

Über das Onocerin (Onocol)

(I. Mitteilung)

von

Franz v. Hemmelmayr.

Aus dem chemischen Laboratorium der Landesoberrealschule in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Jänner 1906.)

Allgemeiner Teil.

Gelegentlich meiner Untersuchungen über das Ononin war mir von der Firma E. Merck in Darmstadt unter der Bezeichnung »in Alkohol schwer lösliches Nebenprodukt bei der Ononindarstellung« ein hellbraun gefärbtes Pulver im Gewicht von über $\frac{3}{4}$ kg unentgeltlich überlassen worden.

Die nähere Untersuchung dieses Pulvers zeigte mir, daß es außer geringen Mengen Onon und einigen anderen nicht im reinen Zustande isolierten Substanzen, die teilweise Glykosidcharakter besitzen, vorwiegend Onocerin enthält.

Nachdem es mir gelungen war, eine verhältnismäßig einfache Methode zur Reingewinnung des Onocerins aufzufinden, schritt ich zum Studium dieses sonst wohl nur mit größeren Kosten in so beträchtlicher Menge erhältlichen Stoffes.

Eine etwas ausführlichere Arbeit über das Onocerin ist bereits vor 10 Jahren von H. Thoms¹ veröffentlicht worden.

Thoms stellte die Molekularformel der Verbindung mit $C_{26}H_{44}O_2$ fest und zeigte ferner, daß es ein zweisäuriger sekundärer Alkohol ist, denn er konnte durch Essigsäureanhydrid ein Diacetylprodukt und bei der Oxydation mit Chromsäure ein Diketon erhalten, dem er den Namen Onoketon beilegte.

¹ Ber. der Deutschen chem. Ges., 29, 2985 (1896).

Aus dem Onoketon erhielt er bei gemäßigter Oxydation Spuren von Essigsäure und Buttersäure (bloß durch den Geruch nachgewiesen) und eine Säure von der Zusammensetzung $C_{20}H_{40}O_2$ (oder $C_{20}H_{38}O_2$).

Bei der Oxydation mit überschüssiger Chromsäure in Eisessiglösung gelangte er zu einer amorphen Säure von der Zusammensetzung $C_{20}H_{30}O_5$.

Thoms hatte die Oxydation des Onocerins, beziehungsweise Onoketons stets bei höherer Temperatur vorgenommen. Ich versuchte nun zunächst, durch systematische Oxydation in der Kälte einen Einblick in den Verlauf des Oxydationsprozesses zu erhalten.

Durch wässrige Chromsäurelösungen wird das Onocerin, wie schon Thoms feststellte, auch in der Hitze nur schlecht angegriffen, so daß ich zu Eisessig als Lösungsmittel greifen mußte. Onocerin ist zwar in kaltem Eisessig unlöslich, doch löst sich sein Oxydationsprodukt, das Onoketon, darin leicht auf, so daß die vollständige Oxydation hiedurch gesichert erscheint. Trotzdem ich unter den verschiedensten Bedingungen mit kleinen und großen Mengen von Chromsäure arbeitete, konnte ich Säuren von dem Kohlenstoffgehalt, wie Thoms sie fand, nie erhalten. Außer Onoketon, dessen Menge je nach den größeren oder kleineren Mengen des verwendeten Oxydationsmittels wechselte, erhielt ich stets eine amorphe Säure von der Zusammensetzung $C_{20}H_{30}O_4$. Diese Säure ist, wie ich durch besondere Versuche fand, durchaus nicht als das Endprodukt der Oxydation aufzufassen, denn sie ist weiter oxydierbar, doch wird sie scheinbar von Chromsäure unter den gegebenen Bedingungen nur langsam angegriffen. Selbst bei beträchtlichem Überschuß an Chromsäure sinkt der Kohlenstoffgehalt nur wenig. Am besten ist es, auf 5 g Onocerin 10 g Chromsäure zu nehmen; doch ist es, wie erwähnt, von keinem besonderen Belang, wenn diese Menge etwas überschritten wird.

Die Säure ist aller Wahrscheinlichkeit nach zweibasisch, doch möchte ich ein abschließendes Urteil hierüber einer späteren Mitteilung vorbehalten, denn die neutralen Salze sind nur schwer erhältlich und bei einer amorphen Substanz ist jedenfalls Vorsicht doppelt geboten; ich habe deshalb in dieser

Abhandlung auch nur die Analyse des primären Silbersalzes, die, soviel ich beurteilen kann, unanfechtbar ist, mitgeteilt. Um zu sehen, ob heiße Chromsäure dasselbe Oxydationsprodukt liefert, wurde nun auch die Oxydation bei Siedehitze vorgenommen. Es entstand eine Säure, die, trotzdem sie in einigen Eigenschaften ganz wesentlich von der in der Kälte erhaltenen abwich, doch fast die gleiche Zusammensetzung zeigte. Der Kohlenstoffgehalt war hiebei etwas höher als der der Säuren, die bei gleichen Mengenverhältnissen in der Kälte entstanden waren; ich habe vorläufig der letzteren den Namen »Onocerin-säure«, der ersteren den Namen »Pseudoonocerin-säure« beigelegt. Auch die Pseudoonocerin-säure enthält mehr Kohlenstoff als die kohlenstoffärmere Säure von Thoms; letzterer hat jedenfalls einen noch größeren Überschuss an Chromsäure verwendet, denn ich konnte feststellen, daß auch bei der Oxydation in der Hitze eine langsame Abnahme des Kohlenstoffgehaltes stattfindet. Besonders betont sei jedoch, daß dieses Sinken erst nach Erreichen eines bestimmten Überschusses an Chromsäure eintritt; bis dahin erhält man konstante Werte.

Die Ermittlung des Zusammenhanges zwischen der Onocerin- und der Pseudoonocerin-säure bleibt einer späteren Untersuchung vorbehalten und möchte ich schließlich nur noch erwähnen, daß Thoms die Auffindung der Säure $C_{20}H_{40}O_2$ jedenfalls nur einem besonderen Umstande verdankte, denn mir gelang dies nie.

Die Verwendung von Eisessig als Lösungsmittel machte es unmöglich, die Bildung von Fettsäuren nachzuweisen, und versuchte ich deshalb, die Oxydation auf andere Weise zu bewerkstelligen.

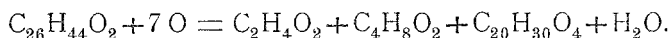
Zunächst versuchte ich Salpetersäure; es gelang nach einem umständlichen Verfahren, die Entstehung von Essigsäure und Buttersäure festzustellen, doch waren die Mengen so klein, daß sie nur durch den Geruch erkannt werden konnten. Die Salpetersäure lieferte überdies amorphe Nitrosäuren von je nach der Arbeitsmethode und der Konzentration der Säure wechselnder Zusammensetzung; kalte rauchende Salpetersäure gab vorwiegend Dinitro-, heiße konzentrierte Salpetersäure Trinitroonocerin-säure.

Kaliumpermanganat wirkt in neutraler oder alkalischer Lösung selbst in der Hitze sehr schlecht auf das Onocerin ein, in saurer Lösung oxydiert es vollständig zu Kohlendioxyd und Wasser, war also ebenfalls zum genannten Zwecke unbrauchbar.

Ich habe deshalb schließlich noch die Oxydation mit Chromsäure in einer Lösung des Onocerins in konzentrierter Schwefelsäure versucht. Es war so in der Tat möglich, etwas größere Mengen von Essigsäure und Buttersäure¹ zu erhalten und sie deshalb auch genauer zu charakterisieren.

Der nebenbei gebildeten, dunkel gefärbten, sauren Verbindung wurde keine besondere Aufmerksamkeit geschenkt, da sie allem Anscheine nach keine wertvollen Aufschlüsse gegeben hätte.

Da also alle Oxydationen, die diesbezügliche Untersuchungen gestatten, die Entstehung von Essigsäure und Buttersäure ergaben, ist es wohl auch gerechtfertigt, die Bildung dieser Säuren bei der Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung anzunehmen, so daß die betreffende Oxydationsgleichung dann lautet:



Es soll nun zunächst meine Aufgabe sein, wenn möglich die Konstitution der Säure $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_4$ zu ermitteln; diesbezügliche Versuche sind bereits im Gange.

Experimenteller Teil.

Verarbeitung des in Alkohol schwer löslichen Nebenproduktes bei der Gewinnung des Onocerins.

Eine größere Menge der genannten, dunkel gelbbraun gefärbten Rückstände wurde zunächst mit viel (mehreren Litern) Wasser ausgekocht, hierauf filtriert und das Filtrat erkalten gelassen. Hierbei trat die Ausscheidung einer geringen

¹ Selbst bei quantitativer Oxydation sind nur geringe Mengen zu erwarten, so z. B. aus 5 g Onocerin 0·77 g Essigsäure und 1·1 g Buttersäure.

Menge (etwas weniger als 0.5 g) einer weißen, in mikroskopisch kleinen Nadeln kristallisierenden Substanz vom Schmelzpunkt und den übrigen Eigenschaften des Onons¹ ein. Da außer diesem keine nennenswerte Menge irgend einer anderen Verbindung durch die Extraktion mit Wasser erhalten werden konnte, eine fraktionierte Kristallisation aus Alkohol oder einem anderen organischen Lösungsmittel bei der geringen Löslichkeit jedenfalls sehr kostspielig gewesen wäre, so wurde auf eine vollständige Zerlegung des Rohmaterials verzichtet und nur die Reingewinnung des, wie ein Vorversuch ergab, die Hauptmenge bildenden Onocerins ins Auge gefaßt. Nach mehreren diesbezüglichen Versuchen wurde die im folgenden beschriebene Methode als die zweckmäßigste erkannt.

50 g des Rohmaterials wurden in einem $1\frac{1}{2}$ l fassenden Kolben mit verdünnter Schwefelsäure (1000 cm^3 Wasser, 80 cm^3 konzentrierte Schwefelsäure) mehrere Stunden auf dem Wasserbade digeriert. Die schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, die deutliche Zuckerreaktion gab, wurde abfiltriert und der Rückstand neuerdings mit verdünnter Schwefelsäure digeriert, wobei nur noch schwache Färbung eintrat. Nach abermaligem Filtrieren wurde der Rückstand mit verdünnter Kalilauge übergossen und damit einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Die abfiltrierte alkalische Lösung war dunkel gefärbt und gab beim Ansäuern dunkle amorphe Flocken, die nicht näher untersucht wurden. Der ungelöst gebliebene Anteil war nach dem Waschen mit Wasser blendend weiß, zeigte eigentümlichen Seidenglanz und bestand, wie der Schmelzpunkt (232°) lehrte, aus fast reinem Onocerin. Zur vollständigen Reinigung wurde das Onocerin aus kochendem Eisessig umkristallisiert.

Dieses Lösungsmittel ist der Verwendung von Alkohol oder Essigäther entschieden vorzuziehen, da das Onocerin darin weitaus leichter löslich ist. Aus einer Lösung in 1400 cm^3 heißem Eisessig schieden sich beim Erkalten 36 g Onocerin aus (in der Mutterlauge blieb nur eine geringe Menge), während diese Menge (nach Thoms) 14.400 cm^3 Alkohol erfordert hätte.

¹ Vergl. Monatshefte für Chemie, 23, 138 (1902).

Das Onocerin war nach einmaligem Umkristallisieren aus Eisessig vollkommen rein, zeigte den Schmelzpunkt 232° und lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

0·1741 g bei 105° getrocknete Substanz gaben 0·1793 g H_2O und 0·5137 g CO_2 .

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für $C_{26}H_{44}O_2$ (Formel von Thoms)
C	80·47	80·41
H	11·44	11·24

Zu den bekannten Eigenschaften habe ich nur hinzuzufügen, daß das Onocerin sublimierbar ist; das sublimierte Onocerin besitzt einen durchdringenden Kampfergeruch, von dem es durch Umkristallisieren befreit werden muß.

Die Ausbeute aus 50 g Rückstand betrug im Durchschnitt etwas mehr als die Hälfte chemisch reines Onocerin.

Oxydation des in Eisessig suspendierten Onocerins durch Chromsäure (CrO_3) in der Kälte.

Bevor ich die einzelnen Versuche näher beschreibe, will ich zunächst allgemein den dabei eingeschlagenen Weg ausführlicher darlegen.

Die sorgfältig gewogene Onocerinmenge wurde in Eisessig suspendiert und dazu allmählich eine genau gewogene Menge von reiner Chromsäure, die in reinem Eisessig gelöst¹ war, hinzugefügt. Der Zusatz geschah stets so, daß eine Erwärmung, die besonders anfangs leicht eintritt, vermieden wurde; bei größeren Mengen Chromsäure waren demgemäß 2 bis 3 Tage erforderlich. Bald nach Zusatz der Chromsäure tritt grüne Färbung auf und das Onocerin geht allmählich in Lösung; meist waren bei 5 g Onocerin 3 g CrO_3 nötig, um Lösung zu bewirken.

Die Verarbeitung des Oxydationsproduktes war mit einiger Schwierigkeit verbunden, da Zusatz von Wasser wohl die

¹ Heiß gelöst und die Lösung wieder abgekühlt.

Ausscheidung einer festen Substanz bewirkt, diese aber so fein verteilt ist, daß die Filtration ungemein langsam vonstatten geht. Ausschütteln mit Äther entzieht nebst dem Oxydationsprodukt auch viel Essigsäure, so daß die weitere Verarbeitung erschwert wird; überdies wird auch von der sauren Flüssigkeit viel Äther zurückgehalten.

In einzelnen Fällen, wo die Filtration gar zu langsam vor sich ging, war ich trotzdem genötigt, mit Äther auszuschütteln. Die weitere Verarbeitung geschah dann in der Weise, daß der ätherische Auszug nach dem Abdestillieren des Äthers mit Wasser unter Zusatz von etwas Kalilauge geschüttelt wurde. Das Onoketon bleibt hiebei ungelöst, während die sauren Oxydationsprodukte in Lösung gehen und aus dem Filtrat durch Salzsäure in flockiger, leicht filtrierbarer Form gefällt werden. Die Reinigung des Onoketons geschah durch Umkristallisieren aus heißem Alkohol, während die Säure durch wiederholtes Lösen in Natriumcarbonat und darauffolgendes Ausfällen mit Salzsäure gereinigt ward. Merkwürdig ist, daß erst mehrmalige Behandlung mit Sodalösung und Salzsäure ein chromfreies Produkt liefert.

Zum Schlusse sei noch erwähnt, daß durch Neutralisation der ursprünglichen essigsauren Lösung mit Kalilauge und anschließende Übersättigung mit Salzsäure sofort eine rascher filtrierende Flüssigkeit erhalten werden kann, doch habe ich dieses Verfahren als zu kostspielig nicht angewendet.

Erster Versuch. 5 g Onocerin wurden mit 50 cm^3 Eisessig übergossen und allmählich eine Lösung von 2 g Chromsäure in 50 cm^3 Eisessig zugefügt. Hiebei blieb 1·6 g ungelöste Substanz zurück, die nach dem Umkristallisieren bei 232° schmolz, also unverändertes Onocerin war. Aus der essigsauren Lösung des Oxydationsproduktes konnte durch Wasser eine weiße Masse gefällt werden, die sich fast gar nicht in Kalilauge löste, denn der alkalische Auszug gab beim Ansäuern nur eine opaleszierende Flüssigkeit ohne wahrnehmbare gröbere Ausscheidung. Der in Alkalien unlösliche Anteil lieferte nach dem Umkristallisieren aus heißem Alkohol 1·7 g fast reines Onoketon (Schmelzpunkt 184°), das durch weiteres Umkristallisieren ganz rein erhalten werden kann.

Vermutlich ist dem Onoketon noch eine geringe Menge eines anderen neutralen Oxydationsproduktes (vielleicht ein Monoketon?) beigemischt, das seine Reindarstellung so erschwert, daß mehrmaliges Umkristallisieren nötig ist. Die Isolierung eines solchen gelang aber der jedenfalls sehr geringen Menge wegen nicht.

Zweiter Versuch. 5 g Onocerin wurden in analoger Weise wie beim ersten Versuch mit 3 g Chromsäure oxydiert; hiebei war alles Onocerin in Lösung gegangen. Das Hauptoxydationsprodukt war auch in diesem Falle Onoketon (nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol zeigte es den auch von Thoms angegebenen Schmelzpunkt von 187°); Säure war nur in sehr geringer Menge entstanden.

Es dürfte sich deshalb empfehlen, bei der Darstellung von Onoketon die oben angegebenen Mengenverhältnisse einzuhalten.

Dritter Versuch. 5 g Onocerin wurden mit 6 g Chromsäure analog wie früher oxydiert. Auch diesmal war überwiegend Onoketon entstanden, überdies aber noch zirka 0·2 g einer weißen amorphen Säure, die zwischen 70 und 80° schmolz. Mehrmaliges Lösen in kalter Soda und darauffolgendes Ausschleiden mit Salzsäure änderte am Schmelzpunkte nichts, stets trat kein eigentliches Schmelzen, sondern nur ein allmähliches Zerfließen ein.

Die Säure ist in Wasser unlöslich, schmilzt auf heißem Wasser zu einer harzigen Masse, löst sich aber in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig schon in der Kälte leicht auf. Wird zu der alkoholischen Lösung Wasser gesetzt, so bildet sich eine Emulsion, ähnlich wie bei einer Kolophoniumlösung. Beim Zerreiben wird die Säure sehr stark elektrisch, was das Zerkleinern wesentlich erschwert.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0·1737 g im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·1444 g H₂O und 0·4578 g CO₂.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₂₀ H ₃₀ O ₄
C	71·87	71·86
H	9·24	8·98

Die Säure war also nicht identisch mit der von Thoms bei der Oxydation von Onocerin mit heißer Chromsäure gefundenen, denn Thoms fand in seiner Säure $C = 68.29$; 68.91 und $H = 8.34$; 8.93 .

Vierter Versuch. 5 g Onocerin mit 10 g Chromsäure oxydiert. Das Oxydationsprodukt war nun schon vorwiegend saurer Natur, Onoketon war nur in sehr geringer Menge vorhanden. Die Säure zeigte beim Schmelzen ein analoges Verhalten wie die im dritten Versuch erhaltene, nur erfolgte das Zerfließen diesmal zwischen 100 und 120° (bei einer neuen Darstellung zwischen 108 und 120°). Die sonstigen physikalischen Eigenschaften stimmten völlig mit denen der im dritten Versuch beschriebenen Säure überein; auch die Analyse führte zu fast denselben Werten.

- I. 0.2569 g in Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0.2069 g H_2O und 0.6717 g CO_2 .
 II.¹ 0.1924 g in Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0.1557 g H_2O und 0.5040 g CO_2 .

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{20}H_{30}O_4$
C	71.31	71.44	71.86
H	8.95	8.98	8.98

Zur näheren Charakterisierung der Säure, die Onocerin-säure heißen möge, wurde auch noch die Darstellung von Salzen versucht. Zu diesem Zwecke wurde etwas Säure in Ammoniak gelöst, die Lösung so lange über Schwefelsäure stehen gelassen, bis der Geruch nach Ammoniak verschwunden war, und hierauf Silbernitratlösung zugefügt. Es entsteht ein weißer gallertartiger Niederschlag, der abfiltriert, gründlich gewaschen und schließlich getrocknet wurde, wobei er sich etwas dunkel färbte.

Die Analyse² führte zu folgenden Werten:

0.3177 g Silbersalz gaben 0.1048 g AgCl.

¹ Von einer anderen Darstellung herrührend.

² Die Analyse geschah in der Weise, daß das Silbersalz mit Salpetersäure zersetzt und in der salpetersauren Lösung das Silber bestimmt wurde.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{29}AgO_4$
Ag	24·76	24·49

Die Gewinnung eines Baryumsalzes auf analoge Weise scheiterte daran, daß kein Salz von konstanter Zusammensetzung erhalten werden konnte. Je nach der Dauer des Waschens mit Wasser wurden Salze von verschiedener Zusammensetzung (20·06, 21·03, berechnet für $[C_{20}H_{29}O_4]_2Ba$ 17·06%, für $C_{20}H_{28}O_4Ba$ 29·21%) gefunden und das Waschwasser reagierte stark alkalisch, so daß also jedenfalls Zersetzung stattgefunden hatte.

Immerhin scheint die Zusammensetzung dieser Baryumsalze darauf hinzudeuten, daß die Säure zweibasisch ist; ein abschließendes Urteil hierüber soll aber erst nach eingehenderer Untersuchung abgegeben werden.

Fünfter Versuch. 5 g Onocerin wurden mit 15 g Chromsäure oxydiert. Auch jetzt konnte noch eine allerdings sehr geringe Menge Onoketon erhalten werden.

Das Hauptprodukt war aber eine Säure von den physikalischen Eigenschaften (auch im Verhalten beim Schmelzen) der in den früheren Versuchen erhaltenen Onocerinsäure.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0·1888 g im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·1532 g H_2O und 0·4904 g CO_2 .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{30}O_4$
C	70·84	71·86
H	9·02	8·98

Es war also, offenbar infolge weitergehender Oxydation, eine geringe Abnahme des Kohlenstoffgehaltes eingetreten.

Sechster Versuch. 5 g Onocerin wurden mit 20 g Chromsäure (letztere diesmal in 100 cm^3 Ejsessig gelöst) oxydiert. Diesmal konnte kein Onoketon erhalten werden, hingegen wurde wieder eine Säure mit den Eigenschaften der Onocerinsäure erhalten.

Die Analyse lieferte folgende Werte:

0·1859 g im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·4780 g CO₂ und 0·1487 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₂₀ H ₃₀ O ₄
C	70·12	71·86
H	8·88	8·98

Es hatte also abermals eine geringe Abnahme des Kohlenstoffgehaltes stattgefunden.

Oxydation des Onocerins mit Chromsäure in essigsaurer Lösung bei höherer Temperatur.

Die Oxydation wurde in der Weise durchgeführt, daß zur kochend heißen Lösung des Onocerins in der zwanzigfachen Menge Eisessig¹ allmählich eine heiße Lösung von Chromsäure in Eisessig gesetzt wurde. Die Siedetemperatur bleibt hierbei infolge der bei der Reaktion freiwerdenden Wärme stets erhalten. Die Abscheidung des Oxydationsproduktes geht hier in der Regel besser vor sich, da man beim Eingießen der heißen Flüssigkeit in kaltes Wasser meist einen ziemlich groben, rascher filtrierbaren Niederschlag erhält. Die weitere Verarbeitung geschah in der Weise, daß durch Erwärmen mit Natriumcarbonatlösung die sauren Anteile gelöst wurden, während Onoketon zurückbleibt, das durch Umkristallisieren aus heißem Alkohol gereinigt werden kann.

Erster Versuch. 5 g Onocerin wurden mit 5 g Chromsäure oxydiert. Die Hauptmenge des Oxydationsproduktes war saurer Natur, Onoketon konnte nur in geringer Menge erhalten werden.

Die entstandene Säure ist amorph und im Aussehen und den Löslichkeitsverhältnissen ganz analog der Onocerinsäure. Beim Erhitzen in der Kapillare tritt bei 80° Erweichen ein und

¹ Der geringe ungelöst bleibende Anteil löst sich während der Oxydation rasch auf.

die Substanz schmilzt langsam zusammen, ohne jedoch einen deutlichen Schmelzpunkt zu zeigen. Neuerliches Lösen in Natriumcarbonat und Fällen mit Salzsäure ändert hieran nichts, wohl aber ist die Raschheit des Erhitzens von Einfluß, indem bei langsamem Erhitzen das Erweichen schon früher beginnt.

In kalter Sodalösung ist die Säure zum Unterschiede von der Onocerinsäure nur zu einer trüben, opaleszierenden Flüssigkeit löslich, die beim Schütteln wie Seifenwasser schäumt. Beim Erwärmen tritt vollkommene Lösung unter gleichzeitiger Gelbfärbung ein; die Lösung trübt sich aber beim Erkalten wieder, ja manchmal erstarrte die ganze Flüssigkeit zu einer Gallerte. Gegen Alkalien zeigt die Säure ähnliches Verhalten; es scheinen demnach schon die Alkalisalze in der Kälte schwer löslich zu sein.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0·1850 g im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·1574 g H₂O und 0·4915 g CO₂.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₂₀ H ₃₀ O ₄ Onocerinsäure
C	72·45	71·86
H	9·45	8·98

Es stimmt also auch die chemische Zusammensetzung sehr nahe mit der der Onocerinsäure überein; ich will vorläufig, bevor näherer Aufschluß über die Beziehungen der beiden Säuren gegeben werden kann, der bei der Oxydation in der Hitze erhaltenen den Namen Pseudoonocerinsäure beilegen.

Zweiter Versuch. 5 g Onocerin mit 15 g Chromsäure oxydiert. Es wurde lediglich ein saures Oxydationsprodukt erhalten, das sich in Aussehen, Löslichkeitsverhältnissen, Verhalten gegen Alkalien und deren Carbonate sowie beim Erhitzen in der Kapillare völlig identisch mit der Pseudoonocerinsäure verhielt.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0·2107 g im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·1717 g H₂O und 0·5594 g CO₂.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{30}O_4$
C	72·40	71·86
H	9·05	8·98

Demnach war auch die Elementarzusammensetzung die gleiche.

Dritter Versuch. 5 g Onocerin wurden mit 20 g Chromsäure oxydiert. Auch hiebei wurde eine Säure, die in fast jeder Beziehung mit der Pseudoonocerinsäure identische Eigenschaften aufwies, erhalten; nur das Erweichen trat hier schon etwas früher — bei 66° — ein und dementsprechend auch das vollständige Schmelzen.

Die Analyse ergab folgende Werte:

- I. 0·1948 g im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·1649 g H₂O und 0·5079 g CO₂.
- II. (Nach nochmaligem Lösen in Natriumcarbonat und darauffolgendem Fällen mit Salzsäure.) 0·2350 g im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·2027 g H₂O und 0·6178 g CO₂.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{30}O_4$
	I	II	
C	71·11	71·69	71·86
H	9·40	9·58	8·98

Es findet demnach auch bei der Oxydation in der Hitze bei Zusatz größerer Mengen Chromsäure ein allmähliches Sinken des Kohlenstoffgehaltes ein.

Oxydation des Onocerins mit Salpetersäure.

a) Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Onocerin.

4 g Onocerin wurden allmählich in rauchende Salpetersäure eingetragen; unter Zischen und Entwicklung roter Dämpfe findet Lösung der Substanz statt.

Das Reaktionsprodukt lieferte beim Eingießen in kaltes Wasser eine flockige Ausscheidung, die abgesaugt und mit Wasser gründlich gewaschen wurde. Die trockene Substanz

wurde sodann in heißem Alkohol gelöst; beim Erkalten der Lösung trat Ausscheidung einer geringen Menge amorpher Flocken, die unscharf bei 180° schmolzen, ein. Das Filtrat von diesem Körper gab beim Verdünnen mit Wasser eine gelbe Fällung, die, abfiltriert, gewaschen und getrocknet, ein gelbes amorphes Pulver darstellte, das in Natriumcarbonat beim Erwärmen unter Entwicklung von Kohlendioxyd mit rotbrauner Farbe löslich ist.

In Wasser ist die Verbindung selbst in der Hitze nur sehr schwer löslich, erteilt ihm jedoch gelbe Farbe; Alkohol und Eisessig nehmen schon in der Kälte große Mengen auf, Benzol zeigt selbst beim Erhitzen nur geringes Lösungsvermögen. Es gelang auf keine Weise, die Verbindung kristallisiert zu erhalten.

Beim Erhitzen tritt schon etwas oberhalb 100° allmähliche Zersetzung ein, denn die Substanz verliert beständig an Gewicht, färbt sich dunkler und sintert schon zwischen 120 und 130° zusammen. In der Kapillare erhitzt, tritt erst bei 165° stärkeres Sintern ein, bei 184° erfolgt stürmische Zersetzung. Auf Platinblech tritt beim Erhitzen starkes Aufblähen ein und es hinterbleibt schließlich eine äußerst voluminöse Kohle.

Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

- I. $0\cdot2463\text{ g}$ im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben $0\cdot1340\text{ g H}_2\text{O}$ und $0\cdot5028\text{ g CO}_2$.
 II. $0\cdot2336\text{ g}$ trockene Substanz gaben $13\cdot8\text{ cm}^3\text{ N}$ bei 19° und 739 mm .

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{28}(\text{NO}_2)_2\text{O}_4$
	I	II	
C	55·67	—	56·60
H	6·04	—	6·60
N	—	6·60	6·60

Die Verbindung zeigt demnach sehr nahe die Zusammensetzung einer Dinitroonocerin säure.

b) Oxydation mit konzentrierter Salpetersäure ($d = 1\cdot4$).

5 g Onocerin wurden mit 50 cm^3 konzentrierter Salpetersäure übergossen. Hierbei trat allmählich die Entwicklung von

roten Dämpfen ein und auf der Oberfläche der Flüssigkeit bildet sich eine zusammenhängende spröde Haut, die langsam teilweise in Lösung geht. Es wurde nun neuerdings eine geringe Menge Salpetersäure hinzugefügt und kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, wobei alles in Lösung ging; beim Erkalten trat aber wieder eine geringe Ausscheidung ein, von der abfiltriert wurde.

Das Filtrat gab beim Eingießen in kaltes Wasser einen Niederschlag (*N*), der ebenfalls abfiltriert wurde. Um die Bildung von flüchtigen Fettsäuren nachzuweisen, wurde das Filtrat von *N* mit Kalilauge neutralisiert und so weit eingedampft, daß der größte Teil des Salpeters zur Ausscheidung kam. Der Rest der Salpetersäure wurde durch Kochen der Mutterlauge mit Ferrosulfat und Schwefelsäure am Rückflußkühler zerstört und die Flüssigkeit dann der Destillation unterworfen. Das saure Destillat liefert nach Neutralisation mit Baryumhydroxyd und darauffolgendem Eindampfen eine geringe Menge Rückstand, der nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure deutlich nach Essigsäure und Buttersäure riecht.

Der Niederschlag *N* wurde behufs Reinigung in Natronlauge gelöst, die Lösung mit Salzsäure gefällt und die ausfallende Substanz durch Lösen in Soda und abermaliges Füllen mit Salzsäure weiter gereinigt.

In ihrem Aussehen und den Löslichkeitsverhältnissen gleicht die Verbindung völlig der mittels rauchender Salpetersäure erhaltenen. Die stürmische Zersetzung beim Erhitzen tritt aber erst bei etwas höherer Temperatur (185 bis 190°) ein.

Die Analyse lieferte folgende Werte:

0·3685 g im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 25·4 cm³ N bei 17° und 750 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		C ₂₀ H ₂₈ (NO ₂) ₂ O ₄	C ₂₀ H ₂₇ (NO ₂) ₃ O ₄
N	7·89	6·60	8·95

Der Wert liegt demnach zwischen den von der Dinitro- und der Trinitroonocerinensäure geforderten. Es wurde deshalb

eine neue Menge Onocerin mit konzentrierter Salpetersäure gleich von Anfang an auf dem Wasserbad erwärmt und das Erwärmen bis zur vollständigen Lösung fortgesetzt. Die weitere Verarbeitung des Oxydationsproduktes geschah wie früher. Schließlich wurde wieder ein gelbes Pulver erhalten, das die gleichen Lösungsverhältnisse zeigte, aber erst bei 210 bis 220° sich unter starker Gasentwicklung zersetzte.

Die Analyse ergab nun:

- I. 0·2151 *g* im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·1113 *g* H₂O und 0·4178 *g* CO₂.
- II. 0·4111 *g* trockene Substanz gaben 31·6 *cm*³ N bei 20° und 742 *mm*.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{27}(NO_2)_3O_4$
C	52·97	51·17
H	5·75	5·76
N	8·58	8·95

Die Verbindung zeigt demnach schon sehr nahe die Zusammensetzung der Trinitroonocerin säure.

Verdünnte Salpetersäure wirkt nur schlecht auf das Onocerin ein, denn nach mehrstündigem Kochen am Rückflußkühler konnte ein großer Teil unverändert zurückgewonnen werden.

Oxydation von in konzentrierter Schwefelsäure gelöstem Onocerin durch Chromsäure.

5 *g* Onocerin wurden mit 50 *cm*³ konzentrierter Schwefelsäure übergossen, wobei es sich langsam mit gelbroter Farbe löst. Zu dieser Lösung wurde unter Umschütteln tropfenweise sehr langsam eine Lösung von 10 *g* Chromsäure in wenig Wasser gesetzt; stärkere Erwärmung wurde durch zeitweises Einstellen in kaltes Wasser hintangehalten. Nach mehrstündigem Stehen wurde in kaltes Wasser gegossen und von dem ausfallenden Niederschlage (A) abfiltriert. Das Filtrat riecht deutlich nach Essigsäure und Buttersäure und liefert bei der

Destillation ein stark saures Destillat. Letzteres wurde mit Barytwasser neutralisiert, überschüssiges Baryumhydroxyd durch Kohlendioxyd entfernt und dann zur Trockene verdampft.

Es hinterblieb eine im Verhältnis zu den sonst erhaltenen Ausbeuten nicht unbeträchtliche Menge Barytsalz, das mit heißem Alkohol behandelt wurde. Der alkoholische Auszug hinterließ nach dem Verdampfen des Alkohol sein Salz, das mit Schwefelsäure übergossen, starken Buttersäuregeruch zeigte, während beim Erhitzen mit Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure der charakteristische Geruch des Ananasäthers erkennbar wurde. Das in Alkohol schwerer lösliche Baryumsalz ließ sich unschwer als Baryumacetat erkennen; Übergießen mit Schwefelsäure bewirkt das Auftreten eines starken Geruches nach Essigsäure, während durch Einwirkung von Alkohol bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure Essigäther erhalten werden konnte.

Der vorhin erwähnte Niederschlag *A* besitzt eine dunkelbraune Farbe, ist amorph und in Natriumcarbonat fast vollständig löslich; aus dieser Lösung wird er durch Mineralsäuren wieder gefällt. Von einer näheren Untersuchung wurde Abstand genommen, da sie wenig aussichtsvoll erschien.

Oxydation von Onocerin mit Kaliumpermanganat.

0.5786 g trockenes Onocerin wurden mit 60 cm^3 Wasser und 20 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure zum Sieden erhitzt und allmählich eine Kaliumpermanganatlösung, die im Liter 32 g gelöst enthielt, zugefügt. Unter starker Gasentwicklung trat Entfärbung des Kaliumpermanganates¹ ein, die erst nach Zugabe von 190 cm^3 ihren Stillstand erreichte; für die vollständige Oxydation der angewandten Onocerinmenge zu Kohlendioxyd und Wasser berechnen sich rund 200 cm^3 der genannten Permanganatlösung.

¹ Trotz der großen Schwefelsäuremenge kam es doch zu einer geringen Ausscheidung von Braunstein.

Daß das entstehende Gas tatsächlich Kohlendioxyd ist, konnte durch Einleiten in Barytwasser direkt bewiesen werden.

Wurde an Stelle der sauren Permanganatlösung eine neutrale oder alkalische benutzt, so trat selbst nach vielstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade nur unbedeutende Reduktion ein.

Auch konnte fast alles Onocerin wieder zurückgewonnen werden.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.
