

Über das Ononin

(III. Mitteilung)

von

Franz v. Hemmelmayr.

Aus dem chemischen Laboratorium der Landesoberrealschule in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 28. April 1904.)

In meiner letzten Mitteilung¹ über das Ononin habe ich darauf hingewiesen, daß die Löslichkeit dieses Stoffes in Natriumcarbonatlösung dahin gedeutet werden könnte, daß eine Carboxylgruppe im Ononetinmolekül vorhanden sei. Es wären dann ähnliche Beziehungen zwischen Ononetin und Formononetin anzunehmen, wie zwischen der Cumarinsäure und dem Cumarin. Das ähnliche Verhalten mit dem Umbelliferon bei der Kaliumhydroxydschmelze, wobei gleichfalls β -Resorcyssäure gebildet wird, würde dieser Vermutung eine wesentliche Stütze verleihen. Um diese Frage endgültig zu entscheiden, wurde Formononetin durch Kochen mit Barytwasser zersetzt und in die Lösung Kohlendioxyd eingeleitet; aus dem ausgeschiedenen Niederschlage konnte durch Alkohol Ononetin entzogen werden.

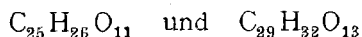
Da das Ononetin sich in seiner Molekularzusammensetzung außer durch die abgespaltene Formylgruppe auch noch durch den Mehrgehalt eines Moleküls Wasser vom Formononetin unterscheidet, so ist wohl kaum anzunehmen, daß das Ononetin ein Lakton — wie das Cumarin — sei. Die einzige Möglichkeit wäre die, daß das Formononetin

¹ Monatshefte für Chemie, 24, 132.

zwei Moleküle Wasser aufnimmt, wovon eines zur Lösung einer äthylenoxydartigen Bindung, das andere zur Spaltung des Cumarinringes verbraucht würde. Dann könnte bei der Fällung durch Kohlendioxyd sich immerhin der Laktoring wieder schließen und das Ononetin doch saure Eigenschaften besitzen und zwei Hydroxylgruppen mehr enthalten als das Formononetin.

Daß das Ononetin seine sauren Eigenschaften keiner Carboxylgruppe verdankt, geht auch schon daraus hervor, daß es mit Ammoniak nur ein sehr unbeständiges Salz bildet, das schon beim Stehen der Lösung an der Luft wieder Ammoniak abspaltet. Nebenbei scheint das Ammoniak aber wenigstens teilweise verändernd auf das Ononetin einzuwirken, denn letzteres zeigt nach der Ausscheidung aus der ammoniakalischen Lösung etwas andere Eigenschaften.

Die Vermutung, daß das Ononetin ein Cumarinderivat sei, hatte gleichzeitig auch die Erörterung der Frage näher gerückt, ob die Formel $C_{18}H_{16}O_5$ tatsächlich der richtige Ausdruck für die Zusammensetzung des Ononetins ist. Bekanntlich scheidet die Bestimmung des Molekulargewichtes des Formononetins an der geringen Löslichkeit dieser Verbindung, so daß das Acetylprodukt zur Feststellung der Molekulargröße herangezogen werden mußte. Die auffallende Übereinstimmung der Zusammensetzung aller aus dem Ononin gewonnenen Derivate mit zwei Formeln



einerseits und der nicht allzugroße Unterschied in den Molekulargewichten beider andererseits, machten es wünschenswert, die Entscheidung durch einen weitem Versuch zu stützen. Da da Ononetin sich in vielen Lösungsmitteln leicht löst, schien es zu einer Molekulargewichtsbestimmung gut geeignet und diese wurde deshalb unter Verwendung von Äther als Lösungsmittel vorgenommen. Sie bestätigte die Richtigkeit der kleineren Formel.

In folgender Übersicht sind alle wichtigeren Ononinderivate nebst den bei ihrer Analyse gefundenen Zahlen und den für beide Formeln berechneten Werten zusammengestellt.

Substanz	Gefundene Werte	Berechnet unter Zugrundelegung der Ononinformel $C_{25}H_{28}O_{11}$	Berechnet unter Zugrundelegung der Ononinformel $C_{29}H_{32}O_{13}$
Ononin	C 60.01 H 5.32	59.76 5.18	59.18 5.45
Onospin	C 59.92 H 5.86	60.76 5.49	60.00 5.71
	C 59.24 H 5.43	69.23 5.13	69.47 5.26
Ononetin	Mol.-Gew. } 290 308	312	380
	Methoxy! 8.58	9.93	8.16

Substanz	Gefundene Werte	Berechnet unter Zugrundelegung der Ononinformel $C_{25}H_{26}O_{11}$	Berechnet unter Zugrundelegung der Ononinformel $C_{29}H_{32}O_{13}$
Formnononetin	C 70.63 H 4.88	70.80 4.31	70.77 4.61
	Methoxyl..... 8.31	9.63	7.94
Norformnononetin	C 70.39 H 4.06	70.13 3.89	70.21 4.25
	C 68.87 H 4.49	69.23 4.39	69.44 } Monoacetylverbindung 4.63 } 68.35 } Diacetylverbindung 4.64 }
Acetylformnononetin	Mol.-Gew. 293	364	432 } Monoacetylverbindung 474 } Diacetylverbindung

Acetylmononetin <i>a)</i>	C 69·47 H 4·88	69·84 } (Diacylverb. —H ₂ O) 4·76 }	69·95 } (Diacylverbindung —H ₂ O) 4·93 }
Acetylmononetin <i>b)</i>	C 65·55 H 5·29	65·75 } (Triacylverb.) 5·02 } 65·00 } (Tetraacylverb.) 5·00 }	65·70 } Tetraacylverbindung 5·11 } 65·08 } Pentaacylverbindung 5·08 }
	Acetyl 34·20	29·45 Triacylverb. 35·83 Tetraacylverb.	31·39 Tetraacylverbindung 36·40 Pentaacylverbindung
Methylformononetin	C 71·12 H 4·87	71·43 4·76	71·29 } Monomethylformononetin 4·95 } 71·77 } Dimethylformononetin 5·26 }
	Methoxyl 18·16	18·45	15·30 Monomethylformononetin 22·25 Dimethylformononetin
Methylononetin	C 69·45 H 5·67	69·93 5·52	70·05 } Monomethylononetin 5·58 } 70·59 } Dimethylononetin 5·88 }

Es geht wohl hieraus mit ziemlicher Sicherheit hervor, daß die Formel $C_{25}H_{26}O_{11}$ als der richtige Ausdruck für die Zusammensetzung des Ononins angesehen werden muß.

Nebst den Molekulargewichtsbestimmungen sprechen hierfür besonders die gefundenen Werte für Methoxyl. Abgesehen davon, daß die Methoxylbestimmung im Methylformononetin gar nicht für die größere Formel stimmt, ist es auch sehr unwahrscheinlich, daß bei der Methoxylbestimmung im Ononetin und Formononetin zuviel Methoxyl gefunden wurde, da reine Jodwasserstoffsäure zur Verwendung kam.

Um zu sehen, ob bei der Lösung des Formononetins in kalter Kalilauge eine tiefergreifende Veränderung des Moleküls stattfindet oder ob lediglich die Bildung eines Kaliumsalzes erfolgt, wurde das Formononetin aus der alkalischen Lösung durch Säuren ausgefällt. Es zeigte sich hierbei, daß die Verbindung unverändert wieder ausfällt. Bei der Lösung des Formononetins in Alkalien konnte die Beobachtung gemacht werden, daß diese Verbindung, die sich ohnehin nur sehr langsam in Alkalien löst, manchmal darin nahezu unlöslich ist. Worauf dieses verschiedene Verhalten des auf gleiche Weise aus demselben Ononin dargestellten Formononetin, das auch sonst keine Verschiedenheit aufwies, zurückzuführen sei, konnte bisher nicht ermittelt werden.

In meiner letzten Mitteilung über das Ononin habe ich berichtet, daß bei der Kaliumhydroxydschmelze des Formononetins β -Resorcylsäure erhalten werden konnte. Um die Konstitution des Ononins weiter aufzuklären, habe ich vorerst die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf die β -Resorcylsäure studiert. Es zeigte sich, daß diese Verbindung verhältnismäßig leicht oxydierbar ist und beispielsweise durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung vollständig in Wasser und Kohlendioxyd übergeführt wird. Damit war die Möglichkeit einer Zerstörung desjenigen Komplexes gegeben, der bei der Kaliumhydroxydschmelze die β -Resorcylsäure liefert und es war somit Hoffnung vorhanden, auf diesem Wege ein weiteres Teilstück des Moleküls zu erhalten. Die Erwartung bestätigte sich, denn bei der Oxydation des Formononetins in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat konnte

Anissäure gewonnen werden. Daß die Anissäure aus dem β -Resorcylsäurerest entstehe, ist wohl ohneweiters ausgeschlossen, eher könnte es möglich erscheinen, daß der Anissäurerest bei der Kaliumhydroxydschmelze β -Resorcylsäure liefere.

Die Kaliumhydroxydschmelze der Anissäure wurde bereits von Barth studiert und hiebei *p*-Oxybenzoesäure erhalten. Ich habe den Versuch unter Einhaltung der bei der Kaliumhydroxydschmelze des Formononetins beobachteten Bedingungen wiederholt und dasselbe Resultat wie Barth erhalten. Die Untersuchung der neben Anissäure entstehenden Oxydationsprodukte zeigte, daß sie ebenfalls aus dem Anissäurekomplex stammen und vermutlich als Zwischenprodukte der Oxydation aufzufassen sind. Die nähere Untersuchung dieser Substanz war ihrer geringen Menge wegen nicht durchführbar. Es gelang auch nicht, durch unvollständige Oxydation Zwischenprodukte in solcher Menge zu erhalten als zu ihrer genaueren Untersuchung erforderlich wäre.

Da es mir wünschenswert erschien, bei der Oxydation des Formononetins beide Reste, den β -Resorcylsäure- und den Anissäurerest auf einmal zu fassen, versuchte ich die Verwendung anderer Oxydationsmittel, erhielt aber nur mittels Salpetersäure kristallisierte Stoffe. Doch auch bei Verwendung von Salpetersäure wäre eine Trennung der Oxydationsprodukte nur bei größerem Materialaufwand möglich und ich begnügte mich daher mit der Isolierung einer einzigen Verbindung, die sich als ein Trinitrodioxybenzol erwies. Von der Styphninsäure, mit der diese Verbindung große Ähnlichkeit zeigt, unterscheidet sie sich etwas im Schmelzpunkt und überdies dadurch, daß das — dem styphninsäuren Silber übrigens zum Verwechseln ähnliche — Silbersalz bei 100° wasserfrei ist. Voraussichtlich handelt es sich hier um eine mit der Styphninsäure isomere Verbindung.

Aus der zur Oxydation des Formononetins verbrauchten Kaliumpermanganatmenge berechnet sich, daß für jedes Formononetinmolekül 18 Atome Sauerstoff verbraucht wurden, was mit der Menge, die zur Oxydation des Moleküls zu Anissäure, Kohlendioxyd und Wasser nötig ist (20 Atome O für

jedes Molekül), nahe übereinstimmt. Hieraus folgt, daß eine größere Formel als $C_{19}H_{14}O_5$ für das Formononetin unwahrscheinlich ist.

Da außer solchen Spaltstücken, die aus dem Anissäurekomplex stammen, keine anderen aufgefunden wurden, müßte bei der Oxydation eines größeren Moleküls eine wesentlich größere Sauerstoffmenge erforderlich sein. Andererseits macht aber der große Kaliumpermanganatverbrauch auch das Vorhandensein von doppelten Bindungen im Moleküle wahrscheinlich.

Um hierüber nähern Aufschluß zu erhalten, wurde das Verhalten des Formononetins beziehungsweise Ononetins gegen Brom untersucht. Beim Formononetin ergaben sich wegen der geringen Löslichkeit dieses Stoffes einige Schwierigkeiten.

Bei Verwendung einer Lösung von Brom in Eisessig und Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 125° war die Reaktion jedenfalls verwickelter Natur, denn beim Öffnen des Rohres entwich Bromwasserstoff und die Analyse des übrigens nicht vollkommen einheitlichen Produktes zeigte, daß zumindestens teilweise Substitution stattgefunden haben mußte.

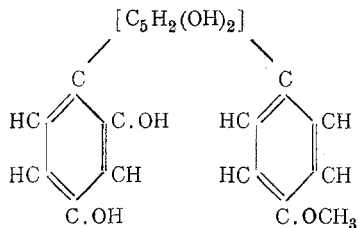
Wird die Lösung von Formononetin in möglichst wenig Kalilauge mit Bromwasser versetzt, so fallen ebenfalls bromhaltige Verbindungen aus, die aber auch nicht völlig rein erhalten werden können; es scheint, daß auch beim Umkristallisieren geringe Veränderungen stattfinden. Jedenfalls steht fest, daß auf diesem Wege Substanzen entstehen, die keine reinen Additionsprodukte sind, ja möglicherweise sogar größtenteils durch Substitution entstanden sind.

Einen näheren Einblick in diese Verhältnisse gestattete die Untersuchung der Einwirkung von Brom auf Ononetin. Wird eine Lösung von Ononetin in Chloroform mit einer Lösung von Brom in Chloroform versetzt, so werden rasch etwas mehr als 4 Atome Brom aufgenommen. Trotzdem lassen sich aus der Lösung keine Verbindungen gewinnen, die mehr als etwas über 2 Atome Brom enthalten. Es mußte also beim Umkristallisieren, teilweise schon beim Verdunsten

der Chloroformlösung, Brom weggegangen sein. Die Analyse der ebenfalls nicht einheitlichen Produkte weist gleichfalls auf teilweise Substitution hin.

Scheinbar ähnliche Verhältnisse sind in letzter Zeit von Karl Hell und H. Stockmayer¹ und Karl Hell und H. Bauer² bei aromatischen Propenverbindungen beobachtet worden. Wird nämlich beispielsweise das Anisylphenylpropen in Chloroform- oder Ätherlösung mit Brom behandelt, so bildet sich ein Dibromid, das jedoch schon beim Verdunsten des Lösungsmittels unter Bromwasserstoffentwicklung in 1-Phenyl-1-Anisyl-2-Brompropen übergeht, das bei weiterer Einwirkung von Brom Bromsubstitutionsprodukte bildet. Worauf dieses eigentümliche Verhalten zurückzuführen ist, bedarf wohl noch weiterer Untersuchung, doch scheint es sicherzustehen, daß gewisse Atomgruppierungen die Bildung beständiger Bromadditionsprodukte verhindern. Ein solcher Fall dürfte nun auch im Ononinmoleküle vorliegen; ein merkwürdiges Zusammentreffen der Beobachtungen liegt darin, daß das Ononin ebenfalls einen Anisylkomplex enthält.

Aus allen bisher angestellten Versuchen läßt sich nun zunächst für das Ononetin folgende Strukturformel aufstellen:



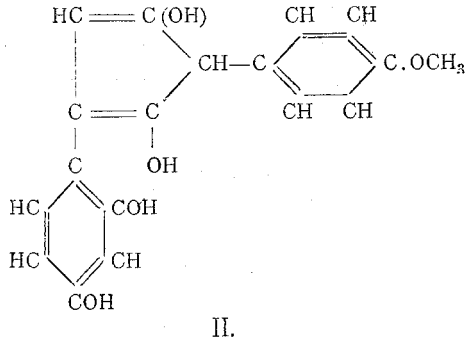
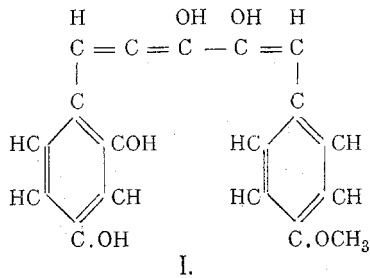
Was die Konstitution der Gruppe $C_5H_2(OH)_2$ anbelangt, so muß diese schon wegen der Vierwertigkeit des Kohlenstoffes doppelte Bindungen aufweisen; zwei doppelte Bindungen sind durch die Untersuchung der Einwirkung des Broms auf das Ononetin experimentell erwiesen. Für das

¹ Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., 37, 225 bis 230.

² Ibid. 230 bis 233.

Vorhandensein doppelter Bindungen spricht ferner das Verhalten des Ononetins gegen alkalische Kaliumpermanganatlösung.

Die Frage, ob der Komplex $C_5H_2(OH)_2$ eine offene Kette bildet oder ob er ringförmig ist, muß vorderhand noch unbeantwortet bleiben und sie dürfte nur unter Verwendung von größeren Ononinmengen gelöst werden können. Für beide Fälle ließen sich aber auch jetzt schon Strukturformeln angeben.



Aus Formel I lassen sich durch Vertauschung der doppelten Bindungen sowie der Wasserstoffatome und Hydroxylgruppen mehrere andere ableiten, die aber alle denselben Typus vorstellen; ebenso wären auch noch andere zyklische Formeln möglich. Meiner Ansicht nach haben die Formeln vom Typus I mehr Wahrscheinlichkeit, denn sie lassen sowohl die Bildung von Anissäure bei der Oxydation als auch die Entstehung von β -Resorcylsäure bei der Kalischmelze etwas ungezwungener erklären. Was das Formononetin betrifft, so

unterscheidet sich dieses vom Ononetin erstens dadurch, daß eine Hydroxylgruppe an Stelle von Wasserstoff das Radikal Formyl enthält, dann aber auch durch das Vorhandensein einer äthylenoxydartigen Bindung an Stelle zweier Hydroxylgruppen. Es ist bisher nicht möglich, den Ort der äthylenoxydartigen Bindung anzugeben oder festzustellen, in welches Hydroxyl das Ameisensäureradikal eingetreten ist. Soviel aber kann gesagt werden, daß es wahrscheinlich ist, daß eine Hydroxylgruppe des Resorcylsäurerestes entweder verestert ist oder an der äthylenoxydartigen Bindung teilnimmt, denn sonst wäre die geringe Löslichkeit des Formononetins in Kalilauge schwer erklärlich. Ebenso bleibt es vorläufig dahingestellt, in welchem Hydroxyl der Zuckerrest im Ononin enthalten ist.

Vielleicht gelingt es mir durch synthetische Versuche, die ich demnächst anstellen werde, noch etwas Näheres über den feineren Bau des Ononinmoleküls zu erfahren.

Anmerkung. Bei der Kaliumhydroxydschmelze des Formononetins entstehen geringe Mengen einer Verbindung, die durch Eisenchlorid grün gefärbt wird; man könnte nun geneigt sein, hieraus auf das Vorhandensein eines Brenzkatechin- oder Protokatechusäurerestes im Ononinmoleküle zu schließen. Nun wird aber das Vorhandensein eines solchen durch keine andre Beobachtung bestätigt, andererseits entsteht auch bei der Kaliumpermanganatoxydation eine Verbindung, die durch Jodwasserstoff in eine Substanz verwandelt wird, die die gleiche Eisenreaktion zeigt, aber sicher kein Brenzkatechinderivat ist. Möglicherweise könnte die Bildung einer vom Brenzkatechin sich ableitenden Verbindung in der Kalischmelze auch unter Vermittlung der β -Resorcylsäure erfolgen, da nach den Beobachtungen von Barth Resorcin bei der Alkalischmelze geringe Mengen von Brenzkatechin liefert.

Experimenteller Teil.

Überführung von Formononetin in Ononetin.

Um zu entscheiden, ob das Ononetin zum Formononetin in derselben Beziehung steht wie eine Oxysäure zum zugehörigen Lakton, wurde die Darstellung des Ononetins aus Formononetin auf folgende Weise vorgenommen.

3 g Formononetin wurden mit Barytwasser eine Stunde gekocht, die erhaltene Lösung abgekühlt und gewaschenes Kohlendioxyd eingeleitet. Nachdem der Niederschlag noch über Nacht gestanden hatte, wurde er abfiltriert (das Filtrat gibt mit Salzsäure nur noch eine sehr schwache Trübung) und hierauf mit Alkohol extrahiert. Die alkoholische Lösung gibt nach Zusatz von Wasser und Umkristallisieren der ausfallenden Kristalle reines Ononetin. Es wird also diese Verbindung durch Kohlensäure aus alkalischen Lösungen ausgefällt, trotzdem sich das Ononetin in Natriumcarbonatlösung unter Kohlendioxydentwicklung löst. Anschließend möchte ich erwähnen, daß es mir nun auch gelungen ist, eine Methode zur Darstellung von reinem Ononetin aus Formononetin zu finden. Zu diesem Zwecke wird die durch Kochen von Formononetin mit Barytwasser erhaltene Lösung nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Äther ausgeschüttelt und der Ätherrückstand aus viel heißem Wasser umkristallisiert. Vom Wasser ist womöglich schon das erstmal so viel anzuwenden, daß alles beim Kochen in Lösung geht, da sich sonst die unlösliche Modifikation bildet, die ein Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol erfordert. Die aus Wasser beim Erkalten ausfallenden Kristalle sind nahezu ganz farblos.

Molekulargewichtsbestimmung des Ononetins.

Formononetin löst sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln so schwierig, daß eine Molekulargewichtsbestimmung selbst auf ebullioskopischem Wege kaum durchführbar erscheint, wenigstens haben Versuche, die ich in dieser Richtung anstellte, nicht zum Ziele geführt. Hingegen ist das Ononetin

weitaus leichter löslich und deshalb für Molekulargewichtsbestimmungen geeignet. Ich habe als Lösungsmittel absoluten Äther benützt, trotzdem Hlasiwetz die Verbindung als nur »etwas löslich in warmem Äther« bezeichnet. Daß sich Ononetin reichlich in Äther löst, geht schon daraus hervor, daß ich es bei seiner Darstellung nahezu quantitativ mit kaltem Äther aufnehmen konnte.

Der Grund für diesen Widerspruch liegt darin, daß auch Äther bei längerer Einwirkung die Löslichkeit des Ononetins wesentlich verringerte. So war auch das nach der Molekulargewichtsbestimmung aus der ätherischen Lösung bei deren Erkalten ausgefallene Ononetin in diesem Lösungsmittel wesentlich schwerer löslich.

	Gewicht		Konzentration	Erhöhung	Gefundenes Molekulargewicht	Berechnetes Molekulargewicht für $C_{18}H_{16}O_5$
	des Lösungsmittels	der Substanz				
1.	15·05 g	0·4856 g	3·227	0·234°	290	312
2.	15·05	0·7945	5·279	0·362	308	

Einwirkung von Ammoniak auf Ononetin.

Wird Ononetin mit verdünnter Ammoniaklösung übergossen, so löst es sich darin auf. Die Lösung färbt sich bald grün und beim Stehen an der Luft scheiden sich allmählich Kristallkrusten aus, die, nach dem Trocknen mit Kalilauge erwärmt, keinen Geruch nach Ammoniak entwickeln. Nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol zeigen sie die charakteristische Form der Ononetinkristalle, wie auch deren Schmelzpunkt. Ein gewisser Unterschied, vielleicht von einer geringen Menge anhaftender Verunreinigungen herrührend, ist aber doch vorhanden, denn sie lösen sich in Kalilauge mit grüner Farbe und aus dieser Lösung fällt Salzsäure eine braunschwarze, harzige Masse.

Einwirkung von kalter, verdünnter Kalilauge auf Formononetin.

Wird feingepulvertes Formononetin mit verdünnter, beiläufig achtprozentiger Kalilauge andauernd geschüttelt, so löst es sich darin mit gelber Farbe auf. Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure fällt aus dieser Lösung eine gallertartige Masse aus, die abfiltriert, dann noch feucht mit Alkohol verrieben und schließlich durch Erhitzen darin gelöst wurde. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung tritt die Ausscheidung farbloser, mikroskopischer Nadelchen ein, die bei 263° schmelzen. Das Formononetin wird demnach aus seiner alkoholischen Lösung durch verdünnte Schwefelsäure unverändert wieder ausgeschieden.

Nicht immer geht die Lösung des Formononetins in Kalilauge gleich leicht vor sich; manchmal scheint die Löslichkeit der Kristalle so gering zu sein, daß man unbedingt erwärmen muß (es genügt gelindes Erhitzen), um vollständige Lösung zu erzielen.

Da die schwerer löslichen Kristalle auf die gleiche Weise erhalten wurden, sich sonst auch vollkommen identisch mit den leichter löslichen erwiesen, fällt es schwer, einen Grund für dieses Verhalten anzugeben. Ausdrücklich betont sei noch, daß in beiden Fällen in der Reibschale zerriebenes Formononetin zur Verwendung kam. Die meisten in dieser Arbeit mitgeteilten Versuche wurden mit der leichter löslichen Substanz¹ ausgeführt, die Oxydationsversuche und die Kalischnmelze mit beiden.

Oxydation des Formononetins mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.

4 g Formononetin wurden in 25 cm^3 Normalkalilauge unter schwachem Erwärmen gelöst und zur abgekühlten gelben Lösung so lange Kaliumpermanganatlösung (Normallösung) zufließen gelassen, als Entfärbung eintrat. Die Flüssigkeit

¹ Diese wurde auch in den meisten Fällen bei der Darstellung des Formononetins erhalten.

erwärmt sich hiebei ziemlich stark, weshalb von Zeit zu Zeit gekühlt werden muß. Im ganzen wurden 750 cm^3 Kaliumpermanganatlösung verbraucht. Ganz vollkommen ist die Oxydation aber auch bei dieser Menge noch nicht, da bei mehrstündigem Stehen noch Entfärbung eintritt; die Reaktion wurde jedoch nicht weitergeführt.

Die von dem massenhaft ausgeschiedenen Braunstein abfiltrierte Flüssigkeit wurde durch einige Tropfen schwefliger Säure entfärbt und dann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Der Zusatz der Säure bewirkte starkes Aufbrausen (CO_2) und Ausscheidung von winzigen, farblosen Kriställchen. Die saure Flüssigkeit (*F*) wurde nun mit Äther extrahiert, der Äther verdunstet und der Rückstand aus heißem Wasser mehrmals umkristallisiert. Man erhält so lange, farblose Nadeln, die bei 183 bis 184° schmelzen.

Die Kristalle sind in kaltem Wasser nahezu unlöslich und auch in heißem Wasser ziemlich schwer löslich; Alkohol und Äther lösen schon in der Kälte reichliche Mengen. In Natriumcarbonatlösung löst sich die Verbindung unter Aufbrausen; sie ist demnach eine Säure.

Eine geringe Menge von dieser wurde in Ammoniak gelöst, das überschüssige Ammoniak durch Abdunsten entfernt und die verdünnte Lösung des Ammoniumsalses mit Silbernitratlösung versetzt; es fällt ein weißer, chloresilberähnlicher Niederschlag aus, der aus viel heißem Wasser umkristallisiert, nadelförmige Kristalle liefert.

Die Analyse des Silbersalzes lieferte folgende Zahlen:

- I. $0\cdot2752\text{ g}$ Substanz gaben $0\cdot0655\text{ g H}_2\text{O}$, $0\cdot3707\text{ g CO}_2$ und $0\cdot1142\text{ g Ag}$.
 II. $0\cdot2709\text{ g}$ Substanz gaben $0\cdot0636\text{ g H}_2\text{O}$, $0\cdot3676\text{ g CO}_2$ und $0\cdot1125\text{ g Ag}$.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{Ag}$
	I.	II.	
C	36·74	37·00	37·06
H	2·64	2·61	2·70
O	19·13	18·86	18·55
Ag	41·49	41·53	41·69

¹ I und II von verschiedener Darstellung.

Die Analyse weist demnach auf eine Methoxybenzoesäure hin und zwar muß mit Rücksicht auf den Schmelzpunkt bei der Oxydation Anissäure entstanden sein. Da die Reaktionen dieser Säure nicht besonders charakteristisch sind, wurde eine Methoxylbestimmung vorgenommen.

0·1968 g Substanz gaben im Pregl'schen¹ Methoxylbestimmungsapparate 0·3027 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für 1 O·CH ₃ in C ₈ H ₈ O ₃
O·CH ₃	20·30	20·39

Der Inhalt des Methoxylbestimmungskölbchens wurde mit schwefliger Säure entfärbt und hierauf mit Äther extrahiert, der Äther verdunstet und der Rückstand aus wenig heißem Wasser kristallisiert. Die auf diese Weise gewonnenen Kristalle schmelzen bei 212°, zersetzen sich beim raschen Erhitzen unter Entwicklung eines starken Phenolgeruches und zeigen auch sonst alle Eigenschaften der Paraoxybenzoesäure (ich erhielt bei Verwendung synthetischer reiner Paraoxybenzoesäure ebenfalls 212° als Schmelzpunkt; die Literatur gibt 210° an). Es unterliegt also keinem Zweifel, daß die bei der Oxydation des Formononetins gebildete Säure Anissäure ist.

Die erste Mutterlauge, die beim Umkristallisieren der rohen Anissäure erhalten worden war, enthält noch geringe Mengen anderer Stoffe. Wird sie bis auf einen kleinen Rest eingedampft, so scheiden sich neuerdings Kristalle aus, die um 155° schmelzen und zweifellos nicht ganz rein sind. Sie sind in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich, geben mit Eisenchlorid keine Reaktion und entfärben langsam alkalische Permanganatlösung. Von Natriumcarbonatlösung werden sie unter Entwicklung von Kohlendioxyd aufgenommen. Eine Methoxylbestimmung zeigte, daß sie methoxylhaltig sind.

¹ Dieser kompendiöse Apparat kann nur wärmstens empfohlen werden.

Auch die Mutterlauge dieser Kristalle enthält noch eine Verbindung gelöst. Wird diese nämlich bei gewöhnlicher Temperatur vollständig verdunsten gelassen, so hinterbleibt ein kristallinischer Rückstand, der abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und getrocknet, unscharf bei 74° schmilzt.

Auch diese Verbindung enthält Methoxyl.

0·1398 g Substanz lieferten 0·1490 g AgJ, entsprechend 14·07%.

Es ist wohl vollkommen ausgeschlossen, daß dieser Methoxylgehalt von beigemengter Anissäure herrührt, denn bei der geringen Löslichkeit dieser Verbindung in Wasser können wenige Kubikzentimeter kalter Lösung unmöglich so viel Substanz enthalten als nötig wäre, um die hohe Methoxylzahl zu geben.

Die mit Äther extrahierte Flüssigkeit *F* (siehe p. 569) wurde nach der Neutralisation mit Natriumcarbonat eingedampft und der Rückstand mit Alkohol digeriert. Die alkoholische Lösung hinterläßt nach dem Verdunsten eine geringe Menge undeutlich kristallinischer Massen, die intensiv nach Anis riechen; auf Zusatz von Wasser verschmiert sich die Substanz. Eine genauere Untersuchung war aus Mangel an Material nicht möglich.

Wird die Auflösung des Formononetins in Kalilauge in der Kälte vorgenommen, so wird bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat zwar auch Anissäure erhalten (ein Teil der Analysen wurde an Anissäure gemacht, die auf diesem Weg erhalten war), ihre Reinigung ist aber viel umständlicher als bei dem vorstehend beschriebenen Verfahren. Am besten gelingt die Reinigung in diesem Falle durch Überführung in das Silbersalz und mehrmaliges Umkristallisieren. Es scheint eben, als ob die Oxydation zur Anissäure stufenweise erfolgen und die Vorbehandlung mit warmer Kalilauge die vollständige Oxydation begünstigen würde. Wie hartnäckig Verunreinigungen gerade an der Anissäure haften, dafür sind die Literaturangaben über den Schmelzpunkt dieser Verbindung ein Beleg.

Die meisten Chemiker gaben 174° als Schmelzpunkt an, bis Oppenheim und Pfaff 184° fanden, den ich an meiner reinen Verbindung bestätigen konnte.

Die bei der Oxydation des Formononetins erhaltene Anissäure gibt, wenn sie noch nicht vollkommen gereinigt ist, mit Jodwasserstoffsäure neben Paraoxybenzoesäure eine geringe Menge einer Verbindung, deren Lösung durch Eisenchlorid grün gefärbt wird. Wodurch diese grüne Färbung verursacht wird, konnte nicht ermittelt werden, denn neben Anissäure wurden immer nur die vorstehend beschriebenen Produkte erhalten; diese geben die Eisenreaktion aber auch erst nach dem Kochen mit Jodwasserstoffsäure.

Daß nicht etwa Protokatechusäure oder Brenzkatechin die Ursache sein kann, geht daraus hervor, daß, abgesehen von der Empfindlichkeit dieser Stoffe gegen Oxydationsmittel, ein zweiter methoxyhlältiger Rest schon durch den geringen Methoxylgehalt des Ononins vollkommen ausgeschlossen erscheint.

Wurde zur Oxydation eine geringere Menge Kaliumpermanganat verwendet, so konnte keine Anissäure isoliert werden. Man erhält dann durch Extraktion mittels Äther ölige, manchmal gewürzhaft, manchmal direkt cumarinartig riechende Rückstände, aus denen sich nur geringe Mengen kristallisierter Stoffe abscheiden ließen. So wurde bei Anwendung sehr geringer Permanganatmengen (auf 4 g Formononetin 200 cm^3 Normalkaliumpermanganat) ein Körper erhalten, der in Form eines bei 213 bis 214° schmelzenden kristallisierten Hydrazons isoliert werden konnte. Die Analyse ergab einen Gehalt von $71 \cdot 10\%$ Kohlenstoff und $5 \cdot 46\%$ Wasserstoff. Weil aber zur näheren Untersuchung der Substanz so viel Ononin verwendet werden müßte, daß die zu erwartenden Resultate hiezu jedenfalls in keinem Verhältnisse stehen würden, so unterblieb seine eingehendere Untersuchung.

Bei etwas größeren Mengen an Kaliumpermanganat treten vorwiegend die schon früher beschriebenen methoxyhlältigen Produkte vom Schmelzpunkt 150 bis 160° und 74° auf (vergl.

p. 571); auch ihre Mengen sind aber so klein, daß eine Reindarstellung und eingehendere Untersuchung aussichtslos erschien; nebstbei entstehen Spuren eines intensiv nach Cumarin riechenden Öles und sehr geringe Mengen an Anissäure.

Oxydation von Formononetin mit Salpetersäure.

3 g Formononetin wurden mit 100 cm^3 Salpetersäure (erzeugt aus 25 cm^3 Säure von der Dichte 1·4 und 75 cm^3 Wasser) unter Rückflußkühlung 2 $\frac{1}{2}$ Stunden gekocht. Es entweichen braune Dämpfe und auf der Flüssigkeit zeigen sich geschmolzene, ölige Massen, die allmählich größtenteils in Lösung gehen. Von der geringen Menge des ungelöst gebliebenen Öles¹ wurde noch heiß filtriert und das Filtrat erkalten gelassen.

Es gelangte eine kristallinische Masse vom Schmelzpunkt 186° zur Ausscheidung, während aus dem Filtrate hievon beim Verdunsten Kristalle vom Schmelzpunkt 148° erhalten werden konnten. Werden diese Kristalle mit etwas Kalilauge verrieben, so bleibt ein Teil ungelöst, während der Rest in Lösung geht. Aus dieser alkalischen Lösung scheidet Salpetersäure wieder Kristalle aus, die aber jedenfalls noch ein Gemenge mehrerer Verbindungen sind, wie schon der unscharfe Schmelzpunkt 150 bis 155° andeutet. Zu einer Trennung reichte ihre Menge nicht aus.

Das ungelöst gebliebene Kaliumsalz wurde mit Salpetersäure zersetzt und die dabei erhaltene Substanz in verdünntem Ammoniak gelöst. Die orangegefärbte Lösung wurde zum Sieden erhitzt und hierauf heiß mit Silbernitratlösung versetzt.

Beim Erkalten fiel ein dicker Niederschlag aus, der aus kugeligen Kristallaggregaten und Blättchen bestand. Er wurde in einer etwas größeren Menge heißen Wassers gelöst und die Lösung erkalten gelassen. Von den ausgeschiedenen goldgelben Blättchen wurde abfiltriert und das Filtrat verdunsten

¹ Es erstarrte beim Erkalten zu einem gelben Harze.

gelassen, wodurch allmählich büschelförmige Kristallkomplexe vom Aussehen des styphninsäuren Silbers zur Ausscheidung gelangten.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung lieferte folgende Zahlen:

0·2480 g Substanz gaben 0·1538 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für Ag ₂ C ₆ H N ₃ O ₈
Ag	46·67	47·06

Der Schmelzpunkt der aus dem Silbersalz durch Salpetersäure gewonnenen freien Säure lag bei 163°; sie ist in vollkommen trockenem Zustande nahezu weiß, wird aber beim Befeuchten mit Wasser intensiv gelb.

Die oben gefundenen Zahlen stimmen für ein Trinitrodioxybenzol. Da Styphninsäure, auf die das Aussehen der Kristalle des Silbersalzes hinweisen würde, bei 175° schmilzt und styphninsäures Silber bisher stets mit einem Molekül Kristallwasser, das bei 100° nicht entweicht, beobachtet wurde, ist es zum mindesten wahrscheinlich, daß ein Isomeres dieser Verbindung vorliegt.¹ Aller Wahrscheinlichkeit wird sich dieses bloß durch die Stellung der Nitrogruppen unterscheiden.

Einwirkung von Brom auf das Formononetin in alkalischer Lösung.

Nachdem sich das Formononetin in den gebräuchlichen indifferenten Lösungsmitteln nur schwer löst, so wurde versucht, die Bromierung in alkalischer Lösung durchzuführen. Zu diesem Zwecke wurden 4 g Formononetin unter Schütteln in verdünnter, kalter Kalilauge unter Vermeidung eines Überschusses von letzterer gelöst und hierauf so lange Bromwasser zugesetzt, bis ein deutlicher Überschuß vorhanden war. Dies ist außer an der Farbe der Flüssigkeit auch noch daran zu erkennen, daß weiterer Zusatz keinen Niederschlag mehr erzeugt. Der orangerote Niederschlag wurde abfiltriert, mit

¹ Versuche hierüber sind im Gange und werden demnächst veröffentlicht werden.

Wasser gründlich gewaschen und nach dem Trocknen¹ mit Alkohol gekocht, wobei fast nichts in Lösung ging. Die heiße, dunkelrotbraune Lösung lieferte beim Erkalten eine geringe Menge einer bei 250 bis 256° schmelzenden Substanz, die sich bei weiterer Untersuchung als identisch mit der Hauptmasse des Bromierungsproduktes erwies; die Mutterlauge dieser Substanz lieferte nur Spuren eines rotbraunen, amorphen Stoffes.

Der in Alkohol ungelöst gebliebene Anteil des Bromierungsproduktes wurde nun mit einer zur Lösung nicht ausreichenden Menge Xylol am Rückflußkühler gekocht, hierauf filtriert und der Rückstand neuerdings mit heißem Xylol behandelt, bis alles bis auf einen ganz geringen Rest in Lösung gegangen war. Dieser Rest, dessen Menge zur Analyse nicht hinreichte, war dunkelgefärbt und sinterte in der Schmelzpunktskapillare allmählich zusammen, ohne jedoch selbst bei 270° schon ganz geschmolzen zu sein.

Die heißen, xylolischen Lösungen schieden beim Erkalten aus mikroskopischen Prismen bestehende Kristalle aus; die erste Fraktion (1 g) zeigte den Schmelzpunkt 249 bis 251°, die zweite (4 g) schmolz bei 252°. In Bezug auf das Verhalten zu Lösungsmitteln erwiesen sich beide Fraktionen als identisch. Die Substanz ist in Wasser praktisch unlöslich, löst sich etwas in heißem Alkohol, leichter in heißem Benzol und noch leichter in heißem Xylol oder Eisessig.

Die Analyse der zweiten (reineren) Fraktion lieferte folgende Zahlen:

- I. 0·4635 g bei 105° getrockneter Substanz gaben 0·5030 g Silberbromid.
 II. 0·2657 g bei 120° getrockneter Substanz gaben 0·0370 g H₂O und 0·3770 g CO₂.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für		
		$C_{19}H_{14}O_5Br_4$	$C_{19}H_{10}O_5Br_4$	$C_{19}H_{11}O_5Br_3$
C	38·70	35·51	35·74	40·89
H	1·55	2·18	1·56	1·96
Br.....	46·18	49·84	50·16	42·93

¹ Der Rückstand roch selbst in vollkommen trockenem Zustande noch immer etwas nach Brom.

Um zu erfahren, ob sich die Substanz nicht durch ein andres Lösungsmittel noch weiter reinigen lasse, wurde sie aus heißem Eisessig umkristallisiert. Sie bestand nun abermals aus blendendweißen, winzigen Prismen, die bei 262° schmolzen und bei der Analyse folgende Werte lieferten:

0·2706 g bei 105° getrockneter Substanz gaben 0·0476 g H_2O und 0·3809 g CO_2 .

In 100 Teilen:

	Gefunden	
C	38·39	Berechnete Werte
H	1·95	siehe oben!

Trotz der geringen Änderung in der Zusammensetzung wichen die Zahlen also noch immer von den berechneten stark ab.

Eine Neudarstellung gab im wesentlichen dieselben Resultate, trotzdem nun bloß aus Alkohol umkristallisiert wurde. Die diesmal bei 242° schmelzende Substanz, die unter dem Mikroskope dasselbe Aussehen zeigte wie die früher erhaltenen Substanzen, lieferte bei der Brombestimmung folgende Werte:

0·4455 g Substanz gaben 0·4694 g AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden
Br.....	46·83

Um nun sichere Gewähr dafür zu haben, daß das Brom vom Anfang an im Überschusse vorhanden ist, wurde die Lösung des Formononetins in Kalilauge in Bromwasser getropft. Die amorphe, braungelbe Ausscheidung wurde nach dem Trocknen mit Eisessig am Rückflußkühler gekocht. Hierbei zeigte sich nun ein eigentümliches Verhalten; die anfangs dunkelbraunrote Flüssigkeit wird nämlich allmählich lichter, während sich im Kühler lichtbraune Dämpfe (Bromwasserstoff?) zeigen.

Aus der heißen Lösung schieden sich beim Erkalten mikroskopisch kleine, aus Prismen bestehende Kristalle aus, deren Schmelzpunkt bei 248 bis 249° lag. Nochmaliges Umkristallisieren aus Eisessig¹ erhöhte den Schmelzpunkt auf 250 bis 251°.

Die Löslichkeitsverhältnisse dieses Körpers waren die gleichen wie bei den vorhin beschriebenen Substanzen; mit Braunstein und konzentrierter Schwefelsäure lieferte er eine braune Flüssigkeit, die allmählich rot wurde.

Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

- I. 0·3977 g Substanz (vom Schmelzpunkte 249°) gaben 0·4474 g AgBr.
 II. 0·2465 g Substanz (vom Schmelzpunkte 251°) gaben 0·0400 g H₂O und 0·3409 g CO₂.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		C ₁₉ H ₁₄ O ₅ Br ₄	C ₁₉ H ₁₀ O ₅ Br ₄
C	37·72	35·51	35·74
H	1·80	2·18	1·56
Br.....	47·87	49·84	50·16

Es war demnach unmöglich, auf diesem Wege zu einem einheitlichen Körper zu gelangen und es mußte deshalb versucht werden, unter Verwendung eines andern, indifferenten Lösungsmittels zu bromieren. Hiezu schien sich am besten der Eisessig zu eignen, da dieser wenigstens bei höherer Temperatur größeres Lösungsvermögen sowohl für das Formononetin selbst als auch seine Bromierungsprodukte besitzt. Ein Versuch, bei gewöhnlicher Temperatur durch Stehenlassen von Formononetin mit einer Lösung von Brom in Eisessig und öfteres Schütteln zum Ziele zu gelangen, mißlang, da sich zwar ein bromhaltiger Körper bildet, die Ausbeute daran aber äußerst schlecht ist. Es wurde deshalb im Einschlußrohr bei höherer Temperatur gearbeitet.

¹ Aus der Mutterlauge konnten nur ganz geringe Mengen einer rötlich-braunen Masse von etwas geringerem Bromgehalt (47·04%) gewonnen werden.

Einwirkung von Brom auf Formononetin bei Gegenwart von Eisessig bei 125°.

2 g Formononetin wurden mit 20 cm^3 Eisessig und überschüssigem Brom in geschlossener Röhre auf 125° durch sieben Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten bestand der Rohrinhalt aus einer braunroten Flüssigkeit, in der Kristallkrusten schwammen; beim Öffnen des Rohres entwich ein an der Luft rauchendes Gas (Bromwasserstoff?). Der Rohrinhalt wurde filtriert und der Rückstand mit Eisessig gewaschen. Aus dem Filtrate wurde beim Verdunsten des Lösungsmittels eine sehr geringe Menge eines Kristallmehls erhalten, das bei 330° noch nicht schmilzt.

Der ungelöste Anteil des Reaktionsproduktes wurde mit Eisessig gekocht, wobei aber nur Spuren in Lösung gingen. Von andren Flüssigkeiten besitzt nur das Pyridin ein genügendes Lösungsvermögen, um praktisch in Betracht zu kommen. Es wurde deshalb in diesem Lösungsmittel, worin sich der Körper schon in der Kälte leicht löst, gelöst und die erhaltene Lösung in Wasser gegossen. Man erhält so eine milchige Flüssigkeit, aus der sich nach Zusatz von Salzsäure undeutlich kristallinische Flocken ausscheiden, die nach dem Trocknen ein weißes, bei 325° schmelzendes Pulver liefern.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

- I. 0·2877 g bei 105° getrockneter Substanz gaben 0·0346 g H_2O und 0·3600 g CO_2 .
 II. 0·5847 g Substanz gaben 0·7117 g AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_9O_5Br_5$
C	34·13	31·80
H	1·33	1·25
Br	51·79 *	55·79

Die Bromierung war also in diesem Falle wesentlich weiter gegangen als früher; gleichzeitig lassen auch die niedrigen Zahlen für Wasserstoff erkennen, daß hier ein Substitutionsprodukt vorliegt.

Einwirkung von Kalilauge auf das Bromformononetin.

Von dem Gedanken ausgehend, daß das bei der Behandlung des Bromformononetins mit heißer Kalilauge zu erwartende Bromononetin vielleicht leichter zu reinigen sein dürfte, wurde das Studium dieser Reaktion in Angriff genommen.

Zu diesem Zwecke wurde 1 g Bromformononetin (verwendet wurde die auf p. 575 beschriebene, durch Kristallisation aus Xylol erhaltene Substanz) mit 20 cm^3 Kalilauge (zehnprozentig) und 80 cm^3 Wasser eine Stunde am Rückflußkühler gekocht. Hierauf wurde mit Schwefelsäure angesäuert und der flockige Niederschlag abfiltriert. Der feuchte Niederschlag löst sich schon in kaltem Alkohol, verliert aber diese Eigenschaft beim Umkristallisieren. Die heiße, alkoholische Lösung liefert beim Erkalten glänzende Kristallschuppen, die bei 172 bis 174° schmelzen. Wurde aber die feuchte Masse längere Zeit im Wasserbade mit Alkohol gekocht, so liegt der Schmelzpunkt der sich dann beim Erkalten ausscheidenden Kristalle¹ bei 175 bis 176°; offenbar liegen also hier ähnliche Verhältnisse vor wie beim Ononetin selbst.

Die Substanz ist in Wasser vollständig unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem. Auch Benzol und Eisessig lösen in der Kälte nur wenig, in der Hitze aber reichliche Mengen. In kalter Kalilauge löst sich die Verbindung schon in der Kälte mit gelber Farbe. Braunstein und Schwefelsäure erzeugt eine violettrote Flüssigkeit.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

- I. 0·3001 g Substanz gaben 0·3448 g AgBr.
 II. 0·2154 g Substanz gaben 0·0471 g H₂O und 0·2856 g CO₂.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für		
		C ₁₈ H ₁₆ O ₅ Br ₄	C ₁₈ H ₁₂ O ₅ Br ₄	C ₁₈ H ₁₅ O ₅ Br ₃
C	36·16	34·17	34·39	42·98
H	2·43	2·53	1·91	2·98
Br	48·90	50·63	50·95	47·76

¹ Die aus der Mutterlauge gewonnenen Kristalle schmolzen bei 165° bis 166°.

Es liegen also hier analoge Abweichungen von den berechneten Werten vor wie beim Bromformononetin.

Einwirkung von Brom auf Ononetin.

Die weitaus größere Löslichkeit des Ononetins gestattete es, den Bromierungsprozeß in Chloroformlösung quantitativ zu verfolgen.

a) 0·8628 g Ononetin wurden mit Chloroform (50 cm^3) übergossen, wobei fast alles in Lösung ging; zu dieser Flüssigkeit wurde nun eine Lösung von Brom in Chloroform, deren Gehalt an Brom genau bestimmt worden war, aus einer Bürette so lange zufließen gelassen, bis das Brom im Überschuß vorhanden war. Das Ende der Reaktion wurde daran erkannt, daß ein Tropfen der Flüssigkeit, mit Zinkjodidstärkelösung geschüttelt, Blaufärbung der Stärke hervorrief. Vollkommen scharf war das Ende der Reaktion allerdings nicht zu erkennen, da in den späteren Stadien des Versuches der Verbrauch des Broms sehr langsam erfolgte; immerhin war die Methode genau genug, um die Anzahl der aufgenommenen Bromatome zu ermitteln. Für die oben angegebene Ononetinmenge wurden 13 cm^3 Bromlösung, entsprechend 0·99 g Brom, verbraucht.

Bei einem zweiten Versuche (b) wurden für 0·8161 g Ononetin 0·9464 g Brom verbraucht.

In beiden Fällen berechnet sich derselbe Bromverbrauch von 4·5 Atomen pro Molekül Ononetin $C_{18}H_{16}O_5$.

Nachdem nun nur eine gerade Anzahl von Bromatomen addiert werden kann, so folgt aus diesem Ergebnis, daß nach der Addition von vier Bromatomen eine Substitution beginnt; hiermit stehen nicht nur die weiter unten zu besprechenden Resultate, sondern auch die Tatsache im Einklange, daß die Bromaufnahme in den letzten Stadien sehr langsam verläuft, da die Substitution doch vermutlich langsamer erfolgen dürfte als die Addition.

Die Chloroformlösungen der erhaltenen Bromierungsprodukte wurden nun verdunsten gelassen und der kristallinische

¹ Der Rest verschwand nach Zusatz der Bromlösung sehr rasch.

Rückstand aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Hierbei wurden farblose, prismatische Kristalle erhalten, die aber bei beiden Darstellungen (*a*) und (*b*) etwas verschiedenes Aussehen zeigten, trotzdem von Ononetin gleichen Schmelzpunktes ausgegangen und auch der Versuch in der genau gleichen Weise durchgeführt worden war. Auch der Schmelzpunkt der beiden Produkte war nicht identisch. Die bei Versuch (*a*) erhaltene Substanz schmolz bei 133 bis 134° zu einer trüben Flüssigkeit, die erst bei 145° vollkommen klar wurde; die beim Versuche (*b*) gewonnenen Kristalle fingen bei 142° zu schmelzen an und waren bei 150° vollkommen verflüssigt.

In beiden Fällen gelang es nicht, durch Umkristallisieren zu scharf schmelzenden, identischen Produkten zu gelangen.

Gegen Lösungsmittel verhielten sich (*a*) und (*b*) nahezu gleich; beide sind schon in der Kälte in Alkohol, Benzol und Eisessig löslich, in Wasser aber selbst bei Siedehitze unlöslich. Mit Braunstein und Schwefelsäure liefern sie violettrote Flüssigkeiten. Alkalien lösen mit gelber Farbe.

Nachdem auch das vollständig reine Ononetin so lange unscharf schmilzt, als es nicht in die beständige Form übergegangen ist, wurden die beiden Bromierungsprodukte trotz ihrer unscharfen und abweichenden Schmelzpunkte analysiert.

Hierbei wurden folgende Zahlen erhalten:

- a*) I. 0.2268 g bei 120° getrockneter Substanz gaben 0.0541 g H₂O und 0.3487 g CO₂.
 II. 0.3797 g Substanz gaben 0.3550 g AgBr.
- b*) I. 0.2500 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0.0662 g H₂O und 0.3932 g CO₂.
 II. 0.3936 g Substanz gaben 0.3540 g AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für		
	I.	II.	C ₁₈ H ₁₆ O ₅ Br ₂	C ₁₈ H ₁₅ O ₅ Br ₃	C ₁₈ H ₁₃ O ₅ Br ₃
C	41.93	42.89	45.76	39.20	39.34
H	2.65	2.94	3.39	2.72	2.36
Br	39.88	38.27	33.90	43.56	43.71

Die Analysen lassen vor allem erkennen, daß weder in dem einen noch in dem andern Falle reine Substanzen vorlagen. Andererseits erfährt auch die schon oben angeführte Vermutung, daß eine teilweise Substitution stattgefunden hat, eine Bestätigung. Das Auffallendste aber ist der geringe Bromgehalt der Produkte, da nach dem Ergebnisse der Titration Substanzen mit mindestens vier Bromatomen im Moleküle zu erwarten gewesen wären. Da nun durch Kontrollversuche festgestellt worden war, daß das Brom auf das verwendete Chloroform nicht reagierte, so mußte Brom bei der weiteren Verarbeitung weggegangen sein; leider habe ich es versäumt, auf das Auftreten von Bromwasserstoff beim Verdunsten des Chloroforms genauer zu prüfen; möglicherweise wird auch beim Umkristallisieren an das Lösungsmittel Brom abgegeben, wenigstens wäre so auch die Verschiedenheit der Produkte, die aus dem gleichen Ausgangsmaterial bei genau gleichen Arbeiten erhalten wurden, erklärlich.

Immerhin glaube ich aus diesen Versuchen den Schluß ziehen zu dürfen, daß das Ononetin vier Bromatome zu addieren imstande ist, die aber jedenfalls sehr locker im Moleküle gebunden sind.

Zum Schlusse sei auch noch darauf hingewiesen, daß der durch direkte Bromierung des Ononetins erhaltene Körper nicht identisch ist mit dem aus Bromformononetin mittels Kalilauge dargestellten.

Der hohen kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien, die mir die Ausführung dieser Untersuchung durch eine neuerliche Subvention von 400 K. ermöglichte, spreche ich auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank aus.

Anmerkung. In meiner letzten Abhandlung über das Ononin hat sich ein Druckfehler eingeschlichen, indem bei Beschreibung der Methylierung des Formononetins der Zusatz von 10 g Jodmethyl nicht erwähnt wurde. Es muß deshalb auf p. 1174 (Monatshefte für Chemie, XXIV, p. 146), 14. Zeile von oben, nach »absoluten Methylalkohol«: »und 10 g Jodmethyl« eingeschaltet werden.
