Arbeiten aus dem Pharmazeutischen Institute der
Universität Bern.

Untersuchungen über die Sekrete.

73. Weitere Studien über die Aloe, besonders einige
seltener Aloesorten.

Von A. Tschirch und R. Hoffbauer.

(Eingegangen den 13. V. 1905.)

Die nachstehend mitgeteilten Untersuchungen beziehen sich auf einige seltener Aloesorten, besonders auf das aus ihnen dargestellte Aloin, ferner enthalten sie eine vergleichende Untersuchung der Aloresinotannolresine und der Aloresinotannole selbst, sowie Studien über das Aloinrot.

I. Aloine.

1. Zansibar-Aloin (Zanaloin).

Die Zansibaraloe, die wir untersuchten, war von matter, brauner bis rotbrauner Farbe und zeigte, mit verdünntem Weingeist befeuchtet, unter dem Mikroskop eine große Menge kleiner Krystallnadeln, zu Rosetten angeordnet. Der Geruch war schwach aromatisch. Im Gegensatz zu den meisten Aloesorten war die Droge sehr feucht und ließ sich sehr schlecht pulvern. In Wasser und verdünntem Weingeist löste sie sich beim Erwärmen fast völlig bis auf einige Verunreinigungen von Pflanzenresten und solchen von Tierfellen, die von der Bearbeitung und der Verpackung herrührten.

Um das Aloin darzustellen, versuchten wir zunächst die Schäfer'sche Methode¹⁾, welche auf den den Aloinen zukommenden Eigenschaften beruht, in ammoniakalischer Lösung mit alkalischen Erden sehr schwer lösliche Verbindungen einzugehen, die mit Säuren zerlegt, Aloin liefern.

100,0 Aloe wurden in 600,0 heißem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure gelöst und die Lösung nach dem Erkalten von dem ausgeschiedenen Harze abgossen und filtriert. Das Filtrat wurde dann mit 100 ccm 20%igem Ammoniak gemischt und eine Lösung von 30,0 Calciumchlorid in 60,0 Wasser unter Umrühren zugesetzt.

Während sich, mit Ausnahme der Natalaloe, bei den anderen Aloesorten ein gelber Niederschlag von Aloinkalk bildet, der mit Salzsäure zerlegt, eine Lösung von Aloin und CaCl_2 liefert, blieb die Flüssigkeit bei der Zansibaraloe, selbst nach eintägigem Kochen, klar. Wir versuchten nun den Kalk durch Einleiten von CO_2 zu fällen, in der Annahme, daß das Aloin

¹⁾ Yearbook of Pharm. 1898, 178.

mit ausfallen würde, — aber selbst nach längerem Einleiten erhielten wir nur einen Niederschlag von kohlensaurem Kalk.

Unter den bis jetzt bekannten Aloesorten ist daher, mit Ausnahme der in so vieler Beziehung abweichenden Natalaloe, die Zansibaraloe die einzige, bei welcher die Schäfer'sche Methode nicht zum Ziele führt. Auch die Methode, welche Léger neuerdings zur Darstellung der Aloine angegeben, führte bei der Zansibaraloe zu keinem positiven Resultate: 100,0 der Aloe wurden im Wasserbade am Rückflußkühler mit 360 ccm Chloroform und 120 ccm Methylalkohol vier Stunden lang erhitzt. Die entstandene braune Flüssigkeit wurde alsdann abgossen und destilliert; es hinterblieb ein brauner Rückstand, der in Methylalkohol derart aufgenommen wurde, daß in der Kälte eine sirupartige Lösung entstand, welche dann an einem kühlen Orte zur Krystallisation hingestellt wurde. Selbst nach drei Monaten zeigte sich hier keine Krystallisation. Der Auszug war nach dieser Zeit völlig eingetrocknet und bildete ein braunes harzartiges Extrakt, das sich bei 40° in Wasser löste. Die bei dieser Temperatur hergestellte wässrige Lösung trübte sich beim Erkalten durch die Ausscheidung eines gelbbraunen harzartigen Körpers, von dem wir annahmen, daß er die Krystallisation des Aloins verhindere, welche Beobachtung wir häufiger bei der Bearbeitung harzhaltiger Lösungen gemacht hatten. Den filtrierten wässrigen Auszug dampften wir ein und erhielten nach Zusatz von etwas Weingeist nach dem Erkalten der Lösung Krystalle, die mittelst der Schouteten'schen Reaktion — (Versetzen der wässrigen Lösung mit Borax, Auftreten der für Aloine charakteristischen grünen Fluoreszenz) — als Aloin charakterisiert wurden. Die Ausbeute betrug allerdings nur 1%. Wir suchten daher nach einer anderen ergiebigeren Darstellungsweise.

Wir machten zunächst einen Versuch mit der alten Methode von Léger: 100,0 Zansibaraloe, mit 100 ccm Methylalkohol 3 Tage lang mazeriert, wurden auf 50–60° erhitzt und allmählich 550 ccm trockenes Chloroform hinzugefügt.

Die Mischung wurde kräftig durchgeschüttelt und sich selbst in einem Scheidetrichter 24 Stunden überlassen. Sie hatte sich nach dieser Zeit in zwei Schichten getrennt, eine obere dunklere Schicht und eine untere von hellerer Farbe. Die untere Schicht wurde alsdann abgelassen, auf dem Wasserbade abdestilliert und das erhaltene Destillat von Chloroform und Methylalkohol wieder mit dem ungelöst gebliebenen Anteil im Scheidetrichter geschüttelt. Diese Behandlung wurde noch ein drittes Mal wiederholt und alsdann der Destillationsrückstand, welcher aus einer klebrigen, bräunlichen Masse bestand, mit Hilfe der erwähnten Mischung von Chloroform und Methylalkohol zur Sirupkonsistenz gebracht. Nach einiger Zeit hatte sich eine kleine Menge gelber Krystalle gebildet, welche mittelst der Bornträger'schen Reaktion und des Schmelzpunktes als Emodin charakterisiert wurden.

Bessere Resultate erzielten wir mit der Methode, welche Pedersen¹⁾ bei der Barbadosaloe mit so gutem Erfolge angewandt hatte: 100,0 Zansibaraloe wurden in gepulvertem Zustande mit 100,0 konzentriertem Alkohol übergossen und einige Tage unter Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur hingestellt. Schon nach kurzer Zeit sammelte sich am Boden der Flasche eine reichliche Menge eines hellgelben Körpers an, während die überstehende, klare, dunkelbraune Harzlösung dekantiert werden konnte. — Der gelbe Körper, welcher auf einem Filter gesammelt wurde, erwies sich unter dem Mikroskop als krystallinisch; er löste sich selbst beim Erwärmen nur wenig in Chloroform und Methylalkohol oder konzentriertem Alkohol; dagegen leicht in verdünntem Alkohol, aus welcher Lösung er sich nach kurzer Zeit in gelbweißen Krystallbüscheln an den Wandungen des Gefäßes abschied.

¹⁾ Inaug.-Dissert., Bern 1898, S. 21.

(Fortsetzung folgt.)

Die so erhaltenen Krystalle gaben nicht die Bornträger'sche Reaktion; die wässrige Lösung fluoreszierte stark nach Zusatz von Borax und färbte sich, mit Kupfersulfat versetzt, stark gelb, welche Reaktionen den Körper als das gesuchte Zansibaraloin charakterisierten. Die Ausbeute betrug 3% Aloin. Im Gegensatz zu dem Aloin, welches Flückiger¹⁾ 1871 aus einer Zansibarialoe gewann, war das von uns dargestellte Aloin nur in kleinen Mengen löslich in Methylalkohol und krystallisierte aus dieser Lösung auch nicht in gut entwickelten, langen nadelförmigen Prismen, sondern setzte sich stets in Büscheln oder Krusten an die Wandungen des Gefäßes.

Am reichlichsten wurde das Aloin von mit Wasser zu gleichen Teilen verdünntem Weingeist gelöst, ferner löste es sich in Pyridin, Essigsäure, Mineralsäuren, verdünnten Alkalien und Ammoniak. Unlöslich dagegen war es in Aether, Benzol, Chloroform, Toluol, Petroläther und Aceton.

Iso-Aloin (Iso-Zanaloïn), welches von Léger²⁾ aus der Barbadosaloe und der Jaferabadaloe als steter Begleiter der Aloine gewonnen wurde, enthält die Zansibarialoe nicht.

Der Schmelzpunkt des aus verdünntem Alkohol umkrystallisierten Zansaloins liegt zwischen 210 und 212°. Wir glaubten denselben schärfer zu erhalten, wenn wir, wie Klaveness³⁾ das mit Erfolg bei dem Nataloin getan, das Zanaloïn aus Eisessig krystallisierten und das erhaltene Produkt nochmals in verdünntem Alkohol lösten. Selbst nach dieser Behandlung und Trocknen des Aloins bei 110° schmolz dasselbe zwischen 210 und 212°.

Die Aloine der drei anderen Aloesorten der Jaferabadaloe, der nach neuer Methode dargestellten Barbadosaloe und einer Curaçaoaloe darzustellen, gelang am besten nach der alten Léger'schen Methode, welche im Vergleich zu den anderen bekannten Bereitungsweisen stets die größte Ausbeute lieferte. Wie anfangs geschildert, beruht die Methode darauf, die Aloe durch Digerieren in Methylalkohol zu lösen und das Harz durch reichlichen Zusatz von Chloroform abzuscheiden, sodaß eine Lösung des Aloins und Emodins in dem Gemisch von Methylalkohol und Chloroform entsteht, welches abdestilliert eine reichliche Krystallisation von schon ziemlich reinem Aloin liefert.

1) Pharmaceutical. Journal 1871. The chrySTALLINE principles in Aloes.

2) Journ. de Chimie et de Pharm. 1897, VI, 153.

3) Inaug.-Dissert. Bern, 1901.

2. Jaferabad-Aloin (Jafaloin).

Die bearbeitete Droge, die wir Herrn Hooper in Calcutta verdanken, bildete nicht, wie die meisten Aloesorten, kompakte Stücke oder Kuchen, sondern sie bestand aus erbsengroßen, unregelmäßigen Körnern, von fast schwarzer Farbe, die durch eine gelbe Bestäubung etwas verdeckt wurde.

Die Droge besaß, wie jede Jaferabadaloe, ausgesprochenen Hepaticatypus; unter dem Mikroskop, mit verdünntem Weingeist befeuchtet, zeigte sie nach kurzer Zeit reichliche Krystalle. Der Geruch der Aloe war schwach aromatisch, der Geschmack intensiv bitter.

Das auf die oben erwähnte Weise dargestellte Aloin der Jaferabadaloe bildet, aus Chloroform und Methylalkohol umkrystallisiert, schöne lange Nadeln von etwas hellerer Farbe, als das Barbaloin. Der Schmelzpunkt des Jaferabadaloins betrug nach mehrmaligem Umkrystallisieren 152° (unk.); bei 147° sintert der Körper zusammen. Die Lösungsverhältnisse sind dieselben, wie beim Barbaloin, es löst sich also leicht in Wasser, Alkohol, Aceton, Phenol und Schwefelsäure und ist unlöslich in Benzol, Aether, Petroläther und Chloroform unter der Bedingung, daß das Aloin völlig trocken ist und auch die Lösungsmittel wasserfrei sind. Jaferabadaloin und auch Barbaloin lassen sich aus ihrer wässerigen Lösung mit Aether ausschütteln.

Die Löslichkeit des Aloins in Wasser wird durch Anwesenheit minimaler Mengen Alkali wesentlich erhöht und in einprozentiger Natron- oder Kalilauge löst es sich außerordentlich leicht mit brauner Farbe, während die wässrige Lösung nur schwach gelb gefärbt erscheint.

Isoaloin enthielt die untersuchte Jaferabadaloe nicht, im Gegensatz zu einer Jaferabadaloe, welche von Léger¹⁾ untersucht wurde.

3. Barbados-Aloin (Barbaloin).

Dieses schon so häufig untersuchte Aloin stellten wir aus einer Droge dar, die neuerdings in den Handel gebracht wird und wegen ihrer Reinheit und gleichmäßigen Beschaffenheit Beachtung verdient. Wir verdanken dieselbe Herrn Dr. van Itallie in Utrecht. Diese Aloe aus Curaçao, als „Aloe barbadensis“ in den Handel gebracht, zeichnet sich schon durch ihre saubere Verpackung aus, die aus mit Pergamentpapier belegten Blechkästen besteht.

Da die Droge nicht gekocht, sondern an der Sonne eingedickt wurde, gehört sie, wie auch ihr Aeußeres zeigt, zum Hepaticatypus. Sie gleicht also der sog. Ugandaaloe. Die Farbe ist schokoladenbraun, der Geruch angenehm aromatisch.

¹⁾ Journ. de Chimie et de Pharm. 1897, VI, 153.

Nach diesen Eigenschaften ist es dieselbe Droge, die van der Wielen¹⁾ und van Itallie²⁾ beschrieben haben. Die Aloe zeichnete sich durch besondere Reinheit aus und löste sich in Alkohol bis auf 1,2%. Der Aschegehalt betrug 2%. Das Aloin dieser Droge gleicht dem der Curaçaoaloe völlig. Aus dem Gemisch von Chloroform und Methylalkohol krystallisiert es in langen, glänzenden Nadeln von gelber Farbe. Der Schmelzpunkt liegt ebenfalls bei 147° (unk.). Isoaloin enthält die nach dem neuen Verfahren dargestellte Barbadosaloe nur in geringen Mengen.

4. Curaçao-Aloin (Curaloin).

Die zur Darstellung dieses Aloins benutzte Aloe erhielten wir ebenfalls von Dr. van Itallie in einem Blechkasten verpackt, worauf die Lieferanten „Brocades und Stheemann Apothekers Meppel“ noch verzeichnet waren. Die Droge war von dunkelbrauner Farbe, auf dem muscheligen Bruche stark glänzend; unter dem Mikroskop mit verdünntem Alkohol befeuchtet, zerging sie emulsionsartig zu größeren oder kleineren Tropfen ohne alle Krystalle. Der Geruch der Aloe war ein sehr unangenehmer, an „Negerschweiß“ erinnernd³⁾, wodurch die nach dem alten Verfahren bereiteten Curaçaoaloesorten sich überhaupt auszeichnen.

Das aus Methylalkohol und Chloroform wiederholt umkrystallisierte Aloin war von glänzender, hellgelber Farbe und bildete lange, schön ausgebildete Nadeln, die bei 147° (unk.) schmolzen. Die Lösungsverhältnisse glichen denen des Barb- und Jaferabadaloins.

Besonders bemerkenswert ist der Reichtum der Curaçaoaloe an Isoaloin, welches noch sehr deutlich in Lösungen der Aloe 1:1000 reagiert. Es ist hier in größerer Menge, als bei der Barbadosaloe, durch Umkrystallisieren des Aloins zu erhalten.

Nach unserer Beobachtung krystallisieren die Aloine, ausgenommen das der Zansibaraloe aus dem erwähnten Chloroform-Methylalkoholgemisch in besserer Form, als aus den bisher benutzten Lösungsmitteln. Während das Aloin aus 70%igem Alkohol in mikrokristallinischen Nadeln von Pedersen⁴⁾ und Aschan⁵⁾ erhalten wurde, krystallisierte es aus obigem Gemisch in mit bloßem Auge sichtbaren, langen,

1) Pharm. Weekblad 1901, 39, 5.

2) Pharm. Weekblad 1903, 49.

3) Flückiger, Pharmakognosie, S. 110.

4) Inaug.-Dissert. Bern, 1898, S. 48.

5) Untersuch. einiger v. Cap stammenden Aloesorten, 1903, Arch. d. Pharm. S. 342.

glänzenden Krystallnadeln. Die Lösung des Aloins in Chloroform und Methylalkohol ist ferner nicht so leicht der Oxydation unterworfen, als die alkoholischen Lösungen, sodaß es nicht nötig ist, wie Pedersen (l. c.) angibt, die Lösungen mit Aether zu überschichten. Chloroform und Methylalkohol lösen die Aloine leicht in der Wärme und scheiden dieselben bei geeigneter Konzentration und beim Erkalten wieder ab.

Zur nochmaligen Untersuchung und zum Vergleich mit den anderen Aloinen wurden noch zwei weitere Aloine herangezogen: Das eine war ein Barbaloin, von Herrn Léger in Paris dargestellt, das andere war ein im Berner Pharmazeutischen Laboratorium dargestelltes Capaloin (Ugandaaloin). Das „Barbaloin Léger“ schmolz, bei 110° getrocknet, bei 145° (unk.), das andere schmolz nach dem Trocknen bei 142°. Beide Aloine krystallisierten wir aus dem erwähnten Chloroform-Methylalkoholgemisch um und erzielten bereits nach einmaligem Umkrystallisieren eine Erhöhung des Schmelzpunktes auf 147°, der nach weiterem Umkrystallisieren konstant blieb.

Vergleicht man nun die Schmelzpunkte der aus Chloroform und Methylalkohol umkrystallisierten und bei 110° getrockneten Aloine: Barbaloin 147°, Curaloin 147°, Barbaloin Léger 147°, Capaloin (Ugandaaloin) 147°, Jafaloin 152°, Zanaloin 212°, so gelangt man zu dem Ergebnis, daß das Jafaloin und das Zanaloin unter einander und von den vier ersten verschieden sein müssen.

Die Identität der vier erstgenannten Aloine unter einander, versuchten wir, bevor wir zur Elementaranalyse schritten, durch den „Schmelzpunkt der Gemische“ klar zu legen:

Diese Methode beruht darauf, daß bei einem Gemisch gleicher Teile zweier Körper, die identisch sind, der Schmelzpunkt keine Veränderung erleidet. Der Versuch hatte folgendes Ergebnis: Barbaloin + Curaloin 147°, Curaloin + Barbaloin Léger 147°, Curaloin + Capaloin 152°, Barbaloin Léger + Capaloin 152°.

Hieraus ergibt sich die Identität des Barbaloins mit dem Curaloin. Die Erhöhung des Schmelzpunktes, welche das Capaloin hervorgerufen, ist merkwürdig, erstens, weil in der Regel der Schmelzpunkt bei ungleichen Körpern eine Erniedrigung erfährt, zweitens, weil damit der Zweifel Berechtigung fände, den Tschirch und Aschan¹⁾ auf Grund von Verbrennungen hinsichtlich der Identität des Capaloins mit dem Barbaloin ausgesprochen; sie halten das Capaloin vielleicht für isomer mit dem Nataloin. Weitere Untersuchungen wären hier also notwendig.

¹⁾ Arch. d. Pharm. 1903, S. 342, Unters. einiger vom Cap stammenden Aloesorten.

Für die Elementaranalyse benutzten wir ausgenommen beim Zanaloin, nur die aus Chloroform und Methylalkohol krystallisierten Aloine. Dieselben wurden zunächst im Exsiccator und dann im Trockenschrank bei 110° getrocknet, da, wie Pedersen¹⁾ bereits konstatiert hatte, das Aloin erst bei dieser Temperatur das letzte Molekül Krystallwasser verliert; jedoch trockneten wir nicht im Wasserstoffstrom, da das Aloin dabei eine graue Farbe annimmt. An der Luft bei 110° getrocknet, verändert es sich nicht.

Die so gereinigten und getrockneten Aloine gaben, im Sauerstoffstrom verbrannt, folgende Zahlen:

Barbaloin:

- I. 0,1520 g Substanz lieferten 0,3340 g CO_2 und 0,0700 g H_2O .
 II. 0,0980 " " " 0,2162 " " " 0,0472 " "

Gefunden:

	I.	II.	im Mittel
C	59,93	60,16	60,04 %
H	5,15	5,39	5,27 „

Curaloin:

- I. 0,1204 g Substanz lieferten 0,2652 g CO_2 und 0,0556 g H_2O .
 II. 0,1402 " " " 0,3098 " " " 0,0642 " "

Gefunden:

	I.	II.	im Mittel
C	60,07	60,26	60,16 %
H	5,17	5,13	5,15 „

Barbaloin, Léger:

- 0,0892 g Substanz lieferten 0,1960 g CO_2 und 0,0422 g H_2O .

Gefunden:

C	59,93 %
H	5,30 „

Die Zahlen dieser drei Aloine stimmen gut mit der Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_7$, welche verlangt: 60,0% C, 5,0% H.

Capaloin, aus Ugandaaloe:

- 0,0777 g Substanz lieferten 0,1708 g CO_2 und 0,0402 g H_2O .

Gefunden:

C	59,95 %
H	5,79 „

Capaloin, aus Aloe lucida:

- 0,1258 g Substanz lieferten 0,2788 g CO_2 und 0,0636 g H_2O .

Gefunden:

C	59,79 %
H	5,66 „

¹⁾ Inaug.-Dissert. Bern 1898, S. 56.

Zanaloin:

I. 0,1600 g Substanz lieferten 0,3520 g CO_2 und 0,0812 g H_2O .

II. 0,1468 " " " 0,3224 " " " 0,0768 " "

Gefunden:

	I.	II.	im Mittel
C	60,00	59,89	59,94%
H	5,68	5,86	5,77%

Auch bei den Zahlen dieser drei Aloine sieht man eine Uebereinstimmung. Die Zahlen stimmen am besten auf die Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_7$, welche 59,99% C und 5,63% H verlangt.

Jafaloin:

I. 0,1204 g Substanz lieferten 0,2670 g CO_2 und 0,0600 g H_2O .

II. 0,0924 " " " 0,2054 " " " 0,0440 " "

III. 0,1434 " " " 0,3182 " " " 0,0708 " "

Gefunden:

	I.	II.	III.	im Mittel
C	60,48	60,62	60,51	60,54%
H	5,58	5,33	5,53	5,48%

Die Zahlen des Jafaloins sind von denen des Cap- und Zanaloins um ca. 0,6% C abweichend.

Die Resultate obiger Analysen, sowie die Zahlen sämtlicher früher gemachten Elementaranalysen der Aloine (vergl. die tabellarische Zusammenstellung) stimmen nicht auf die Formel $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_6$, welche Léger vorgeschlagen hat. Diese Formel verlangt: C 60,54%, H 4,87%.

Barbaloin und Curaloin.

Autoren	Umkristallisiert aus	Getrocknet	Elementar-analyse		Formel von den Autoren berechnet
			% C	% H	
Stenhouse	Wasser	im Vakuum	60,63	5,58	$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_{14}$
Liebelt	Alkohol	bei 100°	58,46	5,61	$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_7$
Tilden	—	—	—	—	—
Schmidt	Alkohol	im Vakuum	59,23	5,61	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_7$
Treumann I.	"	110°	59,334	6,329	$\text{C}_{43}\text{H}_{30}\text{O}_{21}$
II.	"	über P_2O_5	58,685	5,890	$\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{O}_{21}$
III.	"	100°	60,090	6,109	$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_7$
IV.	"	über P_2O_5 5 Mon	58,721	5,457	$\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{O}_{20}$
V.	"	im Vakuum	58,632	5,545	$\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{O}_{20}$
Groenewold I.	70% Alkohol	100° im Vakuum	59,96	5,36	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_7$
II.	70 " "	100-110° i. H-Str.	59,97	5,36	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_7$
III.	70 " "	über P_2O_5	59,44	5,54	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_7$
IV.	70 " "	100-110° i. H-Str.	60,03	5,42	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_7$
Tschirch u. Pedersen .	70 " "	100-110° " "	60,017	5,073	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_7$
Léger	Methylalkohol	über P_2O_5	59,84	5,24	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_7$
	Chlorof. u. Methylalk.	—	59,93	5,35	$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_6$
Tschirch u. Hoffbauer					
(Barbaloin)	" " "	110°	60,04	5,27	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_7$
(Curaloin)	" " "	110°	60,16	5,15	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_7$
(Léger's Präparat) .	" " "	110°	59,93	5,30	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_7$

Capaloin.

Autoren	Umkrystallisiert aus	Getrocknet	Elementaranalyse		Formel von den Autoren berechnet
			% C	% H	
Treumann I.	Alkohol	über P_2O_5	59,422	5,127	$C_{45}H_{53}O_{20}$
II.	—	—	59,112	5,888	$C_{45}H_{54}O_{20}$
Kosmann	(Amorph.)	im Wasserbade	52,28	5,70	$C_{84}H_{22}O_{20}$
Stoeder	—	—	—	—	—
Léger	Methylalkohol	?	60,005	5,557	$C_{16}H_{16}O_7$
Tschirch u. Klaveness	Alkohol	100°	59,78	5,47	$C_{16}H_{16}O_7$
Tschirch u. Aschan .	konz. Alkohol	100°	59,99	5,63	$C_{16}H_{16}O_7$
Tschirch u. Hoffbauer	Chlorof. u. Methylalk.	110°	59,79	5,66	$C_{16}H_{16}O_7$
(Capaloin)	—	—	—	—	—
(Ugandaaloin) . . .	" "	110°	59,95	5,79	$C_{16}H_{16}O_7$

Socaloin.

Treumann I.	schw. Weingeist	Vakuum	59,350	5,722	$C_{45}H_{53}O_{20}$
II.	—	über P_2O_5 (5 Mon.)	59,397	5,627	$C_{45}H_{53}O_{20}$
Flückiger	Methylalkohol	über H_2SO_4	59,20	5,94	$C_{81}H_{98}O_{15}$
Sommagura	—	—	—	—	$C_{15}H_{16}O_7$
Tschirch u. Pedersen .	schw. Weingeist	100° i. H-Str.	59,470	5,54	$(C_{84}H_{93}O_{15})$

Zanaloin.

Tschirch u. Hoffbauer	—	110°	59,94	5,77	$C_{17}H_{18}O_7$
-----------------------	---	------	-------	------	-------------------

Jafaloin.

Tschirch u. Hoffbauer	Chlorof. u. Methylalk.	110°	60,54	5,48	—
-----------------------	------------------------	------	-------	------	---

Die Identität der Aloine¹⁾ ist also nach den bisher erhaltenen Analysenzahlen noch in Frage gestellt.

Nach unseren Untersuchungen und Analysen sind Barbaloin und Curaloin miteinander identisch, sowie ferner Capaloin und Ugandaaloin.

Jafaloin ist jedenfalls ein anderer Körper; Léger²⁾ fand in demselben eine beträchtliche Menge Isoaloin, während das von uns dargestellte Jaferabadaloin völlig frei von Isoaloin war.

Nataloin steht abseits ebenso bezüglich des Schmelzpunktes Zanaloin.

II. Aloinrot.

1. Curaloinrot.

Ein wenig untersuchter Körper ist das Aloinrot, welches bis jetzt nur aus der Natalaloe von Klaveness³⁾ und Aschan⁴⁾ isoliert

¹⁾ Léger, Sur les aloines, Bulletin de la Société chimique de Paris 1899, p. 668. Léger, Sur les aloines de l'aloès, Bulletin de la Société chimique de Paris 1900, p. 795.

²⁾ Léger, Aloès et aloines, Journal de Pharmacie et de Chimie 1902.

³⁾ Inaug.-Dissert. Bern, 1901, S. 22.

⁴⁾ Arch. d. Pharm. 1903, S. 357.

wurde. Bis zur Entdeckung des Isoaloin von Léger¹⁾ hielt man die Rotfärbung, welche in Aloinlösungen aus Barbaloin oder Curaloin durch die sogenannte Klunge'sche Reaktion hervorgerufen wurde, für bedingt durch ein Oxydationsprodukt des Aloins. Heute weiß man jedoch, daß diese Rotfärbung nur durch das Isoaloin bedingt wird, und daß reines vom Isoaloin befreites Aloin durch die Klunge'sche Reaktion nur tiefgelb gefärbt wird. Daher gelang es Schaer²⁾, welcher isoaloinhaltiges Barbaloin mit Kupfersulfat und mit Essigsäure angesäuerter Cyankalilösung oxydierte, nur ein Mal, den roten Körper in kleinen Mengen abzuscheiden, da ja das Isoaloin das Barbaloin nur in geringen Mengen begleitet.

Bei der Darstellung des Curaloins nach dem alten Léger'schen Verfahren, verblieb im Scheidetrichter das Harz, welches wir durch Weingeist zu lösen versuchten. Dieses gelang jedoch nur teilweise, denn ungelöst blieb ein dunkelbrauner Körper zurück, der sich in Wasser mit schön dunkelroter, bei stärkerer Verdünnung mit kirschroter Farbe löste. Diese Lösung verdampften wir auf dem Wasserbade und erhielten aus derselben nach dem Erkalten die Abscheidung eines dunkelroten, harzartigen Körpers, der an die Aloinrote erinnerte, wie sie — wie oben erwähnt — aus der Natalaloe erhalten worden sind.

Nachdem der Körper gesammelt worden war, wurde er bei gewöhnlicher Temperatur auf Glasplatten getrocknet und, da fraglos nach harzhaltig, auf geeignete Weise gereinigt. Er löste sich leicht in verdünnten Alkalien mit rotbrauner Farbe und schied sich auf Zusatz von Salzsäure wieder aus, da letztere aber den Körper zu verändern schien, benutzten wir diese Methode nicht zur Reinigung. Dagegen scheint folgende Methode zur Reinigung der Aloinrote sehr geeignet.

Das harzhaltige Aloinrot wird kalt in Pyridin gelöst und aus dieser Lösung das Harz durch einen geringen Ueberschuß von Aether gefällt. Das Harz setzte sich alsbald an dem Boden des Gefäßes ab, und so erhält man eine prachtvoll kirschrote Lösung des Aloinrotes in Pyridinäther. Den Aether zogen wir auf dem Wasserbade ab und stellten die resultierende Lösung des Aloinrotes in Pyridin an einen kühlen Ort zur Krystallisation. Selbst nach 3 Monaten war die Lösung noch klar; wir destillierten daher das Pyridin auf dem Oelbade ab, lösten den kirschroten Rückstand in verdünntem Ammoniak, filtrierten und säuerten die Lösung mit Salzsäure an. Nach kurzer Zeit schieden sich rote Flocken aus, die auf einem kleinen Filter gesammelt und bei 60° getrocknet wurden. Auf diese Weise isolierten wir aus der

1) Bull. Soc. chim. (3), 21, S. 639.

2) Arch. d. Pharm. 1900, S. 280.

Curaçaoaloe einen aschefreien, roten Körper, welcher, analog dem Nataloinrot, als „Curaloinrot“ bezeichnet werden kann. Die Ausbeute war allerdings sehr gering, sie betrug etwa 0,07%, — man muß jedoch berücksichtigen, daß nur geringe Mengen Isoaloin in der Curaçaoaloe vorhanden sind, und hat auch bei der etwas komplizierten Reinigungsweise mit Verlusten zu rechnen.

Das Curaloinrot löst sich leicht mit roter Farbe in Wasser, in Ammoniak und verdünnten Alkalien; in geringen Mengen wird es von konzentriertem Alkohol, Aether und Chloroform aufgenommen, völlig unlöslich dagegen ist es in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Petroläther. Eine wässrige Lösung von Chloralhydrat verändert die rote Farbe in keiner Weise, fügt man jedoch zu der Lösung des Aloinrotes reduzierende Substanzen, wie Schwefelwasserstoff, Pyrogallol, Natriumthiosulfat, schweflige Säure, so geht die Farbe nach tagelangem Stehen in eine gelbliche über.

Wasserstoffsuperoxyd verändert die Farbe der Aloinrotlösung nicht.

Daß das Curaloinrot denselben Kern besitzt, wie das Aloin, glauben wir dadurch erwiesen zu haben, daß Curaloinrot mit konzentrierter Salpetersäure auf dem Dampfbade behandelt, Chrysaminsäure liefert, welche wir durch folgende Reaktionen charakterisierten: Selbst kleine Mengen Säure gaben beim Zusatz von Schwefelammonium eine blauschwarze Lösung unter Bildung von Tetramidochrysazin. Beim Kochen mit Ammoniak wurde die Lösung unter Bildung von Chrysaminsäure purpurrot. Beim Kochen der Lösung mit essigsauerm Kali bildet sich unter Freiwerden der Essigsäure chrysaminsaures Kali, das sich mit tieferer Farbe in Wasser löst.

2. Nataloinrot.

Da die Darstellung des Aloinrotes aus der Curaçaoaloe ein gutes Resultat geliefert hatte, wurde ein Nataloinrot, welches aus den neutralisierten Fällungsflüssigkeiten der Reinharzdarstellung der Natalaloe gewonnen worden war, zur Untersuchung herangezogen. Auch das Nataloinrot scheint ein Oxydationsprodukt des von den andern Aloinen so gänzlich verschiedenen Nataloins zu sein.

Während das durch Umkrystallisieren vom Isoaloin befreite Barbaloin — das Aloin par excellence, — oder das ebenso gereinigte Curaloin (die anderen Aloine kommen nicht in Betracht, da sie nicht von Isoaloin begleitet sind) in ihrer wässrigen oder alkoholischen Lösung weder durch den Luftsauerstoff, noch durch andere Oxydationsmittel Aloinrot bilden (sie spalten vielmehr allmählich Emodin ab), verändert sich die Lösung des Nataloins bereits nach zweistündigem Kochen an der Luft, die anfangs gelbe Farbe geht alsbald in Rot über.

Dieser Farbenwechsel läßt sich gut beim Erwärmen der Nataloinlösungen beobachten.

Noch leichter gelingt die Nataloinrotbildung durch Oxydationsmittel, wie Brom, Jod, Jodsäure, Ammoniumpersulfat, Wasserstoff-superoxyd, Salpetersäure, die sofort eine rote Farbe der Aloinlösung bewirken. Selbst die Schouteten'sche Reaktion gibt bei Nataloin anstatt der für Aloine charakteristischen grünen Fluoreszenz eine Rotfärbung.

Löst man Nataloin in konzentrierter Ammoniaklösung und neutralisiert rasch mit starker Salzsäure, so scheidet sich ein harzartiger, granatroter Körper aus, welcher mit dem von Schaer¹⁾ aus Barbaloin und dem von uns aus der Curaçaoaloe dargestellten Aloinrot verwandt zu sein scheint.

Das oben erwähnte Nataloinrot, war, wie das ungereinigte Curaloinrot, von dunkelrotbrauner Farbe und löste sich ebenfalls in Ammoniak, verdünnten Alkalien und Pyridin.

Die Reinigung versuchten wir auf dieselbe Weise, wie anfangs beschrieben; beim Zusatz von Aether zu der Pyridinlösung fiel jedoch kein Harz in Flocken aus, sondern die Flüssigkeit trübte sich fast milchig. Nach einem Tage hatte sich am Boden des Gefäßes ein klarer, rotbrauner Lack abgesetzt, während der überstehende Pyridin-äther kirschrot gefärbt und völlig klar war; bei weiterem Zusatz von Aether trübte sich die Flüssigkeit jedoch wieder und schied nach einigen Stunden abermals einen rotbraunen Lack ab. Der Pyridinäther wurde nun solange mit Aether versetzt, bis eine Trübung nicht mehr erfolgte, alsdann der Aether auf dem Wasserbade abgezogen, sodaß eine dunkelrote Lösung des Nataloinrots in Pyridin resultierte, welches letzteres alsdann im Oelbade abdestilliert wurde. Der Rückstand bildete, nachdem er in Ammoniak gelöst und mit HCl gefällt worden war, getrocknet und gepulvert, einen prachtvoll, granatroten Körper.

Die Löslichkeitsverhältnisse sind hier fast dieselben, wie beim Curaloinrot, letzteres löst sich jedoch leichter in Wasser. Reduzierende Substanzen bewirken in den rotgefärbten Lösungen des Nataloinrots ebenfalls eine Entfärbung.

Ob die beiden Aloinrote miteinander verwandt oder gar identisch sind, läßt sich bei dem heutigen Stande der Untersuchungen nicht mit Sicherheit feststellen. Vergleicht man die Löslichkeitsverhältnisse und die Eigenschaften miteinander (siehe die umstehende Tabelle), so beobachtet man, bis auf einige Abweichungen, ziemliche Uebereinstimmung, — doch ist zu berücksichtigen, daß die Arbeiten wohl

¹⁾ Arch. d. Pharm. 1900, S. 280.

nicht mit ganz reinen Körpern ausgeführt sind, woraus sich z. B. die verschiedene Löslichkeit der beiden bis jetzt dargestellten Nataloinrote in Pyridin erklären ließe. Ein wesentlicher Unterschied besteht aber in dem Verhalten gegen Salpetersäure, bei dem Behandeln mit diesem Reagens liefert Curaloinrot Chrysaminsäure, Nataloinrot nicht.

Löslichkeitstabelle der Aloinrote:

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Es löst sich in:	Wasser	Weingeist	Wässrige Chloralhydratlösung	Ammoniak und Alkalien	Pyridin	Aether	Chloroform	Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Petroläther
Barbaloinrot .	schwer	leicht	leichter	leicht	leicht	fast unlöslich	fast unlöslich	unlöslich
Curaloinrot . .	leicht	unlöslich	leicht	"	"	wenig löslich	wenig löslich	"
Nataloinrot (Klaveness) .	beim Erwärmen	unlöslich	leichter	"	"	"	"	"
Nataloinrot (Aschan) . .	"	unlöslich	?	"	unlöslich	unlöslich	unlöslich	"

	Chloralhydrat färbt die wässrige Lösung	Durch reduc. Körper wird die wässrige Lösung	Mit konzentrierter Salpetersäure
Barbaloinrot	intensiv rot	entfärbt	fehlt Angabe in der Literatur
Curaloinrot	nicht stärker intensiver	"	Chrysaminsäure
Nataloinrot (Klaveness)		"	Pikrin- u. Oxalsäure, keine Chrysaminsäure

Der aus dem rotgefärbten Pyridinäther abgeschiedene Lack (s. oben) war von braunroter Farbe. Er löste sich leicht in Pyridin und ließ sich durch Aether wieder abscheiden. Nach mehrmaliger Fällung fiel der bis dahin sich stets lackartig zu Boden setzende Körper in fleischfarbenen, sehr voluminösen Flocken aus, die sich bei der Berührung mit der Luft alsbald dunkler färbten und wieder zu einem rotbraunen Lack zusammenflossen. Unter Aether aufbewahrt blieb der Körper aber flockig und behielt auch seine Fleischfarbe. Wir hatten es also mit einem äußerst labilen Körper zu tun, der bereits durch den

Luftsauerstoff eine große Veränderung erfuhr; vielleicht stellte er ein Zwischenprodukt dar. Er löste sich leicht in konzentriertem und verdünntem Weingeist, sowie in Ammoniak und Alkalien, aus welcher Lösung er durch Salzsäure wieder ausgeschieden wurde. Diese Eigenschaft des Körpers benutzten wir zu seiner Reinigung. Nach zweimaligem Fällen war der Körper aschefrei und bildete, getrocknet und gepulvert, ein dunkelbraunes Pulver, das sich bei der Berührung mit der Luft nicht mehr veränderte.

Die Elementaranalyse des bei 100° getrockneten Körpers ergab folgende Zahlen:

0,1068 g Substanz lieferten 0,2206 g CO₂ und 0,0498 g H₂O.

Gefunden:

C 56,33%

H 5,23 „.

Den Körper könnte man demnach C₁₆H₁₆O₈ formulieren. Diese Formel verlangt: 56,37% C, 5,04% H.

Vergleicht man diese Formel mit der Formel des Nataloins C₁₆H₁₈O₇, so ersieht man, daß dieser Körper ein Oxydationsprodukt des Aloins sein kann. Er enthält ein Atom O mehr.

Die Spektren der Aloinrote.

Die folgende Tabelle ist mit dem von Tschirch¹⁾ beschriebenen Apparate aufgenommen, welcher erlaubt, Schichten von 1–300 mm in ein und demselben Rohre nacheinander zu beobachten.

Nataloinrot in Pyridinäther gelöst, zeigt in dünner Schicht 2 Bänder, von denen das eine zwischen $\lambda = 0,550 \mu$ und $\lambda = 0,575 \mu$, das zweite zwischen $\lambda = 0,508$ und $0,532 \mu$ liegt. Das zweite Band ist sehr matt. Bei Erhöhung der Schichtdicke wird besonders Band I dunkler. Bei weiterer Erhöhung der Schichtdicke fließen die beiden Bänder zu einem zusammen, welches alsdann zwischen $\lambda = 0,505$ und $0,575 \mu$ liegt.

Nataloinrot in Alkohol zeigt ein breites Band, welches zwischen $\lambda = 0,510$ und $0,570 \mu$ liegt.

Nataloin mit Kupfersulfat, Cyankali und Essigsäure erwärmt, gibt eine rote Lösung, welche 2 matte Bänder zeigt. Das eine Band liegt zwischen $\lambda = 0,550$ und $0,590 \mu$, das andere zwischen $\lambda = 0,510$ und $0,535 \mu$. Beide sind matt und undeutlich begrenzt und zeigen auch keine bessere Begrenzung, wenn man die Schichtdicke erhöht; sie fließen schließlich unter sich und mit der Endabsorption zusammen.

1) Arch. d. Pharm. 1884, S. 136.

Nataloin in konzentrierter Salpetersäure gelöst und mit Aether ausgeschüttelt. Die Aetherlösung zeigt folgendes Bild: Bei dünner Schicht liegt ein breites Band zwischen $\lambda = 0,510$ und $0,590 \mu$, welches sich bei Erhöhung der Schichtendicke gegen Blau hin verbreitert.

Curaloinrot in wässriger Lösung zeigt starke Absorption des Blau und ein schmales, mattes Band zwischen $\lambda = 0,570$ und $0,590 \mu$, welches schließlich mit der Endabsorption verschmilzt.

Isobarbaloin, mit CuSO_4 und NaCl -Lösung versetzt (Klunge'sche Reaktion), zeigt 2 Bänder, von denen Band I zwischen $\lambda = 0,560$ und $0,590 \mu$ liegt. Band II liegt zwischen $\lambda = 0,520$ und $0,540 \mu$. Band I ist dunkler wie Band II, welches ziemlich matt ist.

[Chrysaminsäure aus Barbaloin in Wasser zeigt ein breites Band zwischen $\lambda = 0,470$ und $0,540 \mu$. Die wässrige Lösung, mit Ammoniak versetzt, zeigt ein breites Band zwischen $\lambda = 0,490$ und $0,580 \mu$.]

Aus obigem geht hervor, daß die bei der Klunge'schen Halogenidreaktion beobachtete Rotfärbung durch Aloinrot hervorgerufen wird.

III. Anthraglukoside.

In einem Aufsätze „Versuch einer Theorie der organischen Abführmittel, welche Oxymethylanthrachinone enthalten“¹⁾ hat Tschirch den Satz ausgesprochen und begründet, daß in der Gruppe der Abführmittel, welche die Senna, die Frangula, Rheum und Aloe umfaßt, sowohl die reinen Oxymethylanthrachinone, wie besonders deren Glukoside, die Tschirch unter dem Namen Anthraglukoside zusammenfaßt, die abführende Wirkung der betreffenden Drogen bedingen.

Daß neben den freien Oxymethylanthrachinonen auch Anthraglukoside in der Senna, dem Rhabarber, der Frangula und Sagrada vorkommen, ist 1898 von Tschirch²⁾ durch einen einwandfreien Versuch erwiesen worden. Erschöpft man nämlich die Auszüge der genannten Droge mit Aether, befreit sie also vollständig von den freien Oxymethylanthrachinonen, so geben die Extrakte nach dem Kochen mit verdünnter H_2SO_4 nochmals beträchtliche Mengen Oxymethylanthrachinone an Aether ab, und im Auszuge läßt sich der Zucker nachweisen.

Nach alledem mußte es nun höchst wahrscheinlich erscheinen, daß auch in der Aloe ein Anthraglukosid vorhanden ist.

¹⁾ Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 1898, No. 23.

²⁾ Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 1898, No. 40.

Dieses zu isolieren, verfahren wir in folgender Weise: 100 g der Curaçaoaloe hatten wir zur Darstellung des Aloins nach dem alten Légerschen Verfahren mit dem Gemisch von Methylalkohol und Chloroform extrahiert. Das Harz bleibt bei diesem Verfahren ungelöst zurück, und in dem dunkelbraun gefärbten Auszug befindet sich Aloin und Oxymethylantrachinone, welche teilweise durch Krystallisation, teilweise durch Erschöpfen des Auszuges mittels hierfür erprobter Flüssigkeiten wie Aether, Chloroform etc. erhalten werden können.

Nachdem wir daher aus dem erwähnten Auszuge der Curaçaoaloe eine Krystallisation nicht mehr erzielen konnten, erschöpften wir ihn durch Ausschütteln nacheinander mit Aether, Benzol, Toluol und Chloroform solange, bis keine der erwähnten Flüssigkeiten etwas mehr aus dem Auszuge aufnahmen, sich beim Schütteln mit starker Ammoniakflüssigkeit also weder eine Braun- noch eine Rotfärbung zeigte.

In dem Auszug blieb ein dunkelbrauner Körper zurück, der zur Trockne verdampft, einen braunen, harzartigen Körper darstellte, der sich beim Erwärmen leicht in Wasser, ferner in Alkohol, Ammoniak und Alkalien löste; völlig unlöslich war er in Aether, Benzol, Chloroform, Toluol.

Als wir alsdann diesen Körper 5 Stunden lang mit verdünnter H_2SO_4 (1:100) in einem Kolben gekocht hatten, gelang es, aus dem erkalteten, klaren Hydrolysat neue Mengen Emodin mit Aether auszuschütteln, wodurch schon der Beweis erbracht ist, daß in der Curaçaoaloe neben dem Aloin Körper vorkommen, die durch Spaltung mit Säuren Emodin liefern.

Um nun zu zeigen, daß ein Anthraglukosid vorliegt, mußte auch in dem Hydrolysat Zucker als Spaltungsprodukt nachzuweisen sein. Nachdem das Emodin zum größten Teil mit Aether ausgeschüttelt war, verjagten wir diesen durch Erhitzen auf dem Wasserbade und neutralisierten die saure Flüssigkeit mit Baryumkarbonat. Hierauf setzten wir solange Bleiessig zu der dunkelbraunen Flüssigkeit, als noch ein gefärbter Niederschlag entstand, filtrierten diesen ab und entfernten das überflüssige Blei mittels verdünnter Schwefelsäure und diese wiederum durch Baryumkarbonat. Das neutrale, noch gelbgefärbte Filtrat kochten wir hierauf zur völligen Entfärbung mit Tierkohle, engten das nun farblose Filtrat auf dem Wasserbade auf etwa 100 ccm ein und führten hierin die Osazonreaktion mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat aus. Als bald zeigten sich nicht unbeträchtliche Mengen gelber Krystalle, die zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurden.

Bei 100° getrocknet, schmolzen die Krystalle bei 183° (berücksichtigt wurden die von Beythien und Tollens¹⁾ für die Schmelzpunktbestimmung der Osazone angegebenen Regeln).

Die Anwesenheit von Zucker neben Oxymethylantrachinonen als Spaltungsprodukte ist auf diese Weise mit Sicherheit nachgewiesen und kann somit die Aloe in die Reihe derjenigen Abführmittel gestellt werden, welche auch Anthraglukoside enthalten.

Welche Zuckerart hier in Frage kommt, konnte durch den Schmelzpunkt nicht mit Sicherheit ermittelt werden. Im folgenden sind die Schmelzpunkte der bis jetzt bekannten, wichtigen Osazone zusammengestellt. Es liegt entweder ein anderer Zucker oder ein Gemisch mehrerer vor.

Die Schmelzpunkte der wichtigsten Osazone²⁾ sind: Phenylglukosazon 204–205° C., Phenylgalaktosazon 193–194° C., Phenylsorbinazon 162–164° C., Phenylactosazon 200° C., Phenylmaltosazon 206° C. (unkorr.).

Als obige Untersuchung bereits beendet war, erschien Léger's³⁾ neueste Veröffentlichung, in der er berichtet, daß es ihm gelungen sei, das Aloin durch Spaltung in eine Pentose und Methylisooxychrysazin zu zerlegen. Ob und in welcher Weise die oben beschriebene glykosidische Spaltung und die des Aloins im Zusammenhang stehen, muß daher Gegenstand erneuter Untersuchungen werden.

IV. Die Harze der verschiedenen Aloesorten.

Nachdem Pedersen⁴⁾ nachgewiesen hatte, daß das Harz der Barbadosaloe als ein Zimmtsäureester, und Klaveness⁵⁾, daß das Harz der Cap- und Natalaloe als ein Parakumarsäureester aufzufassen ist, lag es nahe, auch die Harze der übrigen bekannteren Aloesorten auf ihre Zusammensetzung hin zu untersuchen.

Pedersen verseifte das Reinharz der Barbadosaloe zum Teil mit Kaliumkarbonat, zum Teil mit verdünnter Schwefelsäure und ferner im Autoklaven mit 6% iger Natriumkarbonatlösung. Er fand, daß die

¹⁾ Beythien u. Tollens, Liebig's Ann. 255, 217, 1889.

²⁾ Vaubel, Bestimm. organ. Verbind. II, 304–305.

³⁾ Léger, Sur le dedoublement des aloïnes. Bulletin des Sciences Pharmacologiques, pag. 65. Léger, Sur le sucre des aloïnes, Journ. de Pharm. et de Chimie, No. 4, 16. Avril 1904.

⁴⁾ Inaug.-Dissert. Bern, 1898, und Tschirch u. Pedersen, Arch. d. Pharm. 1898, S. 200.

⁵⁾ Inaug.-Dissert. Bern, 1901, und Tschirch u. Klaveness, Arch. d. Pharm. 1901, S. 231 u. 241.

Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure die geeignetste sei, und auch die Ausbeute an relativ viel reinerer Säure diese Methode besonders empfiehlt.

Das Harz der Zansibaraloe.

Die von der Aloindarstellung erhaltene alkoholische Harzlösung wurde filtriert und zur Hälfte abdestilliert. Die so erhaltene konzentrierte Lösung wurde unter Umrühren in viel kaltes, mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen. Das Harz schied sich in großen Flocken aus und nach einigen Stunden klärte sich die anfangs trübe Flüssigkeit vollständig. Am Boden des Fällungszyllinders hatte sich das Harz als eine braune, weiche Masse angesammelt, und es ließ sich, solange es noch feucht war, in bronzefarbenen, prachtvoll glänzenden Fäden ausziehen. Nach abermaligem Lösen in konzentriertem Alkohol und Fällen mit angesäuertem Wasser fiel das Harz pulverig aus, — die klare, gelb gefärbte Fällungsflüssigkeit besaß aber einen bitteren Geschmack und zeigte nach Zusatz von Borax eine grüne Fluoreszenz (Schouteten'sche Aloinreaktion). Nach sechsmaliger Fällung gelang es das Harz rein zu erhalten, — es ließ sich aber konstatieren, daß das Harz eine geringe Löslichkeit in salzsäurehaltigem Wasser besaß, während es sich sonst genau so verhielt, wie das Harz der Barbadosaloe.

Das Harz war hellbraun und löste sich leicht mit brauner Farbe in Alkohol, Ammoniaklösung, verdünnter Kali- und Natronlauge, sowie in einer Lösung von Kaliumkarbonat. In Aether, Benzol, Essigäther, Chloroform und Aceton ist das Harz unlöslich.

Auf oben beschriebene Weise wurden 10% Reinharz erhalten.

Hydrolyse des Reinharzes.

In einer Porzellanschale wurde das Reinharz mit 100,0 verdünnter Schwefelsäure (1:10) zum Sieden erhitzt, unter Ergänzung des verdampften Wassers. Nach zwölfstündigem Kochen wurde die Schwefelsäure kochend heiß von dem pulverigen Rückstand abgegossen, durch Glaswolle filtriert und nach dem Erkalten mit Aether ausgeschüttelt, der abdestilliert, einen dunkelbraunen Rückstand hinterließ. Diesen nahmen wir in Wasser auf, kochten einige Zeit mit Tierkohle und erhielten auf diese Weise eine farblose Flüssigkeit, in welcher sich bereits nach dem Erkalten eine Krystallisation zeigte. Die Lösung derselben, mit Kal. permang. erhitzt, zeigte nicht die charakteristische Zimmtsäurereaktion. Mit Eisenchlorid versetzt, färbte sich die wässrige Lösung rotbraun. Der Schmelzpunkt der bei 100° getrockneten Krystalle lag bei 206°. Die Krystalle waren Paracumarsäure.

Den Harzrückstand kochten wir dann weiter mit verdünnter Schwefelsäure, erhielten beim nachfolgenden Ausschütteln mit Aether keinerlei Krystallisation, sodaß demnach die Verseifung nach zwölfstündigem Kochen eine vollständige gewesen war, im Gegensatz zu der Barbadosaloe, deren Harz vier Wochen zur Verseifung benötigt. Das Harz der Zansibaraloe ist also leichter verseifbar, als das der Barbadosaloe.

Das Resinotannol der Zansibaraloe.

Der Rückstand der Hydrolyse wurde mit Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen in 96%igem Alkohol unter Erwärmen aufgelöst. Die tiefbraune filtrierte Lösung wurde in viel angesäuertes Wasser unter Umrühren eingegossen, wobei ein voluminöser, hellbrauner Niederschlag ausfiel. Diesen sammelten wir auf einem Filter und trockneten ihn bei 60° im Trockenschrank. Der Körper war aber noch nicht aschefrei, sodaß wir ihn noch mehrere Male fällen mußten. Er bildete alsdann ein braunes, geschmackloses Pulver mit schwach aromatischem Geruch. Er löste sich leicht in Kalilauge, wässriger Ammoniaklösung, Aethylalkohol, Amylalkohol, Schwefelsäure und Phenol. In der Kälte war er in Aether, Chloroform, Benzol und Essigäther so gut wie unlöslich.

Die alkoholische Lösung des Harzalkohols gab mit Eisenchlorid einen schwarzbraunen und mit Kaliumpyrochromat einen gelbbraunen Niederschlag. Der Harzalkohol zeigte also Gerbstoffreaktionen und gehört demnach, wie der der Barbados-, Cap- und Natalaloe in die Reihe derjenigen Harzalkohole, welche unter dem Namen „Resinotannole“ zusammengefaßt werden.

In der so beschriebenen Weise führte ich auch bei den anderen Aloesorten die Darstellung des Reinharzes, die Hydrolyse desselben, sowie die Reinigung des resultierenden Harzalkohols aus und erhielt bei diesen Untersuchungen folgende Resultate:

Das Harz der Curaçaoaloe.

Wie schon bei der Darstellung des Aloins, so konnten wir auch bei der Untersuchung des Reinharzes der Curaçaoaloe eine große Aehnlichkeit mit dem der Barbadosaloe konstatieren. Das Harz ist hellbraun, in Wasser unlöslich, es löst sich dagegen leicht in verdünnten Alkalien mit brauner Farbe.

Bei der Hydrolyse des Reinharzes mit verdünnter Schwefelsäure erhielten wir eine beträchtliche Menge von Krystallen, die im Exsiccator getrocknet, bei 133° schmolzen und mit verdünnter Kalium-

permanganatlösung erwärmt, Benzaldehyd entwickelten, die Säure war demnach als Zimmtsäure identifiziert.

Das Resinotannol der Curaçaoaloe bildet aschefrei ein graubraunes Pulver von sehr schwachem Geruch und verhält sich Lösungsmitteln gegenüber, wie das Resinotannol der Zansibaraloe und Barbadosaloe. Die alkoholische Lösung des Harzalkohols gibt mit Eisenchlorid und Kaliumpyrochromat die den Resinotannolen eigenen Reaktionen.

Das Harz der nach dem neuen Verfahren bereiteten Barbadosaloe gleicht dem der alten Barbadosaloe völlig, es ist also ein Zimmtsäureester des Aloresinotannols. Es war ja auch nicht zu erwarten, daß die neue Bereitungsweise irgend welchen Einfluß auf das wenig empfindliche Harz haben würde.

Das Harz der Jaferabadaloe

gleicht in seinen äußeren Eigenschaften fast völlig dem der anderen untersuchten Aloesorten. Es ist ein braunes, geschmack- und geruchloses Pulver.

Dagegen war es nicht möglich, das Harz so zu hydrolysieren. Die Verseifungsflüssigkeit gab an Aether einen rotbraunen, nach Fettsäuren riechenden Körper ab, welcher in heißem Wasser gelöst, mit Blutkohle entfärbt und filtriert wurde. Eine Krystallisation erzielten wir aber in dieser Lösung nicht, auch war es nicht möglich die in Frage kommenden Säuren durch Reaktionen zu identifizieren. Auch Calciumsulfat, welches von Aschan¹⁾ bei der Hydrolyse des Reinharzes der Feroxaloe nachgewiesen wurde, konnte in der Verseifungsflüssigkeit nicht nachgewiesen werden.

Der Harzalkohol der Jaferabadaloe unterscheidet sich von den bisher isolierten Aloresinotannolen durch seine teilweise Löslichkeit in Wasser, sodaß bei der Darstellung des Tannols die Ausbeute sehr gering war; setzt man jedoch zu der Fällungsflüssigkeit mehr Salzsäure, so erhält man nach einigen Stunden die Ausscheidung des löslichen Anteils, welcher andere Eigenschaften, wie das Aloresinotannol der Jaferabadaloe, besitzt.

Letzteres ist ebenfalls den Tannolen der anderen Aloesorten sehr ähnlich; es ist braun gefärbt, völlig geruch- und geschmacklos und gibt die für die Resinotannole charakteristischen Reaktionen mit Eisenchlorid und Kaliumpyrochromat.

Der in Wasser lösliche Teil des Resinotannols der Jaferabadaloe bildete bereits nach einmaliger Fällung einen aschefreien Körper, von

¹⁾ Arch. d. Pharm. 1903, S. 351.

hellgelber Farbe. Er löste sich in kaltem Wasser teilweise, völlig beim Erwärmen, und schied sich erst bei reichlichem Zusatz von HCl wieder aus. Während das Tannol unlöslich war in Aether, wurde dieser Körper teilweise von Aether gelöst. Im übrigen zeigte er dieselbe Löslichkeit, aber nicht die Gerbstoffreaktionen der Aloresinotannole.

Analysen der Aloresinotannole.

Die bei 100° getrockneten Aloresinotannole ergaben bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

Barbaloresinotannol (aus Barbaloe, nach neuem Verfahren dargestellt):

I. 0,1214 g Substanz lieferten 0,3044 g CO₂ und 0,0756 g H₂O.

II. 0,1058 " " " 0,2647 " " " 0,0654 " "

Gefunden:

	I.	II.	im Mittel
C	68,38	68,23	68,30%
H	6,98	6,93	6,95 "

Curaloresinotannol:

I. 0,1602 g Substanz lieferten 0,3990 g CO₂ und 0,0955 g H₂O.

II. 0,1202 " " " 0,2988 " " " 0,0724 " "

Gefunden:

	I.	II.	im Mittel
C	68,13	68,29	68,22%
H	6,68	6,75	6,71 "

Die Zahlen beider Analysen stimmen gut auf die Formel C₂₂H₂₆O₆, welche verlangt: 68,39% C und 6,73% H.

Zanaloresinotannol:

I. 0,1604 g Substanz lieferten 0,3766 g CO₂ und 0,0828 g H₂O.

II. 0,1428 " " " 0,3330 " " " 0,0734 " "

Gefunden:

	I.	II.	im Mittel
C	64,03	63,60	63,81%
H	5,78	5,76	5,77 "

Dem Zanaloresinotannol käme demnach die Formel C₂₂H₂₂O₈ zu, welche verlangt: 64,07% C und 5,30% H.

Jafaloresinotannol:

I. 0,1062 g Substanz lieferten 0,2630 g CO₂ und 0,0502 g H₂O.

II. 0,2202 " " " 0,5440 " " " 0,1020 " "

Gefunden:

	I.	II.	im Mittel
C	67,62	67,38	67,50%
H	5,29	5,19	5,24 "

Berechnet für die Formel C₂₀H₁₈O₈: 67,79% C und 5,08% H.

Nach obigen Reaktionen und Analysen, sowie auf Grund der Ergebnisse früherer Untersuchungen (vergl. die Tabelle), kann man

wohl auf Verwandtschaft, nicht aber auf Identität der Aloresinotannole schließen.

	Elementaranalyse		Formel
	C	H	
Barbaloresinotannol (Pedersen)	68,35%	6,94%	$C_{22}H_{26}O_6$
(Hoffbauer)	68,30 "	6,95 "	$C_{22}H_{26}O_6$
Curaloresinotannol (Hoffbauer)	68,22 "	6,71 "	$C_{22}H_{26}O_6$
(Uganda-) Capaloresinotannol (Klaveness) .	63,93 "	5,49 "	$C_{22}H_{24}O_8$
Nataloresinotannol (Klaveness)	64,37 "	5,72 "	$C_{22}H_{26}O_8$
Zanaloiresinotannol (Hoffbauer)	63,81 "	5,77 "	$C_{22}H_{26}O_8$
Feroaloresinotannol (Aschan)	68,06 "	4,94 "	$C_{20}H_{18}O_6$
Jafaloresinotannol (Hoffbauer)	67,52 "	5,24 "	$C_{20}H_{18}O_6$

Isomer sind: Das Barbaloresinotannol und das Curaloresinotannol, das Cap-, Nat- und Zanaloiresinotannol und das Fero- und Jafaloresinotannol.

Oxydation der Tannole mit Salpetersäure.

Da Aschan¹⁾ bei der Oxydation des Feroresinotannols Chrysaminsäure erhalten hatte und bei gleicher Behandlung des Galbaresinotannols²⁾ Kampfersäure gefunden wurde, unternahmen wir auch die Oxydation der von uns isolierten Aloresinotannole, um an der Hand der Oxydationsprodukte einen Rückschluß auf die Identität oder Verwandtschaft der Tannole ziehen zu können.

Es wurden, um etwa gebildete Kampfersäure nicht zu übersehen, die von Wreden zur Darstellung der Kampfersäure vorgeschlagenen Mengenverhältnisse gewählt, also 1 g Aloresinotannol mit 17,5 g Salpetersäure von 1,27 spez. Gew. auf dem Wasserbade erhitzt. Als bald trat Lösung ein, die abgedampft, einen intensiv gelb gefärbten Körper hinterließ, welcher bei sämtlichen oben erwähnten Tannolen aus Pikrinsäure und Oxalsäure bestand. Der in Wasser lösliche Teil des Tannols der Jaferabadaloe zeigte jedoch nach der Oxydation neben Pikrinsäure und Oxalsäure eine schwache Chrysaminsäurereaktion, so daß eine Verwandtschaft dieses Körpers mit dem Feroaloresinotannol, welches von gleicher hellgelber Farbe ist und bei der Oxydation mit Salpetersäure ebenfalls Chrysaminsäure liefert, unzweifelhaft besteht. Von beigemengtem Aloin kann die Reaktion nicht herrühren, da dieses vollständig entfernt war. Wir haben es hier offenbar mit ganz anderen Körpern zu tun und nicht mit den typischen Resinotannolen.

¹⁾ Arch. d. Pharm. 1903, S. 351.

²⁾ Tschirch, Harze und Harzbehälter, S. 310—311.