Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institut der
Universität Bern.

Beiträge zur Kenntnis des Aloins.

Von O. A. Oesterle.

(Eingegangen den 30. XII. 1898.)

Tschirch und Pedersen¹⁾ stellten aus dem Barbaloin des Handels und auch aus der Barbados- und Cap-Aloe selbst einen Körper dar, welcher in seiner Zusammensetzung und in vielen Eigenschaften mit dem Emodin übereinstimmt, und der deshalb von ihnen als Aloe-Emodin (Schmelzpunkt 216°) bezeichnet wurde. Sie beobachteten, dass Aloinlösungen, welche vollständig von Emodin befreit worden waren, nach einiger Zeit beim Stehen an der Luft wieder die Emodinreaktion gaben. Es lag ihnen daher nahe, die Bildung von Emodin aus Aloin einer gelinden Oxydationswirkung zuzuschreiben. Die Versuche, welche in dieser Richtung angestellt wurden, ergaben kleine Mengen einer Substanz, deren Schmelzpunkt demjenigen des Aloe-Emodins nahe liegt und deren Eigenschaften und Spektralreaktionen mit denjenigen des Aloe-Emodins übereinstimmen.

Tschirch und Pedersen versuchten auch eine Spaltung des Aloins einzuleiten. Sie behandelten zu diesem Zwecke eine 5%ige Lösung von Aloin in Alkohol mit Salzsäuregas. Nach zweistündiger Einwirkung wurde aus der kaum veränderten Lösung die Salzsäure durch Erwärmen entfernt und die Lösung etwas eingeeengt. Aus dieser Flüssigkeit schied sich nach kurzer Zeit eine kleine Menge unverändertes Aloin und eine grünlich-gelbe amorphe Masse aus, welche nicht vom Aloin getrennt werden konnte. Zucker konnte bei diesem Versuche nicht nachgewiesen werden.

Rochleder und Czumpelik²⁾ haben schon früher die Einwirkung von Salzsäure auf alkoholische Aloinlösungen studiert. Sie erzielten eine Spaltung des Aloins in Zucker und in einen gelben krystallisierbaren Körper, den Rochleder zuerst für Aloetin hielt, später aber als mit dem Rottlerin identisch bezeichnete.

Da die Beobachtung Rochleders durch die Versuche von Tschirch und Pedersen nicht bestätigt wurde, nahm ich die Versuche mit einigen Modifikationen wieder auf.

Zu einer Lösung von 50 g Aloin, welches vorher durch Extraktion mit Aether vollständig von Emodin befreit worden war, in

¹⁾ Archiv d. Pharmazie 1898, pag. 206. Pedersen, Inaugural-Dissertation, Bern 1898.

²⁾ Jahrb. d. Chem. 1863, 598. Chem. Zentralblatt 1863, 606 und 1866, 29.

1000 cm³ 96%igem Spiritus fügte ich 200 cm³ konzentrierte wässrige Salzsäure und erhitze die Mischung 18—24 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Aus der filtrierten Flüssigkeit schied sich nach tagelangem Stehen ein dunkelrotbrauner Bodensatz ab. Lässt man wochenlang stehen, so bedecken sich auch die Wände des Gefässes mit einer etwas heller gefärbten Ausscheidung, welche deutlich krystallinische Struktur erkennen lässt. Aus der vom Niederschlage abfiltrierten Flüssigkeit kann man durch Stehenlassen neue Mengen des dunkelrotbraunen Körpers gewinnen.

Unterwirft man diesen Körper nach dem Auswaschen mit Alkohol und Wasser der Sublimation, so sublimiert unter teilweiser Verkohlung ein tief orange gefärbtes Produkt, das zum grössten Teil aus ziemlich langen Nadeln besteht. Den Schmelzpunkt dieses Körpers fand ich zwischen 235° und 237°. Er löst sich ziemlich schwierig in Aether und Spiritus; schüttelt man die ätherische Lösung mit wässrigem Ammoniak, so erteilt sie demselben die prachtvoll kirschrote Färbung, welche Tschirch als für die Oxymethylantrachinone (wenigstens für die seither aus Pflanzen isolierten)¹⁾ charakteristisch bezeichnet und die unter dem Namen Bornträger'sche Reaktion bekannt ist. (Vergl. Berichte d. pharm. Gesellschaft 1898, pag. 174.)

¹⁾ Mit Rücksicht auf ihr Verhalten zur Bornträger'schen Reaktion hat Tschirch neuerdings eine Reihe synthetisch dargestellter, der Sammlung von Prof. v. Kostanecki in Bern entnommener Oxymethylantrachinone geprüft und gefunden, dass sich dieselben anders als die aus den Pflanzen dargestellten (Chrysophansäure, Emodin, Aloexanthin, Rhein) verhalten. Prof. Tschirch teilt mir darüber folgendes mit:

	Konz. Schwefelsäure	Ammoniak
m-Monooxy-Methylanthrachinon	gelbrot	unlöslich
Methylalizarin (2-3-4-Dioxy-methylantrachinon) . .	kirschrot	braunrot
Methylchinizarin (1-2-4-Dioxy-methylantrachinon) . .	himbeerrot	unlöslich
o-Methylanthrakgallol (Trioxymethylantrachinon) . .	kirschrot mit einem Stich ins Gelbe	nach und nach blauviolett
p-Methylanthrakgallol . . .	rotbraun	schmutzig graublauviolett

„Diesem Verhalten entsprechend tritt denn auch keines der synthetischen Oxymethylantrachinone mit roter Farbe aus Aether

Da die Sublimation zwischen Uhrgläsern stets mit grossem Substanzverlust durch Verkohlen verbunden war und zur Gewinnung von grösseren Substanzmengen etwas langsam ging, versuchte ich die Reinigung durch Abblasen mit komprimiertem CO_2 oder Luft zu beschleunigen. Zwar war auch so Verkohlung nicht zu vermeiden, dafür war es aber möglich, in kürzerer Zeit grössere Mengen reiner Substanz zu gewinnen als durch Sublimation. Aus dem Rohprodukt der Salzsäureeinwirkung auf Aloin erhielt ich auf diese Weise eine geringe Quantität eines hellorange gefärbten Körpers, dessen Schmelzpunkt zwischen 232° und 233° lag.

Versuche, durch Lösungsmittel den Körper aus dem Rohprodukte zu isolieren, ergaben schliesslich, dass man das reinste Produkt und die besten Ausbeuten erhält, wenn man das scharf getrocknete Reaktionsprodukt mit siedendem Toluol extrahiert und die Toluollösung einige Minuten mit Blutkohle kocht. Nach dem Erkalten scheiden sich aus der Toluollösung feine, gelborange gefärbte Nadelchen aus. Auch durch Extraktion des Rohproduktes mit Chloroform am Rückflusskühler, Aufnehmen des Chloroformextraktes mit siedendem Toluol und Entfärben mit Blutkohle gelangt man ziemlich rasch zum Ziele.

Der auf diese Weise gewonnene Körper wurde mehrmals abwechselungsweise aus Toluol und aus Eisessig umkristallisiert und zeigte nach anhaltendem Trocknen bei 120° — 150° den Schmelzpunkt von 224° C.

Die Analysen des längere Zeit bei 150° getrockneten Materials ergaben:

in Ammoniak über. Das Monooxy-Methylanthrachinon tritt, da in NH_3 unlöslich, überhaupt nicht in Ammoniak über, und die Methylanthragallole geben, wenn man ihre ätherischen Lösungen mit Ammoniak schüttelt, blaue Ammoniaklösungen. Die Spektren der blauen ammoniakalischen Lösungen des o- und p-Methylanthragallos sind einander sehr ähnlich. Beim o-Methylanthragallos z. B. sieht man drei Bänder, alle drei undeutlich begrenzt und verwaschen. Band I, ungefähr zwischen $\lambda = 0,640$ — $\lambda = 0,680 \mu$ (also bei C. Fraunhofer) durch einen Schatten mit Band II verbunden, das zwischen $\lambda = 0,570$ und $\lambda = 0,600 \mu$ (also bei D. Fraunhofer) liegt und ein Band III ungefähr zwischen $\lambda = 0,460$ und $\lambda = 0,510 \mu$.

Diese Differenzen zwischen den künstlichen Oxymethylanthrachinonen und den aus Pflanzen isolierten sind so gross, dass ein erneutes Studium der Konstitution der letzteren notwendig wird.“

1.	aus 0,2300 Substanz	0,0798 H ₂ O	und 0,5670 CO ₂ .
2.	„ 0,2090 „	0,0705 „	„ 0,5125 „
3.	„ 0,1760 „	0,0590 „	„ 0,4318 „

in Prozenten:

1. C 67,233 %	2. 66,876	3. 66,911
H 3,855 „	3,742	3,724.

Die Formel C₁₅H₁₀O₅ verlangt:

C 66,67 %.
H 3,70 „

Zur weiteren Orientierung suchte ich ein Acetylderivat darzustellen.

Die Untersuchungen Liebermanns über das Emodin haben ergeben, dass sich ein Triacetylderivat am besten darstellen lässt, wenn man das zu acetylierende Emodin mit wenig Essigsäureanhydrid durchtränkt und unter Zusatz von Natriumacetat einige Stunden im geschlossenen Rohr auf 170° erhitzt.

Ich hielt diese Versuchsbedingungen genau ein. Beim Oeffnen des Rohres machte sich ein sehr starker Druck bemerkbar; der Inhalt des Rohres bestand aus einer rotbraun gefärbten Flüssigkeit und dunkeln Massen, die eine krystallinische Struktur nicht erkennen liessen und sich in Eisessig mit brauner Farbe zum grössten Teile lösten. Durch Wasser wurde sowohl aus der oben genannten Flüssigkeit als auch aus der Eisessiglösung ein flockiger Niederschlag gefällt. Versuche, daraus einen krystallisierten Körper zu gewinnen, blieben ohne Erfolg.

Bessere Resultate erzielte ich auf folgende Weise. Die gereinigte Substanz versetzte ich mit einer zur vollständigen Lösung ausreichenden Menge Essigsäureanhydrid und erhitzte nach Zusatz von Natriumacetat eine Stunde lang am Rückflussrohr. Das Reaktionsprodukt fällte ich mit viel Wasser, entfernte Essigsäure und Natriumacetat durch Auswaschen mit heissem Wasser und löste den hellbraun gefärbten Niederschlag in heissem Eisessig. Zu dieser Lösung fügte ich Wasser bis zur Trübung, erhitzte zum Sieden, um die Trübung wieder aufzuheben und hielt diese Lösung, nach Zusatz von etwas Blutkohle einige Zeit im Sieden. Beim Erkalten schieden sich aus der filtrierten Flüssigkeit zarte Nadeln aus, die nach mehrmaligem Entfärben der essigsauen Lösung mit Blutkohle eine hellgelbe Farbe besaßen.

Der Schmelzpunkt dieses bei 120° getrockneten Körpers liegt zwischen 177°—178°.

Die Analyse ergab:

aus 0,1905 Substanz 0,0700 H₂O und 0,4494 CO₂,

in Prozenten:

C 64,33

H 4,08.

Ein Monoacetylderivat von der Formel: C₁₅H₉(C₂H₃O)O₅ = C₁₇H₁₂O₆
verlangt: C 65,38 % H 3,84 %.

Ein Diacetylderivat C₁₅H₈(C₂H₃O)₂O₅ = C₁₉H₁₄O₇:
C 64,40 % H 3,954 %.

Ein Triacetylderivat C₁₅H₇(C₂H₃O)₃O₅ = C₂₁H₁₆O₈:
C 63,89 % H 4,04 %.

Die Zahlen meiner Analyse stimmen am besten mit denjenigen des Diacetylderivates eines Körpers von der Zusammensetzung C₁₅H₁₀O₅.

Der analysierte Körper ist daher als eine Diacetylverbindung von der Formel C₁₅H₈(C₂H₃O)₂O₅ zu betrachten. Sie löst sich mit blassgelber Farbe in heissem Spiritus und fast farblos in Aether. Schüttelt man die ätherische Lösung mit verdünntem Ammoniak, so bleibt dieser anfänglich farblos, färbt sich aber rasch rot und die Färbung nimmt an Intensität fortwährend zu. In kaltem verdünntem Ammoniak ist das Acetylderivat fast unlöslich; beim Erhitzen nimmt das Ammoniak Rotfärbung an. Beim Kochen mit Wasser löst sich das Acetylprodukt mit blass gelbroter Farbe, scheidet sich aber beim Erkalten der Lösung fast vollständig in mikroskopischen Nadelchen wieder aus. Es ist sehr leicht löslich in Chloroform, fast unlöslich in Petroläther. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit tiefroter Farbe.

Nach den Untersuchungen von Liebermann kommt die Formel C₁₅H₁₀O₅ dem Emodin, einem Trioxymethylanthrachinon, zu und auch Tschirch und Pedersen haben für das aus der Aloe isolierte Aloe-Emodin die Formel C₁₅H₁₀O₅ aufgestellt. Es lag daher nahe, zu untersuchen, ob das durch Einwirkung von Salzsäure auf Aloin erhaltene Produkt mit dem einen oder anderen Emodin identisch ist.

Für Emodin aus Rheum oder aus Frangula (das Rheum-Emodin und Frangula-Emodin, wie man die Körper bis zur Entscheidung der Frage nach ihrer Identität nennen kann) geben die Autoren den Schmelzpunkt 250° an und auch ich fand für sublimiertes Frangula-Emodin diesen Schmelzpunkt. Als Schmelzpunkt des Aloe-Emodins fanden Tschirch und Pedersen, sowohl bei sublimiertem, als auch bei kristallisiertem Material 216°.

Ich habe die Schmelzpunktsbestimmungen wiederholt mit Aloe-Emodin, das ich aus dem käuflichen Aloin durch Extraktion mit wasserfreiem Aether gewonnen und durch Sublimation gereinigt hatte und fand den Schmelzpunkt zwischen 228 und 231°. Da sich im Laufe

meiner Untersuchungen herausgestellt hatte, dass sich ziemlich grosse Schmelzpunktsdifferenzen ergeben, wenn das Material durch Sublimation gereinigt und wenn es nach der Sublimation noch der Reinigung mittelst Toluol und Blutkohle unterworfen wurde, krystallisierte ich das aus Barbados-Aloe extrahierte Aloe-Emodin aus Toluol, unter Zusatz von Blutkohle um. Der Schmelzpunkt veränderte sich in der That und lag schliesslich bei 223° — 224° . Auch die Farbe des Aloe-Emodins hatte sich geändert, sie war nach der Reinigung gelborange, genau wie die Farbe des Körpers, den ich durch Einwirkung von Salzsäure auf Aloin gewonnen hatte.

Um weitere Anhaltspunkte über die Identität beider Körper zu gewinnen, versuchte ich das Aloe-Emodin zu acetylieren. Ich erhitzte die Substanz mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat eine Stunde lang am Rückflusskühler und gelangte nach gründlicher Reinigung des Reaktionsproduktes zu einer Verbindung, die in ihrem Aussehen und ihren Eigenschaften vollkommen mit dem oben beschriebenen Diacetyl-derivat übereinstimmte. Den Schmelzpunkt fand ich bei $175,5^{\circ}$.

Da die Schmelzpunkte der beiden verglichenen Körper wie auch diejenigen ihrer Acetyl-derivate nur wenig differieren, glaube ich mich berechtigt, die Substanz, die ich durch Einwirkung von Salzsäure auf Barbaloin erhalten habe, als mit dem von Tschirch und Pedersen isolierten Emodin identisch betrachten zu dürfen. Das chemische Verhalten beider Körper stimmt vollkommen überein; die spektralanalytische Untersuchung, die Herr Prof. Tschirch vorzunehmen die Güte hatte, ergab folgendes:

„Wässrige Lösung, schwach rotgelb. Von $\lambda = 0,485 \mu$ — $\lambda = 0,505 \mu$ ein Schatten, der sich gegen Gelb verbreitert und bei dickeren Schichten bis gegen $\lambda = 0,53 \mu$ reicht; die Endabsorption im Blau ist alsdann bis $\lambda = 0,45 \mu$ vorgerückt, so dass bei dieser Schicht Blau schwach durchgelassen wird, kräftig gelb und rot. Das Band ist aber sehr matt und schlecht begrenzt.

Alkohol-Aether-Lösung, gelb-rot: Bei dicken Schichten reicht die Endabsorption des Blau bis gegen $\lambda = 0,500 \mu$, scharf abgegrenzt. Bei etwas dickeren Schichten setzt sich an die immer noch scharf begrenzte Endabsorption ein breiter Randschatten, der von $\lambda = 0,500 \mu$ bis gegen $\lambda = 0,580 \mu$ reicht und in dem man deutlich eine Zone stärkerer Absorption, die man wohl als Band betrachten kann, zwischen $\lambda = 0,520 \mu$ — $\lambda = 0,550 \mu$ unterscheiden kann, sowie eine gleichfalls stärkere Absorption etwa bei $\lambda = 0,570 \mu$. Bei Erhöhung der Schichtendicke fliesst die Endabsorption mit diesem Randschatten zusammen und bei dicken Schichten wird nur Rot und Orange zwischen $\lambda = 0,700 \mu$ und $\lambda = 0,590 \mu$ durchgelassen.

Aetherische Lösung mit Ammoniak ausgeschüttelt: Ammoniak wird rot. Diese ammoniakalische Lösung giebt ein Spektrum, das vollständig mit dem auf Tafel 2 von Tschirchs Publikation über die Oxymethylanthrachinone (Berichte d. d. pharm. Ges. 1898) dargestellte Spektrum übereinstimmt.

Lösung in konz. Schwefelsäure, himbeerrot. Eine verdünnte Lösung zeigt zwei Bänder, von denen das eine zwischen $\lambda = 0,520 \mu$ und $\lambda = 0,550 \mu$, das andere Band zwischen $\lambda = 0,490 \mu$ und $\lambda = 0,510 \mu$ liegt. Diese beiden Bänder fliessen bei Erhöhung der Schichtendicke rasch zu einem breiten Absorptions-Bande zusammen, welches von $\lambda = 0,480 \mu$ — $\lambda = 0,550 \mu$ liegt. Bei noch dickeren Schichten fliesst dieses Band mit der Endabsorption des Violett zusammen, so dass dicke Schichten schliesslich nur Rot und Gelb zwischen $\lambda = 0,700 \mu$ und $\lambda = 0,580 \mu$ durchlassen.“

Auch aus dem spektralanalytischen Befunde ergibt sich also die Identität des untersuchten Körpers mit Aloe-Emodin.

Rochleder hat den durch Einwirkung von Salzsäure auf Aloin entstehenden Körper als identisch mit Rottlerin betrachtet. Rottlerin, das sich schon durch seine Farbe von dem Emodin unterscheidet, schmilzt bei 191° — $191,5^{\circ}$ und das Diacetyl-Rottlerin bei 130° — 135° ; es kann daher von einer Identität zwischen Rottlerin und dem Körper den ich durch Einwirkung von Salzsäure auf Aloin erhalten habe, nicht die Rede sein.

Sowohl Rochleder als auch Kosmann¹⁾ beobachteten eine Zuckerabspaltung beim Kochen des Aloins mit verdünnten Säuren. Die Richtigkeit dieser Beobachtung wurde vielfach bestritten und die Auffassung, dass das Aloin eine glykosidartige Natur besitze, fand zahlreiche Gegner.

Da man wohl berechtigt ist, die Bildung von Aloe-Emodin, infolge Einwirkung von Salzsäure auf Aloin, als einen Spaltungsprozess aufzufassen, gewann die Richtigkeit der Rochleder'schen Beobachtung an Wahrscheinlichkeit und ich versuchte in den salzsauren, alkoholischen Laugen Zucker nachzuweisen. Zu diesem Zwecke destillierte ich $\frac{2}{3}$ des Alkohols ab und liess die eingengte Flüssigkeit einige Wochen stehen, um die letzten Anteile des Emodins sich ausscheiden zu lassen. Dann versetzte ich mit Wasser, filtrierte von dem voluminösen Niederschlage, den ich nicht weiter untersucht habe, ab, und dampfte das Filtrat nach sorgfältiger Neutralisation auf dem Wasserbade ein. Beim Aufnehmen des braunen, klebrigen Rückstandes mit Wasser schieden sich braune Massen ab, so dass ich glaubte, da mit Blutkohle keine Ent-

¹⁾ Journ. de Pharm. et de Chimie 1861, 177.

färbung der Flüssigkeit zu erzielen war, durch wiederholtes Eindampfen und Wiederaufnehmen mit Wasser eine Reinigung zu erreichen. Die Flüssigkeit blieb jedoch braun, besass einen bitteren, anfangs allerdings etwas süßlichen Geschmack (wie Aloin) und konnte auch mit Bleiacetat nicht weiter gereinigt werden. Die Versuche, in dieser Flüssigkeit mittelst Phenylhydrazin Zucker nachzuweisen, verliefen negativ und durch Bierhefe konnte keine Gärung eingeleitet werden.

Tschirsch¹⁾ hat die Bildung von Emodin aus Aloin als einen, mit Abspaltung von Wasser und Kohlensäure verbundenen Oxydationsprozess erklärt und die Angaben früherer Autoren, die übereinstimmend beobachteten, dass sich Aloinlösungen beim Stehen an der Luft oder beim Kochen, unter Braunfärbung verändern, namentlich aber rasch, wenn die Lösungen Alkali enthalten, können durch diese Erklärung gedeutet werden. Immerhin macht Tschirsch darauf aufmerksam, dass das Endprodukt sauerstoffärmer ist, also eine Oxydation im engeren Sinne eigentlich nicht vorliegt. Da nun aber auch durch Salzsäure Emodin gebildet wird und bei diesem Prozesse eine Oxydation nicht anzunehmen ist, so ist die Möglichkeit vorhanden, dass die Entstehung von Emodin durch Kochen oder Stehenlassen von Aloin-Lösungen, statt einem Oxydationsprozess, einem Spaltungsvorgange zuzuschreiben ist. Dass in dem käuflichen Aloin, Emodin nachzuweisen ist, würde leicht eine Erklärung dadurch finden, dass schon bei der Darstellung des Aloins eine Spaltung eingeleitet worden ist. Welche Erklärung die richtige ist, ob Spaltung oder Oxydation, dies zu entscheiden, benötigt noch eine Reihe von Versuchen, die vorzunehmen ich mir vorbehalten möchte.

Als Produkt energischer Oxydation des Aloins wurde von Tilden das Aloxanthin aufgefunden und als Tetraoxymethylanthrachinon bezeichnet. Tschirsch, der die Analysen Tildens nachgerechnet hat²⁾, fand, dass die Analysenzahlen nicht sehr gut auf einen Körper genannter Konstitution stimmen, zudem giebt Tilden selbst zu, dass der von ihm isolierte Körper nur sehr schwierig zu krystallisieren war und daher auch nicht die nötigen Garantien für Reinheit bot. Im übrigen schien es mir nicht sehr wahrscheinlich, dass eine so energische Oxydation, wie sie mit Chromsäuregemisch erzielt wird, als Endprodukt ein Derivat des Methylanthrachinons ergibt, also die Methylgruppe intakt lässt.

Nach den Angaben von Tilden verwendete ich eine Lösung von 100,0 Kal. bichromic. in 1000,0 Wasser, mit einem Zusatz von

¹⁾ Ber. d. d. pharm. Ges. 1898, 196.

²⁾ Ber. d. d. pharm. Ges. 1898, 190.

100,0 konzentrierter Schwefelsäure. Dieses Gemisch erwärmte ich auf ca. 80° — 90° und trug in kleinen Portionen 30,0 g Aloin ein. Sofort färbt sich die Flüssigkeit dunkel und braust lebhaft auf, indem sie sich stärker erwärmt. Man darf das Oxydationsgemisch sich nicht zu stark erhitzen lassen, da sich sonst unter sehr starkem Aufschäumen eine kohlige Masse bildet. Nach dem Erkalten setzt sich aus dem Oxydationsgemisch ein braunroter Niederschlag ab, der mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet wurde. Aus 30,0 Aloin wurden auf diese Weise ca. 1,5 g des Oxydationsproduktes erhalten. Durch Ausschütteln der Oxydationsflüssigkeit mit Chloroform, Aether, Toluol etc. wurde so wenig aufgenommen, dass die Ausbeuten dadurch nicht gesteigert wurden.

Unterwirft man das scharf getrocknete Oxydationsprodukt der Sublimation, so erhält man ein Sublimat von rot-gelber Farbe, das den Eindruck eines nicht einheitlichen Körpers macht, zudem sind in Folge sehr starker Verkohlung die Ausbeuten sehr gering. Das sublimierte Material ist bei 265° noch nicht geschmolzen.

Tilden macht für sein Aloxanthin die Angabe, dass es in Wasser sehr leicht löslich sei. Ich versuchte deshalb den Niederschlag mit heissem Wasser auszuziehen, es ging aber so wenig in Lösung, dass ich dieses Verfahren als unvorteilhaft verlassen musste. Auch die Versuche, das rohe Oxydationsprodukt mit Spiritus zu extrahieren, gaben nicht befriedigende Resultate. Durch Spiritus wie auch durch Essigäther konnte nur eine unvollkommene Lösung erzielt werden; aus den Lösungen selbst scheiden sich keine Krystalle, sondern nur undeutlich krystallinische Krusten ab.

Siedendes Chloroform nimmt aus dem Rohoxydationsprodukt ziemlich viel auf. Löst man das Chloroformextrakt in siedendem Eisessig, so scheiden sich nach dem Erkalten kleine rotbraun gefärbte Krystalle aus, deren Schmelzpunkt bei ca. 245° liegt. Bei späteren Chloroformauszügen, bei denen ich die Extraktion nicht so weit getrieben hatte, erhielt ich aus siedendem Eisessig grössere Krystalle, die einen niedrigeren Schmelzpunkt besaßen. Aus Toluol, unter Zusatz von Blutkohle umkrystallisiert, wurde die Farbe der Krystalle heller. Nach mehrmaligem, abwechselungsweisen Umkrystallisieren aus Toluol und Eisessig resultierten schliesslich feine orangefarbene Nadeln, deren Schmelzpunkt zwischen 223° und 224° liegt. Die Analysen dieses, anhaltend bei 150° getrockneten Körpers, für den ich den Namen Alochrysin vorschlage, ergaben:

1.	aus	0,1580	Substanz	0,0450	H ₂ O	und	0,3880	CO ₂
2.	"	0,1565	"	0,0450	"	"	0,3830	"
3.	"	0,2149	"	0,0607	"	"	0,5251	"

4.	aus 0,1540 Substanz	0,0425 H ₂ O und 0,3746 CO ₂
5.	" 0,1952 "	— " " 0,4775 "
6.	" 0,1640 "	0,0480 " " 0,4045 "

in Prozenten:

1. C 66,96	2. 66,744	3. 66,63	4. 66,399	5. 66,719	6. 67,211.
H 3,16	3,19	3,138	3,066	—	3,252.

Die Formel C₁₅H₃O₅ verlangt:

C 67,163 % H 2,985 %.

Der analysierte Körper ist demnach jedenfalls kein Tetraoxymethylanthrachinon, dessen Formel C₁₅H₁₀O₆ 62,93 % C und 3,49 % H beanspruchen würde. Tilden¹⁾ fand für sein Aloxanthin, das nicht aschefrei (ausser durch Sublimation) zu erhalten war (es enthielt bis zu 1 % Asche) folgende Zahlen:

C 64,3 %	64,2 %	63,3 %	63,8 %.
H 3,5 "	3,1 "	3,2 "	3,4 "

Das sublimierte Material lieferte ihm:

61,6 % C
3,4 % H.

Aus dem mit Chloroform unvollständig extrahierten Rückstände des Oxydationsproduktes, lassen sich durch siedendes Toluol neue Mengen Alochrysin gewinnen. Das rohe Oxydationsprodukt direkt mit Toluol auszuziehen, ist nicht vorteilhaft, da sich das Alochrysin nicht sehr leicht in Toluol löst und eine Extraktion mit Chloroform der geringeren Feuersgefahr wegen vorzuziehen ist. Vollständig erschöpfen darf man jedoch mit Chloroform nicht, da sich sonst, wenn man das Extrakt mit siedendem Eisessig aufnimmt, beim Erkalten der essigsäuren Lösung keine wohlausgebildeten Krystalle, sondern krystallinische Krusten von nicht einheitlichem Charakter ausscheiden. Auch wenn man das Oxydationsprodukt direkt mit siedendem Eisessig erschöpft, erhält man nur teils rotbraune, teils etwas heller gefärbte Krusten. Es weist dies darauf hin, dass ausser dem Alochrysin durch die Chromsäureoxydation noch andere Körper entstanden sind. Der mit Toluol extrahierte Rückstand, in welchem diese Körper zu suchen wären, sieht braun aus und giebt an Wasser nichts ab. Mit der Untersuchung dieses Rückstandes bin ich noch beschäftigt.

Das Aloxanthin Tildens schmilzt zwischen 260° und 265°, ist nur schwierig und unvollkommen krystallisierbar und leicht in Wasser löslich. Das Alochrysin, das ich nach oben beschriebenem Verfahren erhalten habe, schmilzt zwischen 223°—224° und zeichnet sich durch grosse Krystallisationsfähigkeit aus. Der kapillaranalytische Versuch,

¹⁾ W. A. Tilden, Journal of the Chemical Society 1877, Vol. II, 267.

den neuerdings u. a. Kunz-Krause als Hilfsmittel zur Erkennung der Reinheit chemischer Körper empfiehlt, lässt schliessen, dass Alochrysin ein einheitlicher Körper ist.

Alochrysin löst sich erst nach anhaltendem Kochen in Wasser mit weinroter Farbe und scheidet sich nach einigen Tagen wieder aus. Die Mengen, die in wässrige Lösung gehen, sind äusserst gering; die Lösung lässt keine saure Reaktion erkennen. Salzsäure erzeugt in dieser Lösung einen gelben, Barythydrat einen rötlichen Niederschlag, ebenso Silbernitrat. Alochrysin ist schwer löslich in Spiritus, Aether, Chloroform, Toluol, vollständig unlöslich in Petroläther, leicht löslich in heissem Eisessig oder Essigsäureanhydrid. In Alkalien ist es leicht mit roter Farbe löslich.

Prof. Tschirch hatte die Liebenswürdigkeit, das spektralanalytische Verhalten des Alochrysin zu prüfen, ihm verdanke ich folgende Angaben:

„Alochrysin in Alkohol-Aetherlösung zeigt bei geringer Schichtendicke eine Endabsorption des Violett, die bei steigender Schichtendicke gegen Gelb vorrückt, bis sie $\lambda = 0,500 \mu$ erreicht hat. Dann tritt eine Schwächung des Grün hervor als breiter Randschatten der Endabsorption, die nunmehr in den Randschatten hinein gegen Gelb vorrückt. In dem Randschatten sind Bänder nicht oder wenigstens nicht deutlich zu bemerken. Dieses Spektrum würde mit dem auf Tafel 1 von Tschirchs Publikation über die Oxymethylantrachinone (Ber. d. d. pharm. Ges. 1898) dargestellten Aloxanthinspektrum übereinstimmen. Auch hier ist nämlich um $\lambda = 0,590 \mu$ ein schwacher Schatten sichtbar.

Die ätherische Alochrysin-Lösung mit Ammoniak geschüttelt; das Ammoniak wird rot. Diese Lösung zeigt das auf Tafel 2, No. 5 von Tschirchs Publikation in den Berichten der deutschen pharmazeut. Gesellschaft dargestellte Oxymethylantrachinon-Band.

Alochrysin löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe. Diese Lösung zeigt zwei undeutliche Bänder, das eine Band zwischen $\lambda = 0,520 \mu$ und $\lambda = 0,555 \mu$, das andere zwischen $\lambda = 0,480 \mu$ und $\lambda = 0,505 \mu$, die nahezu vollständig mit den beiden Bändern zusammenfallen, die eine Lösung von Frangula-Emodin in konzentrierter Schwefelsäure oder eine Lösung von Aloe-Emodin in Schwefelsäure zeigen. Bei Erhöhung der Schichtendicke fliessen die Bänder zu einem Bande zusammen und schliesslich auch mit der Endabsorption, so dass dicke Schichten nur Rot und Gelb durchlassen.“

Kocht man Alochrysin eine Stunde lang mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Natriumacetat, so erhält man aus dem mit Wasser gefällten Reaktionsprodukt, nach wiederholter Reinigung der essigsauren

Lösung mit Tierkohle, kleine Mengen schwach gelb gefärbter Nadeln, welche bei 245° schmelzen. Die Menge dieses Derivates war nicht ausreichend, um analysiert werden zu können; sollte es ein Acetylderivat sein, so würde es sich von dem Acetylaloxanthin Tildens schon durch die Farbe unterscheiden. Tilden stellte ein Monoacetylaloxanthin dar durch Kochen seines Aloixanthins mit Essigsäureanhydrid, reinigte es durch Absetzenlassen aus Eisessig und aus Alkohol und beschreibt es als ein braunes, körniges Produkt, welches mit der Muttersubstanz sehr grosse Aehnlichkeit habe.

Fasse ich das Resultat meiner Untersuchungen zusammen, so ergibt sich:

Durch Einwirkung von Salzsäure auf Aloin in alkoholischer Lösung wird Aloe-Emodin gebildet. Zuckerabspaltung konnte bei diesem Prozesse bis jetzt nicht nachgewiesen werden. Der Körper, den Rochleder als mit Rottlerin identisch angesehen hat, ist Aloe-Emodin.

Die Oxydation des Aloins mit Chromsäuregemisch ergibt Produkte, aus denen sich ein gut krystallisierender Körper isolieren lässt, dessen Zusammensetzung jedenfalls nicht diejenige eines Tetraoxymethylanthrachinons ist.

Ob Beziehungen zwischen Alochrysin und Aloe-Emodin und zwischen Aloe-Emodin und dem von Tschirch und Pedersen dargestellten Alonigrin zu finden sind, wird der Zweck meiner weiteren Untersuchungen sein.

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

111. Ueber das ätherische Oel von *Cochlearia officinalis*.

Von J. Gadamer.

(Eingegangen den 9. I. 1899.)

Das ätherische Löffelkrautöl ist von A. W. Hofmann¹⁾ als sec-Butylsenföl erkannt und auch aus dem sec-Butylamin in der von ihm aufgefundenen Weise synthetisch dargestellt worden, so dass über die Natur des Oeles kein Zweifel sein kann. Wenn ich trotzdem dieses Oel von neuem zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht habe, so

¹⁾ Ber. 1874, 508 ff.