

also gleichfalls die Phosphorsäure aus der Differenz bestimmte. Diese Methode hat jedoch nur für die Gesammtuntersuchung der sogen. weissen Phosphormolybdate Interesse¹⁾; für die Bestimmung des Phosphorgehaltes der gelben Verbindung ist die gewichtsanalytische Bestimmung nach Finkener bzw. die maassanalytische nach Hundeshagen-Pemberton weit einfacher und bequemer als die von Ch. Fairbanks vorgeschlagene.

Neue analytische Methoden können an die Stelle älterer, erprobter nur treten, wenn sie vor denselben Vorzüge besitzen, sei dies nun in Bezug auf Genauigkeit oder Einfachheit der Ausführung. Dies trifft für keinen der hier besprochenen Vorschläge zu.

Wissenschaftl.-Chem. Laboratorium, Berlin N., December 1896.

558. H. Thoms: Ueber das Onocerin.

[Mittheilung aus dem pharmaceutisch-chemischen Laboratorium der Universität Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 14. December vom Verfasser.)

Mit der chemischen Untersuchung der Bestandtheile der Hauhechelwurzel, der Wurzel von *Ononis spinosa* L. (Papilionaceae) beschäftigt, bin ich einem Körper begegnet, welchen Hlasiwetz²⁾ bereits angetroffen und unter dem Namen Onocerin beschrieben hat. Verfährt man zur Gewinnung des Ononins, des Glycosides der Ononiswurzel, nach der Reinsch'schen Methode³⁾, so bleibt dem Präparat das Onocerin in mehr oder minder grosser Menge beigemischt. Die im Handel erhältlichen Ononine sind daher meist mit dem Onocerin verunreinigt. So konnten in einem von einer süddeutschen chemischen Fabrik bezogenen Ononin gegen 10 pCt. Onocerin nachgewiesen werden. Man trennt die beiden Körper durch Umkristallisiren aus Wasser, worin das Onocerin unlöslich ist.

Eine grössere Menge dieses Körpers stellte ich mir dar, indem ich Ononiswurzel mit 90 proc. Alkohol auskochte und die beim Erkalten der eingedickten Auszüge erhaltenen Abscheidungen mit 60 proc. Alkohol behandelte, wobei das Onocerin zurückblieb. Es wurde durch Umkristallisiren aus absolutem Alkohol unter Beifügung von Thierkohle in mikroskopisch kleinen farblosen Prismen erhalten. Die Löslichkeit des Onocerins in Alkohol ist eine sehr geringe; sie beträgt

¹⁾ Vergl. Friedheim, Z. anorg. Chem. 4, 275 und 6, 27.

²⁾ A. d. Ber. der K. K. Akademie zu Wien Bd. 15, und Journ. prakt. Chem. 1855, 65, 419.

³⁾ Buchner's Repert. d. Pharmacie 76, 12—78.18.

nur gegen 0.25 pCt. in heissem absolutem Alkohol. Ebenso schwierig löslich ist der Körper in Essigäther, Aether und Chloroform. Von Amylalkokol wird er reichlich aufgenommen, ebenso von Terpentinöl, worauf schon Hlasiwetz hinwies. Beide Lösungsmittel eignen sich jedoch nicht sonderlich zum Umkristallisiren.

Auf Grund seiner Analysen gibt Hlasiwetz dem Onocerin die Formel $C_{12}H_{20}O$.

Das von mir dargestellte, bei 232° schmelzende Präparat gab bei der Verbrennung folgende Werthe:

Procente: C 80.16, 80.28, 79.81.

Gef. » H 11.64. 11.44. 11.27.

Nach Behandeln mit alkoholischem Kali und nochmaligem Umkrystallisiren aus Essigäther:

Procente: C 80.41, 80.48

» H 11.36, 11.37.

Die Formel $C_{12}H_{20}O$ verlangt für C = 80 pCt., für H = 11.11 pCt., die Formel $C_{13}H_{22}O$ verlangt für C = 80.41 pCt., für H = 11.24 pCt. Die Analysen stimmen besser zu dem zweiten Formelausdruck. Ich werde im Folgenden zeigen, dass die zweite Formulirung, und zwar in ihrer Verdopplung $C_{26}H_{44}O_2$ die zutreffende für den Körper ist.

Zur Aufklärung der Constitution¹⁾ desselben versuchte ich zunächst festzustellen, ob die Verbindung Hydroxylgruppen enthält. Es gelang unschwer, eine gut krystallisirende Acetylverbindung durch Kochen des Onocerins mit Essigsäureanhydrid darzustellen.

Das nicht scharf bei 224° schmelzende Acetylderivat gab bei der Analyse

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{42}O_2(COCH_3)_2$:

Procente: C 76,27, H 10,17.

Gef. » » 76.47, 76.70, 76.49, » 9.91, 10.41 10.43.

Die Benzoylverbindung war weniger gut erhaltlich. Versuche der Einwirkung von Benzoylchlorid auf den Körper lieferten ein chlorhaltiges Product, das sich in eine krystallinische Form nicht bringen liess. Ein chlorfreies Product von einigermaassen konstanter Zusammensetzung konnte nur erhalten werden, wenn Onocerin mit einem Ueberschuss von Benzoësäureanhydrid zusammengeschmolzen, und der Ueberschuss an letzterem sodann durch kalten 80 proc. Alkohol herausgelöst wurde.

Analyse dieser zwischen 175° und 190° schmelzenden Benzoylverbindung:

Ber. für $C_{26}H_{42}O_3(COCC_2H_5)_2$

Procente: C 80,54 H 8,73

Gef. * * \$0.00 * 9.22.

¹⁾ Die ausführlichen Mittheilungen über diese Arbeit werden im Archiv der Pharmacia erscheinen.

Suspendirt man Onocerin in Wasser und fügt Brom hinzu, so wird dieses mit Leichtigkeit aufgenommen. Das entstandene Bromproduct konnte jedoch krystallinisch nicht erhalten werden. Um eine möglichst constante Verbindung zu gewinnen, wurde das Acetyl derivat in Eisessig gelöst, und die Lösung in der Kälte so lange mit Brom versetzt, bis die Gelbfärbung nicht mehr verschwand. Das mit Wasser ausgesetzte bromirte Acetyl derivat, welches sich ebenfalls nicht krystallisiren liess, schmolz zwischen 140—145° unter Zersetzung. Das Trocknen musste bei niedriger Temperatur vorgenommen werden, da schon unter 100° ein Bromverlust stattfindet. Die Brombestimmungen gaben die Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{42}O_2(COCH_3)_2Br_4$.	Procente: Br 40.40
» » » $C_{26}H_{38}O_2(COCH_3)_2Br_4$.	» Br 40.61
Gef. »	Br 40.65 41.22 40.82

Ob das Brom additionell an die Acetylverbindung gelagert oder substituirend in das Molekül derselben eingetreten ist, lässt sich nach dem Ausfall der Brombestimmung bei dem hochmolekularen Körper nicht entscheiden.

Ein besserer Aufschluss über den chemischen Charakter der Verbindung liess sich durch die Oxydationsversuche, die mit dem Onocerin in Eisessiglösung durch Kaliumdichromat bewirkt wurden, erzielen.

Wurde Onocerin in der 10fachen Menge Eisessig gelöst, und in die auf 60° erwärme Lösung gepulvertes Kaliumdichromat nach und nach eingetragen, solange noch eine Einwirkung erfolgt, so scheidet sich beim Eingießen der Lösung in Wasser ein Körper aus, welcher von verdünnter Kalilauge nur theilweise aufgenommen wird. Gegen 63 pCt., auf die angewandte Onocerinkmenge bezogen, bleiben ungelöst zurück. Der Rückstand lässt sich aus Alkohol, worin er reichlich löslich ist, nach mehrmaligem Umkrystallisieren in bei 186—187° schmelzenden, farblosen Krystallnadeln erhalten.

Die Analyse dieses Körpers gab folgende Werthe:

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{40}O_2$.	Procente: C 51.25 H 10.41.
» » » $C_{26}H_{38}O_2$.	» » 80.83 » 10.88.
Gef. »	» 81.09 81.17 81.29.
	» » 10.78 10.53 10.57.

Die erhaltenen Werthe sprechen dafür, dass zufolge der Oxydationswirkung 4 Atome Wasserstoff aus dem Molekül des Onocerins abgespalten werden. Der neu gebildete Körper war ein Keton, was aus seinem Verhalten bei der weiteren Oxydation gefolgt werden konnte.

Zur Charakterisirung des Ketons wurden das Hydrazon, das Oxim und das Semicarbazon dargestellt. Von diesen Derivaten konnte nur das Semicarbazon aus Chloroform krystallisiert erhalten werden. Zur Gewinnung des Hydratzons wurden 1 g des Ketons und

2 g Phenylhydrazin auf dem Wasserbade zwei Stunden lang erwärmt. Die sirupöse Masse ist nach einigen Tagen erstarrt. Mit Glycerin wird das überschüssige Phenylhydrazin herausgelöst, das Glycerin mit Wasser verdrängt, und das rückständige Hydrazon getrocknet.

Das Hydrazon enthält:

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{40}(N \cdot NH_2C_6H_5)_2$.

Procente: N 9.93.

Gef. » » 10.01.

Das Ketoxim wurde erhalten, indem 1 g des Ketons und 1 g Hydroxylaminchlorhydrat in 100 g absolutem Alkohol gelöst, sodann mit Kalilauge zur Abstumpfung der Salzsäure versetzt und 24 Stunden unter öfterem Umschütteln der Einwirkung überlassen wurden. Die Flüssigkeit wurde berauf auf dem Wasserbade bis auf 10 g Gewicht eingetrocknet, und durch Zusatz von Wasser das Ketoxim ausgefällt. Nochmals in Aether gelöst, von welchem es leicht aufgenommen wird, bildet es nach Verdunsten des Aethers eine amorphe weisse Masse. Versuche, für den Körper ein geeignetes Lösungsmittel zu finden, um ihn krystallisiert zu erhalten, schlugen fehl. Das Ketoxim enthält:

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{40}(N \cdot OH)_2$.

Procente: N 6.76

Gef. » » 6.58, 6.60.

Das gegen 175°C. unter Zersetzung schmelzende Semicarbazon enthält: 9.7 pCt. Stickstoff.

Nach Analogie der Bildungsweisen des Hydrazons und des Ketoxims wurde erwartet, dass folgendes Condensationsproduct:

$C_{26}H_{40}(N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2)_2$ mit 16.87 pCt. N entstehen würde.

Es konnte nach dem Ausfall der Stickstoffbestimmung aber nur mit 1 Mol. des Ketons 1 Mol. Semicarbazid in Reaction getreten sein. Eine solche Reaction konnte sich derart vollzogen haben, dass entweder ein Condensationsproduct von der Constitution:

$C_{26}H_{40}O : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ mit 9.52 pCt. N

oder ein Körper von der Constitution:

$\begin{array}{c} N \cdot NH \cdot CO \cdot N \\ | \\ C_{26}H_{40} \end{array}$ mit 9.93 pCt. N

sich gebildet hatte.

Diese Frage wurde durch die Koblenstoff- und Wasserstoffbestimmung entschieden.

Die Analyse gab für das Semicarbazon:

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{40}O : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Proc.: C 73.47, H 9.75.

$N \cdot NH \cdot CO \cdot N$

» » $C_{26}H_{40}$ » » 76.6, » 9.39.

Gef. » 73, » 10.28.

Der Ausfall dieser Bestimmung, welcher beweist, dass die Condensation von 1 Mol. des Ketons mit 1 Mol. Semicarbazid unter Aus-

tritt von 1 Mol. Wasser erfolgt, war auch noch deshalb wichtig, weil hierdurch zugleich festgestellt war, dass die Molekulargrösse des Onocerins bzw. des Onoketons nicht $C_{13}H_{22}O$, bzw. $C_{13}H_{20}O$, sondern $C_{26}H_{44}O_2$, bzw. $C_{26}H_{40}O_2$ formulirt werden muss.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Raoult-Beckmann'schen Methode ergab die Molekulargrösse 400 bzw. 394 für das Keton; die Molekulargrösse der Formel $C_{26}H_{40}O_2$ ist 384.

Durch die vorstehenden Versuche war somit erwiesen, dass in dem Onocerin ein zweisäuriger secundärer Alkohol vorliegt, der mit Chromsäuregemisch in ein Diketon sich überführen lässt. Es dürfte sich für das Onocerin die Bezeichnung Onocol, für das Keton die Bezeichnung Onoketon empfehlen.

Der Ketoncharakter des bei 186—187° schmelzenden Oxydationsproductes des Onocols wurde durch folgende Versuche sicher gestellt. Bei dem Behandeln des Onocols mit Chromsäuregemisch war neben dem Onoketon ein in verdünnter Kalilauge löslicher Körper erhalten worden. Wurde die Lösung mit Salzsäure übersättigt, so schied sich ein weisser flockiger Körper ab, während sich gleichzeitig ein deutlicher Geruch nach Buttersäure entwickelte. Es war nun möglich, dass bei dem Oxydationsversuch bereits eine theilweise Weiteroxydation des Ketons erfolgt war, oder dass in dem Onocerin ein Ester vorlag, dessen alkoholischer Bestandtheil eine Oxydation zu einem Ketone erfahren batte, während der Säurerest des Esters sich einfach abgespalten hatte. Um die letztere Deutung auszuschliessen, wurde das Onocerin mit alkoholischer Kalilauge am Rückflusskübler längere Zeit gekocht. Eine Spaltung des Körpers derart, dass an das Kali eine Säure sich band, während der Alkohol eine von dem Onocerin verschiedene Substanz lieferte, konnte nicht erwiesen werden. Wie die eingangs mitgetheilte Analyse des mit alkoholischem Kali behandelten Onocerins ergiebt, wurde für den Körper die gleiche procentische Zusammensetzung ermittelt, wie sie das Onocerin ergeben hatte. Die Entstehung von sauren Körpern bei der Oxydation des Onocols konnte also nur auf eine Weiteroxydation des als Zwischenproduct entstandenen Onoketons zurückgeführt werden.

Um diese Frage zur Entscheidung zu bringen, verwendete ich das reine Onoketon zur weiteren Oxydation. Ich versuchte zunächst, diese Oxydation in wässriger Chromsäurelösung zu bewirken. Aber trotz längerer Einwirkung war nur eine sehr geringe Spaltung erfolgt, denn der Rückstand löste sich nur zu einem sehr geringen Theile in verdünnter Kalilauge. Wurde die letztere mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und die Hälfte der Flüssigkeit abdestillirt, so wurden zur Sättigung des sauer reagirenden Destillates 2.3 ccm Normal-Kali-

lauge verbraucht. Wurde das mit Kalilauge gesättigte Destillat auf dem Wasserbade eingedampft, so hinterblieb ein Salz, das mit Schwefelsäure übergossen deutlich den ranzigen Geruch nach Buttersäure und daneben den stechenden Geruch nach Essigsäure entwickelte. Die sehr kleine Menge gestattete nicht, die Buttersäure chemisch zu charakterisieren.

Auch eine mit sehr verdünnter Salpetersäure versuchte Weiteroxydation des Ketons in wässriger Lösung lieferte kein zufriedenstellenderes Resultat.

Ich lenkte mein Augenwerk daher besonders auf die andere Spaltsäure von höherer Molekulargrösse und oxydierte deshalb in Eisessiglösung mit Chromsäure und zwar so lange, bis ein in Kalilauge vollständig lösliches Product erhalten wurde. Das Reactionsproduct wurde hierauf in Wasser gegossen, der Niederschlag ausgewaschen, in Kalilauge gelöst, und die klare Lösung, welche beim Umschütteln stark schäumte, mit Salzsäure übersättigt. Die ausfallende Säure, aus Alkohol umkristallisiert — wobei übrigens eine theilweise Esterification beobachtet wurde — lieferte einen zwischen 60° und 70° schmelzenden Körper. Wahrscheinlich liegt hier ein Gemenge verschiedener Säuren vor. Durch häufig wiederholtes Ausscheiden aus Alkohol konnte schliesslich eine bei 73—74° schmelzende Säure erzielt werden, deren Analyse die Werthe gab:

Ber. für C ₂₀ H ₄₀ O ₂	Procente	C 76.92, H 12.81.
» » C ₂₀ H ₃₈ O ₂	» »	77.4, » 12.26.
» » C ₂₀ H ₃₆ O ₂	» »	77.9, » 11.7.
Gef.	» »	77.11, » 12.73.

Wurde die Oxydation des Ketons in siedendem Eisessig von Anfang an mit einem starken Ueberschuss von Chromsäure bewirkt, so konnte die eben beschriebene Säure überhaupt nicht erhalten werden, sondern es resultierte eine bei 75—80° schmelzende, nicht krystallisirfähige, harzartige Säure, für welche folgende Werthe ermittelt wurden:

Analyse: Ber. für C ₂₀ H ₃₀ O ₅ .	.
Procente: C 68.57,	H 8.57.
Gef. » » 68.29, 68.91, » 8.34, 8.93.	

Die mit Kaliumhydroxyd genau neutralisierte Lösung gab Fällungen mit Silbernitrat, Cuprisulfat, Bleiacetat, Baryumnitrat, Magnesiumchlorid.

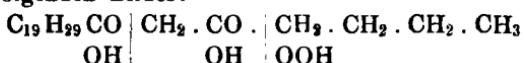
Das Silbersalz enthielt:

Analyse: Ber. für C ₂₀ H ₃₉ O ₅ Ag.	.
Procente: Ag 23.63.	
Gef. » » 23.28.	

Die Harzsäure scheint in naher Beziehung zur Abietin- bzw. Pimarsäure zu stehen. Beim Verbrennen auf Platinblech entwickelte sie einen deutlichen Geruch nach verbrennendem Colophonium.

Die Oxydation des Onoketons mit Chromsäuregemisch verläuft je nach der hierbei innegehaltenen Temperatur, je nach der Menge des Oxydationskörpers und der Zeitdauer der Einwirkung verschieden. Mangel an Substanz hinderte mich, diese Verhältnisse weiter aufzuklären.

Wahrscheinlich vollzieht sich aber die Oxydation des Ketons im Sinne des folgenden Bildes:



Da beim Behandeln mit alkalischer Bromlauge eine Bromoformabspaltung nicht stattfindet, wird sich der Acetylrest am Ende der Ketonkette nicht befinden. Metallisches Natrium wirkt allerdings auf die völlig wasser- und alkoholfreie Lösung des Ketons in Aether nicht ein, woraus gefolgert werden könnte, dass die beiden CO-Gruppen sich in entfernter Stellung von einander befinden, als in dem obigen Bilde angenommen ist.

Bei der Oxydation des Onocols mit Chromsäuregemisch wurden also ganz ähnliche Verhältnisse beobachtet, wie sie kürzlich von Mauthner und Suida¹⁾ bei der Oxydation eines anderen hochmolekularen Alkohols, des Cholesterins, festgestellt wurden. Seinen Farbreaktionen und auch seiner pflanzenphysiologischen Bedeutung nach gehört übrigens das Onocol, ganz abgesehen davon, dass seine empirische Zusammensetzung sich von der des Cholesterins nur durch ein Sauerstoffatom unterscheidet:

Onocol, $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{O}_2$; Cholesterin, $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{O}$ (bezw. nach Reinitzer, $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}$), zu den Cholesterinen bzw. Phytosterinen. Ein Näheres hierüber s. Arch. d. Pharmacie.

559. F. Mylius, F. Foerster und G. Schoene: Ueber das Carbid des geglühten Stahls.

[Mittheilung aus der Physikalisch - technischen Reichsanstalt.]
(Eingegangen am 30. December; vorgetragen von Hrn. F. Mylius in der Sitzung vom 27. Juli.)

Unter den Metalcarbiden, welche in der letzten Zeit das allgemeine Interesse erregt haben, sind die Carbide des Eisens verhältnismässig selten genannt worden, obwohl über ihre hohe Bedeutung kein Zweifel möglich ist; beruht doch auf ihrer Existenz die Umwandlung von Eisen in Stahl und somit eine ausgedehnte Werkthätigkeit.

Man weiss, dass geschmolzenes Eisen je nach den Temperaturverhältnissen 4—5 pCt. Kohlenstoff auflöst, welcher bei dem Erkalten

¹⁾ Monatsh. f. Chem. 1896, 17. Bd., 1. u. 2. Heft.