

# Über das Onocerin (Onocol)

II. Mitteilung

von

**Franz v. Hemmelmayr.**

Aus dem chemischen Laboratorium der Landesoberrealschule in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. Oktober 1907.)

## Allgemeiner Teil.

In meiner ersten Mitteilung über das Onocerin<sup>1</sup> berichtete ich über den Verlauf der Oxydation dieses Stoffes mit Chromsäure in eisessigsaurer Lösung und beschrieb eine bei dieser Oxydation entstehende amorphe Säure von der Zusammensetzung  $C_{20}H_{30}O_4$ , der der Name Onocerinssäure beigelegt wurde.

Mein Hauptaugenmerk war nun auf die nähere Untersuchung dieser Säure gerichtet und sollte zunächst festgestellt werden, wie viele durch Metall ersetzbare Wasserstoffatome sie enthält. Die Analyse des Silbersalzes (aus dem Ammoniumsalz durch Fällung mit Silbernitrat hergestellt) wies darauf hin, daß die Säure einbasisch ist; trotzdem mußte mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß im Silbersalz ein saures Salz vorliege, da Barytsalze mit höherem Baryumgehalt als dem für ein Metallatom berechneten erhalten wurden.

Eine eingehendere Untersuchung zeigte nun, daß Baryumsalze konstanter Zusammensetzung überhaupt nicht erhältlich sind, da sie so sehr der Hydrolyse unterliegen, daß ein vollkommenes Auswaschen unmöglich ist; der höhere Baryumgehalt — die Differenz ist nur gering — mancher Salze kann

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 27, 4 (1906).

also auch auf Rechnung anhaftender Verunreinigung durch das zum Fälln benützte Baryumsalz gesetzt werden.

Es wurde nun die alkoholische Lösung der Säure unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator mit Kalilauge titriert. Die hiebei erhaltenen Zahlen stellen ohne Zweifel fest, daß die Onocerinsäure einbasisch ist, doch ist ein etwas größerer Verbrauch an Kalilauge zu bemerken, als sich nach der Formel berechnet.

Eine Verkleinerung der Formel erscheint trotzdem nicht geboten, da einerseits sowohl die Analyse des Silbersalzes als auch die Zusammensetzung der übrigen Derivate für die größere Formel stimmen, andererseits aber auch der geringe Mehrverbrauch an Kalilauge durch andere Ursachen bedingt sein kann.

Eine weitere Stütze erhielt die Annahme, daß die Onocerinsäure einbasisch ist, durch die Herstellung eines Monomethyl-esters. Merkwürdigerweise gab die Methoxylbestimmung nach Zeisel den Gehalt an Methoxyl im Ester um 2% niedriger an, als sich aus der Formel berechnet,<sup>1</sup> trotzdem die Elementaranalyse auf Reinheit der Substanz hinwies.

Um die Natur der beiden anderen Sauerstoffatome in der Onocerinsäure aufzuklären, wurde ein Acetylierungsversuch unternommen. Die Einwirkung des Essigsäureanhydrides führte aber bloß eine Wasserabspaltung herbei; beim Kochen des Reaktionsproduktes mit Kalilauge wird das abgespaltene Wasser dann wieder aufgenommen.

Zum Zwecke der genaueren Feststellung des Molekulargewichtes der Onocerinsäure wurde die Herstellung einer bromierten Säure versucht. Es zeigte sich hiebei, daß die Menge des aufgenommenen Broms sehr von den Versuchsbedingungen abhängt, indem sich in der Kälte zuerst scheinbar Brom addiert, worauf allmählich Substitution eintritt. Bei der Unmöglichkeit, die erhaltenen amorphen Produkte voneinander zu trennen, erschien der Versuch für den angeführten Zweck ungeeignet.

---

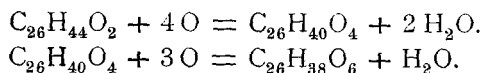
<sup>1</sup> Selbstverständlich wurde durch einen Kontrollversuch die Zuverlässigkeit des verwendeten Apparates geprüft.

Einheitlichere Produkte werden bei der Bromierung in der Siedehitze erhalten und spricht die Zusammensetzung der dabei gewonnenen Tetrabromocerinensäure für die zu Grunde gelegte größere Formel.

Die schlechten Ausbeuten an Onocerinensäure und infolgedessen die große Kostspieligkeit der angestellten Versuche ließen es wünschenswert erscheinen, für die Konstitutionsermittlung des Onocerins ein anderes Abbauprodukt desselben zu verwenden. Aus diesem Grunde wurde die Oxydation des Onocerins mit Kaliumpermanganat in eisessigsaurer Lösung versucht. Bei der Oxydation in der Kälte erhielt ich dabei eine amorphe, neutrale Verbindung, die nach ihrer Zusammensetzung als Dioxyonoketon anzusprechen ist. Wird die Oxydation in der Hitze vorgenommen, so entsteht eine amorphe, rötlich-braune Säure von der Zusammensetzung  $C_{26}H_{38}O_6$ . Das aus der Analyse des Silbersalzes sich unzweifelhaft ergebende hohe Molekulargewicht der Säure ist auch ein Beweis für das Molekulargewicht des Zwischenproduktes der Oxydation, des Dioxyonoketons. Es verdient dies ausdrücklich hervorgehoben zu werden, da einzelne Analysenresultate des letzteren besser für ein etwas niedrigeres Molekulargewicht stimmen würden.

Leider ermöglicht auch bei diesen Substanzen die physikalische Beschaffenheit kaum eine vollkommene Reindarstellung.

Der Verlauf der Oxydation des Onocerins durch Kaliumpermanganat in eisessigsaurer Lösung läßt sich nun durch folgende Gleichungen darstellen:



Dieser Oxydationsverlauf erinnert sehr an den von Latschinow<sup>1</sup> unter ähnlichen Verhältnissen beim Cholesterin beobachteten. Auch er erhielt dabei eine gelbe Säure von ähnlichen physikalischen Eigenschaften wie die von mir beim Onocerin erhaltene, der er die Formel  $C_{26}H_{42}O_6$ , beziehungsweise  $C_{25}H_{40}O_6$  (je nach Formulierung des Cholesterins) beilegte.

<sup>1</sup> Journal der rüssischen chemischen Gesellschaft, IX, p. 82.

Damit erhält die Annahme einer näheren Verwandtschaft des Onocerins mit dem Cholesterin, die schon Thoms<sup>1</sup> vermutet hatte, eine weitere Stütze.

Inwieweit die Säure aus dem Onocerin mit der aus Cholesterin verwandt ist oder ob sie gar miteinander identisch sind, muß erst die weitere Untersuchung zeigen.

Zum Schlusse wurde noch versucht, durch Bromierung des Onocerins und darauf folgende Bromwasserstoffabspaltung zu für die weitere Untersuchung geeigneten Produkten zu gelangen.

Zu diesem Zwecke wurde auf in Eisessig gelöstes Onocerin überschüssiges Brom einwirken gelassen. Dabei wurden Produkte erhalten, die in ihrer Zusammensetzung zwischen Tetra- und Pentabromonocerin<sup>2</sup> stehen. Vollkommen gelang die Trennung der Verbindungen nicht, auch konnte weder durch Behandlung mit alkoholischer Kalilauge noch mit Chinolin eine brauchbare Substanz erhalten werden.

Bromierung in der Hitze führte unter massenhafter Bromwasserstoffentwicklung zu dunkel gefärbten, zur weiteren Untersuchung nicht einladenden Körpern.

## Spezieller Teil.

### Titration der Onocerinsäure in alkoholischer Lösung.

- I. 1·1652 g Onocerinsäure wurden in Alkohol gelöst und mit Kalilauge (5·701 g KOH im Liter) unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator titriert; hiebei wurden 41 cm<sup>3</sup> Kalilauge, entsprechend 0·2337 g KOH, verbraucht.
- II. 0·7128 g Onocerinsäure verbrauchten unter denselben Versuchsbedingungen 25 cm<sup>3</sup> Kalilauge, entsprechend 0·1425 g KOH.

In 100 Teilen:

Gefunden		Berechnet für C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	
I	II	a) als einbasische Säure	b) als zweibasische Säure
KOH. . . . .	20·06 19·99	16·76	33·53

<sup>1</sup> Ber. der Deutschen chem. Ges., 29, 2985 (1896).

<sup>2</sup> In Wasser suspendiert, nimmt das Diacetylonocerin, wie Thoms l. c. nachwies, 4 Atome Brom auf unter Bildung einer amorphen Verbindung.

Die Onocerinsäure ist demnach als einbasische Säure aufzufassen.

### Esterifizierung der Onocerinsäure.

a) Mittels Chlorwasserstoff und Methylalkohol.

2 g Onocerinsäure wurden in wenig Methylalkohol gelöst und bis zur Sättigung Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Das Reaktionsprodukt gab beim Eingießen in Wasser eine flockige, gelbliche Ausscheidung, die nach dem Trocknen in Eisessig gelöst wurde; aus dieser Lösung schied sich beim Verdünnen mit Wasser und Zusatz einiger Tropfen Salzsäure abermals ein amorpher Niederschlag aus. Die auf diesem Wege erhaltene Verbindung ist in Natriumcarbonatlösung teilweise löslich, doch scheint dies weniger darauf zu beruhen, daß etwa von vornherein eine Mischung mehrerer Stoffe vorliegt als vielmehr auf teilweiser Zersetzung.

Die Menge des gelösten Anteiles steht nämlich in Zusammenhang mit der Menge und Konzentration der Natriumcarbonatlösung (natürlich wurde stets mehr Natriumcarbonat zugesetzt, als zur Umwandlung der ganzen Menge der Verbindung in ein Salz nötig gewesen wäre); auch scheidet sich aus den erhaltenen Lösungen nach einigem Stehen eine harzige Masse ab.

Einen Schmelzpunkt besitzt die Verbindung nicht, sondern sie zerfließt allmählich zwischen 74 bis 80°. Eine Methoxylbestimmung nach Zeisel ergab folgenden Wert:

0·3497 g exsikkatortrockene Substanz gaben 0·1377 g AgJ, entsprechend in 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für 1 O·CH <sub>3</sub> in C <sub>21</sub> H <sub>32</sub> O <sub>4</sub>
O·CH <sub>3</sub> .....	5·19	8·90

b) Mittels Methylalkohol und konzentrierter Schwefelsäure.

1 g Onocerinsäure wurde in 20 cm<sup>3</sup> absolutem Methylalkohol gelöst und mit 2 cm<sup>3</sup> konzentrierter Schwefelsäure vier Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Aus der erkalteten

alkoholischen Lösung schied sich beim Verdünnen mit Wasser eine amorphe Masse aus, die auf keine Weise in kristallinischen Zustand übergeführt werden konnte. Die Reinigung geschah daher durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Ausscheiden durch Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt worden war.

Die so erhaltene Substanz zeigte ganz analoge Eigenschaften wie die vorhin beschriebene, das Schmelzen erfolgte aber schon bei etwas niedrigerer Temperatur (zwischen 68 bis 78°).

Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

0·2266 g exsikkatortrockene Substanz gaben 0·1907 g H<sub>2</sub>O und 0·6021 g CO<sub>2</sub>.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>21</sub> H <sub>32</sub> O <sub>4</sub> (Monomethylester der Onocerinsäure)
C .....	72·46	72·41
H .....	9·35	9·20

Eine Methoxylbestimmung nach Zeisel ergab:

0·3673 g Substanz lieferten 0·1810 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für 1 O·CH <sub>3</sub> in C <sub>21</sub> H <sub>32</sub> O <sub>4</sub>
O·CH <sub>3</sub> .....	6·50	8·90

### Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Onocerinsäure.

Da bei dem amorphen Charakter der Onocerinsäure nur schwer Kriterien ihrer Reinheit zu beschaffen sind, wurde das Ausgangsmaterial einer Analyse unterworfen.

Hiebei gaben 0·1678 g exsikkatortrockene Substanz 0·1403 g H<sub>2</sub>O und 0·4429 g CO<sub>2</sub>.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>
H .....	9·29	8·98
C .....	71·98	71·86

Die Zusammensetzung war also mit der auch sonst für die Onocerinsäure gefundenen identisch.

1 g Onocerinsäure wurde nun zwei Stunden mit Essigsäureanhydrid und etwas wasserfreiem Natriumacetat gekocht, das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen und die harzartige Ausscheidung abfiltriert. Durch mehrmaliges Auflösen in Eisessig und darauffolgendes Fällen mit Wasser konnte die Substanz schließlich in Form rein weißer Flocken erhalten werden, die in Wasser unlöslich, in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig schon in der Kälte leicht löslich sind; auch verdünnte kalte Kalilauge löst die Verbindung. Auch diese Substanz zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern es tritt allmähliches Zerfließen ein.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0·1866 g exsikkatortrockene Substanz gaben 0·1550 g H<sub>2</sub>O und 0·5025 g CO<sub>2</sub>.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		C <sub>40</sub> H <sub>58</sub> O <sub>7</sub> (Onocerinsäure-H <sub>2</sub> O)	C <sub>22</sub> H <sub>32</sub> O <sub>5</sub> (Monoacetyl- onocerinsäure)
H .....	9·23	8·92	8·51
C .....	73·44	73·84	70·21

Es scheint demnach keine Acetylierung, sondern eine Wasserabspaltung stattgefunden zu haben. Um zu sehen, ob keine tiefer gehende Spaltung des Moleküls stattgefunden habe, wurde nun die Rückbildung der Onocerinsäure versucht. Zu diesem Zwecke wurde die Verbindung in verdünnter Kalilauge gelöst und die Lösung eine halbe Stunde gekocht; hiebei trat Trübung ein und die Flüssigkeit schäumte wie Seifenwasser.

Nach dem Erkalten wurde zunächst von der geringen Ausscheidung abfiltriert und das Filtrat mit Phosphorsäure angesäuert, wodurch ein flockiger Niederschlag N entstand, der gleichfalls abfiltriert wurde.

Die Analyse dieses zuletzt genannten Niederschlages N führte zu folgenden Werten:

0·1926 g trockene Substanz gaben 0·1637 g H<sub>2</sub>O und 0·5123 g CO<sub>2</sub>.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Zusammensetzung der als Ausgangsmaterial dienenden Onocerinsäure
H .....	9·44	9·29
C .....	72·54	71·98

Das Filtrat vom Niederschlage N wurde unter Einhaltung der nötigen Vorsichtsmaßregeln destilliert; im Destillate konnte Essigsäure nicht nachgewiesen werden.

Es ist demnach als gewiß anzunehmen, daß die Einwirkung des Essigsäureanhydrides bloß eine Wasserabspaltung aus dem Molekül der Onocerinsäure bewirkt.

Nicht unerwähnt möge bleiben, daß das Schmelzen des Niederschlages N, der nach dem Vorstehenden als Onocerinsäure aufzufassen ist, schon etwas früher (zwischen 90 bis 100°) eintritt, als dies gewöhnlich bei der Onocerinsäure beobachtet wurde. Viel Gewicht ist diesem Umstande allerdings nicht beizulegen, da ein eigentlicher Schmelzpunkt dieser amorphen Substanzen nicht existiert und auch früher schon bei der Onocerinsäure gelegentlich niedrigere Schmelzpunkte<sup>1</sup> beobachtet wurden, trotzdem die Analyse des Produktes auf Reinheit desselben hinwies.

### Einwirkung von Brom auf Onocerinsäure.

#### a) In der Kälte.

2 g Onocerinsäure wurden in kaltem Eisessig gelöst und hierzu eine Lösung von Brom in Eisessig so lange gesetzt, bis die Farbe des Broms deutlich sichtbar blieb; nach einiger Zeit wurde in Wasser gegossen und das ausfallende amorphe Reaktionsprodukt abfiltriert.

Zum Zwecke der Reinigung wurde die Substanz dann noch mehrmals aus essigsaurer Lösung abgeschieden, da alle Versuche, sie kristallisiert zu erhalten, fehlschlagen. Das Bromierungsprodukt bildet eine weiße, amorphe Masse, die in

<sup>1</sup> Vergl. Monatshefte für Chemie, 27, p. 8.



Sodalösung unlöslich ist und auch mit Kalilauge nur eine Emulsion liefert; wird letztere erwärmt, so tritt Lösung ein und diese bleibt dann auch in der Kälte klar. Salzsäure fällt aus der alkalischen Lösung die Substanz als Gallerte. Zwischen 125 bis 130° tritt Verflüssigung der Verbindung ein.

Die Analyse lieferte folgende Werte:

- I. 0·4466 g Substanz gaben 0·3760 g AgBr.  
 II. (Nach längerem Stehen mit Brom ausgefällt) 0·2510 g Substanz gaben 0·2219 g AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	$C_{20}H_{30}O_4Br_2$	$C_{20}H_{29}O_4Br_3$
Br.....	35·83	37·60	32·39	41·88

Es scheint demnach, daß zuerst zwei Bromatome addiert werden, worauf ein weiteres Bromatom substituierend wirkt; besonders der Umstand, daß längeres Stehen den Bromgehalt allmählich vergrößert, weist darauf hin.

#### b) In der Siedehitze.

Eine kleine Menge Onocerinsäure wurde in siedendem Eisessig gelöst und die heiße Lösung so lange mit Brom (in Eisessig gelöst) versetzt, bis die stürmische Bromwasserstoffentwicklung nachließ.

Nun wurde erkalten gelassen, in Wasser gegossen, die gelbe amorphe Ausscheidung abfiltriert und hierauf durch wiederholtes Auflösen in Eisessig und Ausfällen durch Wasser gereinigt.

Das Bromierungsprodukt besitzt gelbliche Farbe, ist in Alkohol und Eisessig schon in der Kälte leicht löslich, in Wasser unlöslich. Kalilauge bildet mit der Substanz eine milchige Flüssigkeit, die in der Hitze rotbraune Farbe annimmt und klar wird; eine geringe Menge amorpher Flocken, die wie geronnenes Eiweiß aussehen, bleibt aber selbst in der Hitze ungelöst. Beim Erhitzen in der Kapillare tritt zwischen 130 bis 140° das Schmelzen ein.

Die Brombestimmung ergab folgenden Wert:

0·3783 g gaben 0·4240 g AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{28}O_4Br_4$
Br. . . . .	47·70	49·08

Es werden demnach bei der Einwirkung des Broms in der Hitze zwei Atome Brom mehr aufgenommen als in der Kälte.

Versuche, aus dem Bromderivat der Onocerinsäure durch Behandlung mit alkoholischer Kalilauge oder Chinolin zu Verbindungen zu gelangen, die für die Konstitutionsermittlung brauchbar wären, schlugen leider fehl.

#### Behandlung der Onocerinsäure mit Wasserstoffsuperoxyd.

Um eventuell durch gelinde Oxydation der Onocerinsäure zu brauchbaren Spaltungsprodukten zu gelangen, wurden alkalische Lösungen von Onocerinsäure mit und ohne Zusatz von Platinschwarz mit Wasserstoffsuperoxyd sowohl in der Kälte als auch bei Wasserbadtemperatur behandelt. Es konnten wohl Veränderungen wahrgenommen werden, indem etwas kohlenstoffreichere Verbindungen neben geringen Mengen von kohlenstoffärmeren entstanden, doch waren alle Produkte amorph und aller Wahrscheinlichkeit nach auch nicht einheitlich; es wurde daher von einer näheren Untersuchung abgesehen.

#### Oxydation des in Eisessig suspendierten Onocerins durch Kaliumpermanganat in der Kälte.

5 g Onocerin wurden mit Eisessig übergossen (100  $cm^3$ ) und allmählich 15 g fein gepulvertes Kaliumpermanganat eingetragen. Da hierbei starke Wärmeentwicklung eintrat, mußte durch Kühlung einer zu großen Temperaturerhöhung Einhalt getan werden. Nach zweitägigem Stehen wurde so lange Natriumbisulfatlösung zugefügt, bis die Flüssigkeit farblos geworden war; der hierbei zur Ausscheidung gekommene weiße

Niederschlag wurde hierauf abfiltriert und mit Wasser gründlich gewaschen. Bei der nun folgenden Behandlung desselben mit kalter Kalilauge ging nur eine geringe Menge in Lösung,<sup>1</sup> während die Hauptmasse ungelöst blieb.

Die ungelöst gebliebene Substanz wurde abermals mit Wasser gewaschen und dann getrocknet.

Sie bildet eine weiße, amorphe Masse, die in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol leicht löslich, in Wasser unlöslich ist; das Schmelzen erfolgt zwischen 65 bis 70°.

Die Analyse führte zu folgenden Werten:

- I. 0·1980 g exsikkatortrockene Substanz gaben 0·1828 g H<sub>2</sub>O und 0·5381 g CO<sub>2</sub>.  
 II. 0·1683 g Substanz<sup>2</sup> gaben 0·1473 g H<sub>2</sub>O und 0·4545 g CO<sub>2</sub>.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	C <sub>26</sub> H <sub>40</sub> O <sub>4</sub>
H .....	10·25	9·73	9·61
C .....	74·12	73·75	75·00

Um die chemische Natur dieser Verbindung genauer aufzuklären, wurde nun vorerst eine Acetylierung vorgenommen, da der hohe Sauerstoffgehalt der neutralen Verbindung die Gegenwart von Hydroxylgruppen vermuten läßt.

Zu diesem Zwecke wurde 1 g Substanz mit Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat gekocht, hierauf mit Wasser gefällt und das Reaktionsprodukt durch mehrmaliges Ausschneiden aus eisessigsaurer Lösung durch Wasser gereinigt.

Man erhält auf diesem Wege eine weiße, amorphe Substanz die in den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, in Wasser unlöslich ist.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

0·2150 g exsikkatortrockene Substanz gaben 0·1847 g H<sub>2</sub>O und 0·5678 g CO<sub>2</sub>.

<sup>1</sup> Aus dieser Lösung fällt durch Salzsäure ein gelblicher Niederschlag, der durch seine Eigenschaften sich identisch erwies mit der Verbindung, die durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in der Hitze entsteht und später (p. 1397) eingehender beschrieben wird.

<sup>2</sup> Neue Darstellung.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{30}H_{44}O_6$ (Diacetylprodukt)
H .....	9·54	8·80
C .....	72·02	72·00

Um nun auch noch die Natur der beiden übrigen Sauerstoffatome zu ermitteln, wurde die Einwirkung von Phenylhydrazin studiert.

1 g Substanz wurde in Alkohol gelöst und die Lösung nach Zusatz von etwas Phenylhydrazin und Essigsäure zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht.

Da beim Erkalten nur sehr geringe Ausscheidung eintrat, wurde in Wasser gegossen. Die ausfallenden gelben Flocken wurden abfiltriert, mit Wasser gewaschen und sodann zweimal aus alkoholischer Lösung mit Wasser gefällt.

Im trockenen Zustande stellt das Reaktionsprodukt eine gelbbraune Masse dar, die in organischen Lösungsmitteln leicht, in Wasser unlöslich ist; konzentrierte Salzsäure löst beim Kochen mit rotbrauner Farbe, beim Verdünnen dieser Lösung fallen dann wieder gelbe Flocken aus.

Bei 110° beginnt die Verbindung zu sintern, bei 120° zersetzt sie sich unter starker Gasentwicklung.

Eine Analyse lieferte folgenden Wert:

0·4720 g trockene Substanz gaben 35·8  $cm^3$  feuchten Stickstoff bei 17° und 740 mm Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{32}H_{46}N_2O_3$ (Monohydraton)	$C_{38}H_{52}N_4O_2$ (Dihydraton)
N .....	8·69	5·53	9·39

Es sind also zwei Carbonylgruppen vorhanden, so daß die Verbindung als Dioxyonoketon<sup>1</sup> angesprochen werden kann.

<sup>1</sup> Das Onocerin selbst ist ein zweiwertiger sekundärer Alkohol.

### Oxydation des in Eisessig gelösten Onocerins durch Kaliumpermanganat in der Siedehitze.

5 g Onocerin wurden in 100  $cm^3$  Eisessig in der Hitze gelöst und dann allmählich 15 g fein gepulvertes Kaliumpermanganat eingetragen. Die Flüssigkeit erwärmt sich dabei sehr heftig und schäumt stark. Nach beendigter Reaktion wurde in Natriumbisulfatlösung gegossen, der gelbliche Niederschlag abfiltriert und gründlich gewaschen.

Er wurde dann noch feucht mit verdünnter Kalilauge digeriert, wobei er allmählich mit gelbbrauner Farbe in Lösung<sup>1</sup> geht. Aus der Lösung scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure eine gelbe Gallerte aus, die nur schwer auszuwaschen ist. Behufs Reinigung wurde die gallertartige Masse in Sodalösung gelöst und aus dieser Lösung durch Salzsäure ausgefällt; diese Operation wurde mehrmals wiederholt.

Beim Trocknen verwandelt sich die Gallerte in eine spröde rötlichbraune Masse, die in Alkohol und Äther leicht löslich ist und sich beim Erhitzen oberhalb 90° allmählich verflüssigt.

In Sodalösung löst sich die Verbindung zu einer klaren gelbbraunen Flüssigkeit, ebenso in verdünntem Ammoniak.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten.

- I. 0·2117 g exsikkatortrockene Substanz gaben 0·1626 g H<sub>2</sub>O und 0·5384 g CO<sub>2</sub>.  
 II. (Neue Darstellung.) 0·1806 g Substanz gaben 0·1410 g H<sub>2</sub>O und 0·4579 g CO<sub>2</sub>.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für <u>C<sub>26</sub>H<sub>38</sub>O<sub>6</sub></u>
	I	II	
H .....	8·53	8·67	8·52
C .....	69·36	69·15	69·95

Zur näheren Charakterisierung der Säure wurde nun das Silbersalz dargestellt, indem die ammoniakalische Lösung der

<sup>1</sup> Beim Erwärmen konnte manchmal die Abscheidung eines dunklen Niederschlages beobachtet werden.

Säure (nach Entfernung des überschüssigen Ammoniaks) mit Silbernitrat gefällt wurde.

Das Silbersalz ist ebenfalls amorph und in seinem Aussehen der freien Säure sehr ähnlich.

Seine Analyse ergab folgende Resultate:

- I. 1 0·2400 g bei 100° getrocknetes Salz gaben 0·1475 g H<sub>2</sub>O und 0·4974 g CO<sub>2</sub>.  
 II. 0·2273 g bei 100° getrocknetes Salz gaben 0·1402 g H<sub>2</sub>O, 0·4639 g CO<sub>2</sub> und 0·0430 g Ag.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	<u>C<sub>26</sub>H<sub>37</sub>AgO<sub>6</sub></u>
H .....	6·83	6·85	6·69
C .....	56·52	55·66	56·41
Ag .....	—	18·92	19·53

### Einwirkung von Brom auf Onocerin in der Kälte.

5 g Onocerin wurden in Eisessig suspendiert und hierauf Brom im Überschusse zugesetzt, wobei das Onocerin rasch in Lösung geht. Nachdem das Ganze über Nacht gestanden hatte, wurde mit Wasser verdünnt und die flockige Ausscheidung abfiltriert. Um ein Bild über die Zusammensetzung der amorphen Substanz zu erhalten, wurde dieselbe durch Behandlung mit Alkohol in mehrere Fraktionen zerlegt. Es wurde zunächst mit wenig Alkohol längere Zeit gekocht, die alkoholische Lösung I abfiltriert, der Rückstand neuerdings mit Alkohol ausgekocht, wobei eine Lösung II erhalten wurde und hierauf in gleicher Weise eine Lösung III hergestellt. Das nun noch ungelöst gebliebene wurde in heißem Eisessig gelöst (Lösung IV). Während sich aus I beim Erkalten freiwillig eine geringe Menge Substanz ausschied, mußte aus den übrigen Lösungen die gelöste Verbindung durch Wasser gefällt werden. Alle ausgefällten Substanzen, die in derselben Weise wie ihre Lösungen der Reihe nach mit I, II, III, IV bezeichnet werden

<sup>1</sup> Die Silberbestimmung ging verloren, da die Substanz beim Schmelzen im Schiffchen überschäumte.

sollen, waren in Äther, Benzol und Eisessig schon in der Kälte leicht löslich, in Wasser und Petroläther unlöslich; die Löslichkeit in heißem Alkohol ist bei I größer, bei IV geringer als bei II und III.

Scharfe Schmelzpunkte konnten bei keiner Fraktion erhalten werden.

(I: Schmelzpunkt 100 bis 108°, II: Schmelzpunkt 120 bis 125°, III: Schmelzpunkt 105 bis 110°, IV: Schmelzpunkt 120 bis 130°.)

Aus dem Gesagten geht hervor, daß hier keine einheitliche Substanz, sondern ein Gemisch mehrerer Substanzen vorliegt. Um über die Menge des aufgenommenen Broms Aufschluß zu erhalten und gleichzeitig auch um zu sehen, wie weit die einzelnen Fraktionen in ihrer Zusammensetzung voneinander abweichen, wurde der Bromgehalt derselben bestimmt:

- I. 0·2678 g Substanz gaben 0·2960 g AgBr.  
 II. 0·3666 g Substanz gaben 0·4146 g AgBr.  
 III. 0·3733 g Substanz gaben 0·4210 g AgBr.  
 IV. 0·3276 g Substanz gaben 0·3777 g AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für	
	I	II	III	IV	$C_{26}H_{44}O_2Br_4$	$C_{26}H_{43}O_2Br_5$
Br.....	47·03	48·12	47·99	49·06	45·19	50·82

Vermutlich werden also vier Atome Brom addiert, worauf allmählich Substitution durch ein fünftes Bromatom eintritt.

---

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

---