 105° getrocknet) gaben 0.0903 g H₂O und 0.3523 g CO₂.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für		
		C ₃₆ H ₄₂ O ₁₄ (3 Butyryl)	C ₄₀ H ₄₈ O ₁₅ (4 Butyryl)	C ₄₄ H ₅₄ O ₁₆ (5 Butyryl)
C	62.39	61.89	62.50	63.00
H	6.51	6.02	6.25	6.44

Es ist somit ein Tetrabutrylpseudoonospin gebildet worden, womit die Auffassung, dass das Acetylpseudoonospin vier Acetylgruppen enthält, eine neue Stütze erhielt.

C. In Alkohol am leichtesten lösliche Fraction.

Diese Fraction, eine schwach gelbliche, undeutlich krystallinische Masse, bestand ebenfalls aus mehreren Stoffen. Ich

habe mich vorläufig damit begnügt, dieselben von einander zu trennen und behalte mir eine eingehendere Untersuchung für einen späteren Zeitpunkt vor.

Die Trennung geschah auf folgende Weise: Die Substanz wurde mit Wasser so lange ausgekocht, bis nichts Nennenswerthes mehr in Lösung gieng. Die einzelnen Auskochungen lieferten beim Erkalten flockige Ausscheidungen, die beim Eintrocknen stark zusammenschrumpfen und schließlich spröde, krümelige Massen vorstellen, die zwischen 120 bis 130° schmelzen. Diese Substanz bildet die Hauptmenge der ganzen Fraction. Sie scheint zu den Glucosiden zu gehören, da beim Erhitzen mit verdünnten Säuren Zucker abgespalten wird (qualitativ nachgewiesen), während gleichzeitig eine amorphe, harzartige Substanz auftritt. Letztere ist der aus Pseudoonospin durch Säuren erhaltenen Verbindung in Bezug auf Aussehen und Löslichkeitsverhältnisse sehr ähnlich.

Der nach dem Auskochen der Fraction G mit Wasser bleibende Rückstand wurde nun in heißem Alkohol gelöst und die Lösung erkalten gelassen. Hierbei schieden sich nadelförmige Krystalle nebst einer geringen Menge undeutlich krystallinischer Substanz aus. Der Schmelzpunkt der Krystalle lag nach nochmaligem Umkrystallisieren bei 100°, war aber nicht sehr scharf erkenntlich, da schon einige Grade vorher Sintern eintrat. Das Filtrat von diesem Körper wurde mit wenig heißem Wasser versetzt, wodurch abermals Krystallausscheidung bewirkt wurde; die Krystalle bestehen nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol aus Nadeln, die zwischen 220 und 230° schmelzen.

In der von diesen Krystallen abfiltrierten Flüssigkeit ist noch eine Substanz enthalten, die durch weiteren Zusatz von Wasser zur Ausscheidung gebracht werden kann. Letztere bildet eine krümelige, nahezu farblose Masse, die unter dem Mikroskope deutliche Krystallstructur zeigt (man bemerkt unregelmäßig begrenzte Blätter); der Schmelzpunkt liegt bei 125 bis 130°.

Wie schon aus den Schmelzpunkten ersichtlich, sind alle so gewonnenen Stoffe noch nicht vollkommen rein, sondern müssen noch weiter durch Umkrystallisieren gereinigt werden;

immerhin dürfte aber das geschilderte Verfahren zur Trennung der einzelnen, die Fraction C zusammensetzenden Substanzen ganz gut geeignet sein.

Aus all' dem Gesagten geht hervor, dass die im Anfange geschilderte Methode zur Ononindarstellung durchaus kein einheitliches Product liefert. Da es nicht ohneweiters als ausgeschlossen gelten kann, dass die Behandlung des alkoholischen Extractes mit Bleioxyd selbst bei so niederer Temperatur (30 bis 40°) von Einfluss auf die Zusammensetzung des Präparates ist, so habe ich die Firma E. Merck gebeten, mir Ononin ohne Verwendung von Bleioxyd herzustellen zu versuchen.

Die genannte Firma, die sich auch hierin wieder sehr entgegenkommend zeigte, sandte mir nun vor einiger Zeit eine Ononinprobe, die nach einem neuen Verfahren hergestellt¹ worden war und die nahezu reines Ononin vorstellte.

Ich werde vorerst mit einer größeren Menge nach diesem Verfahren hergestellten Ononins meine Versuche fortsetzen und erst dann die weitere Untersuchung aller übrigen nach der Bleioxydmethode erhaltenen Substanzen in Angriff nehmen, wobei ich hoffe, auch feststellen zu können, ob und in welchem Zusammenhange sie mit dem eigentlichen Ononin stehen.

Der hohen kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien, die mir durch Gewährung einer Subvention von 300 Kronen die Fortführung meiner Untersuchung ermöglichte, spreche ich auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank aus.

¹ Das Verfahren werde ich seinerzeit mittheilen.
