Die Plumbate des Baryums und Strontiums gewähren somit ein Mittel, durch eine Operation sowohl Bleisuperoxyd als Baryum- und Strontiumhydrat zu gewinnen, welche letzteren allerdings noch von Blei befreit werden müssen, da es sich kaum vermeiden lassen dürfte, daß die im großen dargestellten Plumbate des Baryums und Strontiums unverbundenes, d. h. unoxydiertes, Bleioxyd enthalten.

Läßt man auf die mit Wasser allein unter mehrfachem Atmosphärendruck zerlegten Präparate Ammonsalze einwirken, so wird Ammoniak in Freiheit gesetzt und man gewinnt neben den Salzen der Erdalkalien ebenfalls wieder Bleisuperoxyd. Wählte man solche Ammonsalze, deren Säure mit den Erdalkalien lösliche Verbindungen liefern, also z. B. Ammonchlorid, Ammonnitrat, Ammonacetat u. dergl., so kann man auf diese Weise das Bleisuperoxyd in reiner Form darstellen.

Daß die drei neuen Verbindungen wegen der Leichtigkeit, mit welcher sie zerfallen, und wegen des dabei entstehenden Bleisuperoxydes auf viele Substanzen oxydierend wirken müssen, bedarf wohl erst keiner weiteren Ausführung. Unter ihnen dürfte namentlich der bleisaure Kalk eine besondere Rolle zu spielen berufen sein, da er das geringste Molekulargewicht und demgemäß den größten Gehalt an Sauerstoff besitzt. Unter seiner Benutzung arbeitete ich ein besonderes Verfahren zur technischen Gewinnung von Sauerstoff aus, d. h. zur Extraktion desselben aus der Atmosphäre, über welches ich mir weitere Mitteilungen vorbehalte
Breslau, im Dezember 1889.

Mitteilung aus dem pharmakologischen Institut der Universität Marburg.

Beiträge zur Kenntnis des Aloins, der Barbados-, Curaçao- und Natal-Aloë.

Von Dr. Eme Groenewold, Assistent am pharmakologischen Institut.

(Eingegangen den 21. I. 1890.)

I. Aloin aus Barbadosaloë.

Thomas Smith,¹ Apotheker in Edinburgh, gelang es im Jahre 1850, aus der Barbadosaloë einen krystallisierbaren Körper abzuscheiden,

¹ Annalen d. Chemie u. Pharm. 77, 208.

den er mit dem Namen Aloïn belegte. Im folgenden Jahre wurde das Aloïn von John Stenhouse¹ näher untersucht und analysiert, und demselben die Formel $C_{17}H_{18}O_7$ erteilt.

Später wurden die Untersuchungen über das Barbadosaloïn von Liebelt² wieder aufgenommen. Die analytischen Zahlen dieses Forschers weichen bedeutend von denen ab, welche Stenhouse ermittelt hatte, er gibt dem Aloïn die Formel $C_{15}H_{16}O_7$, und wird hierfür in seinen Vermutungen bestärkt, weil E. v. Sommaruga und Egger³ einem Aloïn, welches aus Socotrinaloë dargestellt war, dieselbe Formel gegeben hatten, und weil beide Aloïne in ihrem Verhalten gegen Salpetersäure übereinstimmten.

E. Schmidt⁴ unterzog das Aloïn einer nochmaligen Prüfung und erteilte demselben die Formel $C_{16}H_{18}O_7$, übereinstimmend mit Tilden,⁵ der sich auch mit diesem Körper beschäftigt hatte.

Schließlich seien noch die Untersuchungen über die verschiedenen Aloïne von Treumann⁶ erwähnt; derselbe gab dem Aloïn aus Barbadosaloë die Formel $C_{48}H_{58}O_{20}$ oder auf 7 Atome Sauerstoff berechnet $C_{17}H_{20}O_7$.

In Anbetracht dieser Meinungsverschiedenheiten über das Aloïn und der im Allgemeinen noch geringen Kenntnis desselben unternahm ich es, diesem Gegenstande näher zu treten.

Darstellung des Aloïns.

Da es hauptsächlich darauf ankam, mit einem echten Barbadosaloïn zu arbeiten, so wurde dasselbe selbst bereitet, und zwar diente zur Darstellung eine Aloë, welche von Gehe & Co. in Dresden bezogen war und die sich durch ihr Äußeres als eine echte Barbadosaloë zu erkennen gab. Bei der Darstellung des Aloïns verfuhr ich nach Tilden.⁷

2 kg grobgepulverter Aloë wurden in 20 l kochenden, schwefelsäurehaltigen Wassers gelöst und wurde die Lösung nach dem Erkalten

¹ Annalen d. Chemie u. Pharm. 77, 208.

² Inaugural-Dissertation, Jena 1875.

³ Wiener Anz. 1874, 115, u. Chem. Centralbl. 1874, 422.

⁴ Archiv d. Pharm. 1876, 496.

⁵ Jahresber. der Fortschritte d. Pharm. 1875, 43. Archiv d. Pharm. 1876, 501.

⁶ Inaugural-Dissertation, Dorpat 1880.

⁷ Jahresber. d. Fortschritte d. Pharm. 1871, 15.

von dem ausgeschiedenen Harze abgegossen. Dieselbe wurde dann filtrirt und im Wasserbade ohne Umrühren bis auf 4 kg eingengt. Das Umrühren der heißen Flüssigkeit ist zu vermeiden, weil dadurch ein großer Teil des Aloïns oxydiert und so die Ausbeute bedeutend vermindert wird. Nach etwa acht Tagen wurde die Mutterlauge von der ausgeschiedenen Krystallmasse abgegossen und letztere in einen lose verstopften Trichter gebracht, um die anhaftende Flüssigkeit möglichst abtropfen zu lassen. Die Krystallmasse wurde dann in der Hälfte ihres Gewichts heißen Alkohols von 70 Proz. gelöst. Die nach 24 Stunden ausgeschiedenen Krystalle wurden durch Absaugen und Nachwaschen mit verdünntem Alkohol von der Mutterlauge befreit und durch sieben bis acht Mal wiederholtes Umkrystallisieren aus 70proz. Alkohol gereinigt. Durch Eindampfen der gereinigten alkoholischen Mutterlauge wurde noch eine beträchtliche Menge von Krystallen erhalten.

Die Ausbeute betrug bei verschiedenen Darstellungen immer annähernd 10 Proz., während Liebelt aus der von ihm verarbeiteten Aloësorte 20 Proz. erhielt. Das auf diese Weise bereitete Barbadosaloïn bildet kleine, blafsgelbliche, nadelförmige Krystalle, welche zu warzigen Drusen vereinigt sind. In kaltem Wasser ist es ziemlich schwer löslich, dagegen löst es sich in heißem Wasser sehr leicht und krystallisiert daraus beim Erkalten in seidenglänzenden Nadeln. Kocht man die Lösung einige Minuten, so nimmt sie rasch eine dunklere Farbe an, die nach einiger Zeit in eine braune übergeht. Ebenso wird eine kalt bereitete Lösung nach einigen Tagen dunkelbraun. In kaltem Alkohol löst sich das Aloïn etwas leichter als in Wasser, in heißem Alkohol löst es sich dagegen in sehr beträchtlicher Menge. Die alkoholische Lösung ist weit beständiger als die wässerige. In Äther ist das Aloïn sehr schwer löslich, ebenso in Chloroform, Petroleumäther und Benzol. In Essigsäure löst es sich dagegen sehr leicht; diese Lösung wird durch den Einfluß der Luft merkwürdigerweise gar nicht verändert. Ist das Aloïn nicht ganz trocken, so nimmt es, ebenso wie die wässerige Lösung, besonders wenn es noch dem Lichte ausgesetzt ist, eine dunkel rotbraune Farbe an. Diese Färbung macht sich besonders an den Spitzen der Krystalle zuerst bemerkbar. Aus diesem Grunde trocknete ich das Aloïn immer möglichst rasch, indem ich es mittels eines groben Siebes in sehr dünner Schicht ausbreitete.

Den Schmelzpunkt des wasserfreien Aloïns fand ich bei 147° (Schmidt 146° bis 148°, Stenhouse 150°).

Bei der Bestimmung des Krystallwassergehaltes war Liebelt zu dem Resultat gekommen, daß das Aloïn entweder mit einem, zwei oder drei Molekülen Wasser krystallisieren könne, er fand den Wassergehalt schwankend zwischen 5,89 und 14,29 Proz. Diese Eigenschaft des Aloïns glaubt er auf die Bedingungen, Temperatur und Konzentration der Lösung, welche beim Krystallisieren obwalten, zurückführen zu müssen. Ich habe nun versucht, bei den Krystallisationen immer dieselben Bedingungen innezuhalten; ich ließ das Aloïn einmal aus Wasser im Verhältnis 1 : 10 und sonst aus 70proz. Alkohol 2 : 1 krystallisieren.

Der Verlust des lufttrockenen, aus Wasser krystallisierten Aloïns betrug bei 100° im Vakuum getrocknet für:

1. 0,3679 g Substanz 0,0398 g = 10,82 Proz. H₂O

aus Alkohol krystallisiert; für:

2. 0,2149 g Aloïn 0,0328 g = 15,26 Proz. H₂O

3. 0,2380 g „ 0,0361 g = 15,17 „ „

4. 1,0433 g „ 0,1588 g = 15,22 „ „

5. 0,9973 g „ 0,1519 g = 15,23 „ „

Diese vier Proben wurden in derselben Weise wie das aus Wasser krystallisierte Aloïn getrocknet.

Zwei weitere Mengen, von einer anderen Darstellung herrührend, trocknete ich anfangs über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht und dann bei 100° im Wasserstoffstrome.

Über Schwefelsäure verloren:

6. 0,8971 g Substanz 0,1220 g = 13,60 Proz. H₂O

7. 0,9607 g „ 0,1308 g = 13,62 „ „

Im Wasserstoffstrome bei 100° getrocknet, verminderte sich das Gewicht bei:

6. noch um 0,0223 g = 2,48 Proz. H₂O

7. „ „ 0,0223 g = 2,32 „ „

Daraus ergibt sich ein Gesamtverlust an H₂O bei:

6. von 16,08 Proz.

7. „ 15,94 „

Ich kann demnach der Ansicht Liebelt's nicht beipflichten, daß das Aloïn über Schwefelsäure sein Krystallwasser vollständig verlieren soll, zumal ich beide Proben etwa vier Monate über Schwefelsäure hatte stehen lassen.

Stenhouse fand für Aloïn, das über Schwefelsäure (I und II) und bei 100° (III bis V) getrocknet war, folgende Werte:

	I.	II.	III.	IV.	V.
C	59,39	59,24	60,51	60,67	60,72 Proz.
H	5,97	5,79	5,66	5,65	5,42 „

Liebelt fand im Mittel:

C	58,46 Proz.,	H	5,61 Proz.
---	--------------	---	------------

E. Schmidt dagegen:

C	59,23 Proz.,	H	5,61 Proz.
---	--------------	---	------------

Treumann fand als Mittelzahl für Aloïn, das zwei Wochen hindurch bei 110° getrocknet war:

C	59,334 Proz.,	H	6,3299 Proz.
---	---------------	---	--------------

und für ein Aloïn, das fünf Monate hindurch über Schwefelsäure getrocknet war:

C	58,685 Proz.,	H	5,890 Proz.
---	---------------	---	-------------

Das Material, welches Liebelt zu seinen Analysen verwandte, war bei 100° getrocknet, E. Schmidt dagegen analysierte im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknetes Aloïn. Die Differenz zwischen seinen Zahlen und denen von Liebelt glaubt Schmidt auf die Art des Trocknens zurückführen zu müssen, da das Aloïn beim anhaltenden Erhitzen an der Luft infolge einer Oxydation eine dunklere Farbe annimmt.

Ich habe auf das Austrocknen des Aloïns die größte Sorgfalt verwandt, und zwar geschah dasselbe entweder im Vakuum bei 100° (Analysen 1 bis 6) oder im Wasserstoffstrome bei 100° bis 110° (Analysen 7 und 8). Das Material für die Analysen 9 und 10 endlich war nur über Schwefelsäure getrocknet.

Da ich die Bemerkung machte, daß das trockene Aloïn sehr hygroskopisch war, so trocknete ich dasselbe nach dem Abwägen im Schiffchen wieder in derselben Weise wie vorher.

Als ein Beweis für die Eigenschaft des Aloïns, leicht Feuchtigkeit anzuziehen, möge folgende Zahl dienen: 0,6826 g trockenes Aloïn vermehrten sich innerhalb einer Stunde an der Luft um 0,0127 g = 1,86 Proz. an Gewicht.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd erhielt ich folgende Resultate:

1.	0,3281 g	gaben	0,7213 g	CO ₂	und	0,1569 g	H ₂ O
2.	0,1821 g	„	0,4016 g	„	„	0,0889 g	„
3.	0,2019 g	„	0,4438 g	„	„	0,0963 g	„
4.	0,2189 g	„	0,4807 g	„	„	0,1038 g	„
5.	0,2028 g	„	0,4456 g	„	„	0,0960 g	„
6.	0,2629 g	„	0,5780 g	„	„	0,1278 g	„

7.	0,1727 g	gaben	0,3795 g	CO ₂	und	0,0840 g	H ₂ O
8.	0,1750 g	„	0,3853 g	„	„	0,0872 g	„
9.	0,2529 g	„	0,5527 g	„	„	0,1264 g	„
10.	0,2128 g	„	0,4626 g	„	„	0,1065 g	„

Daraus berechnen sich folgende Prozente:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	Mittel
C	59,95	60,13	59,93	59,89	59,91	59,95	59,93	60,06	59,97 Proz.
H	5,30	5,44	5,30	5,25	5,28	5,40	5,39	5,54	5,36 „
	IX.			X.		Mittel			
	C			59,59		59,30			
	H			5,54		5,55			
						59,44 Proz.			
						5,54 „			

Aus den Analysen I bis VIII lassen sich zunächst folgende empirische Formeln ableiten:

1. C ₂₃ H ₂₄ O ₁₀ , welche verlangt:	2. C ₁₆ H ₁₆ O ₇ , welche verlangt:
C 60,00	60,00 Proz.
H 5,22	5,00 „

Für die ermittelten Zahlen paßt am besten die Formel C₂₃H₂₄O₁₀, jedoch möchte ich für das Barbadosaloin die Formel C₁₆H₁₆O₇ aufstellen, weil dieselbe sehr gut mit den Brom- und Acetylderivaten übereinstimmt, wie ich später zeigen werde.

Die Analysen IX und X, welche mit einem Material ausgeführt wurden, das nur über Schwefelsäure im Vakuum bei Zimmertemperatur getrocknet war, stimmen mit den von E. Schmidt gefundenen Zahlen sehr gut überein.¹

Nimmt man für das Aloin die Formel C₁₆H₁₆O₇ an, so kommt dem aus einer konzentrierten, alkoholischen Lösung krystallisierten luft-

¹ Ich habe bei meinen damaligen Untersuchungen das analysierte Aloin nur bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, weil ich fürchtete, daß diese leicht veränderliche Verbindung bei 100° C. schon durch Wasserabspaltung zersetzt werden könnte. Das auf diese Weise getrocknete Aloin ergab:

	I.	II.	III.	IV.	Berechnet für C ₁₆ H ₁₈ O ₇ :
C	59,31	59,45	58,96	59,19	59,62 Proz.
H	5,39	5,63	6,08	5,34	5,59 „

Ob dem wasserfreien Aloin die von Tilden und von mir acceptierte Formel C₁₆H₁₈O₇ oder die von Herrn Groenewold aufgestellte C₁₆H₁₆O₇ zukommt, dürfte sich erst dann mit Sicherheit entscheiden lassen, wenn es gelungen ist, das Aloin durch eine glatte Reaktion in ein gut charakterisiertes Derivat, vielleicht des Methylanthracens, als dessen Abkömmling es anscheinend anzusprechen ist, überzuführen. E. Schmidt.

trockenen Aloë die Formel zu: $C_{16}H_{16}O_7 + 3H_2O$, bezüglich $3\frac{1}{2}H_2O$; berechnet 14,44, bezüglich 16,36 Proz.; gefunden: 15,26, 15,17, 15,22, 15,23, 16,68, 15,94, im Mittel 15,48 Proz. H_2O .

Einwirkung von Brom auf Aloë.

Bei der Darstellung des Bromaloëns verfuhr ich in zweierlei Weise. Bei der ersten Bereitung wurde eine kalte, wässrige Lösung von Aloë 1:20 in eine große, überschüssige Menge gesättigten Bromwassers gegossen, dabei entstand sofort ein gelber, flockiger Niederschlag von Bromaloë. Nach dem Absetzen des Niederschlages goß ich die überstehende Flüssigkeit ab und rührte den Niederschlag wieder mit Wasser an. Nachdem derselbe so dreimal ausgewaschen war, wurde er auf einem Filter gesammelt, abgepresst und in verdünntem Alkohol gelöst. Die nach 24 Stunden ausgeschiedenen Krystalle krystallisierte ich noch dreimal aus 70proz. Alkohol um. Die aus den Mutterlaugen sich ausscheidenden Krystalle wurden nicht weiter berücksichtigt, da dieselben hauptsächlich die bromärmeren und bromreicheren Verbindungen enthalten, wie E. Schmidt¹ bewiesen hat.

Bei der zweiten Darstellung des Bromaloëns goß ich das Bromwasser in die kalte Aloëlösung, welche dieselbe Konzentration besaß wie die bei der ersten Bereitung. Dabei färbte sich die Flüssigkeit anfangs blutrot, und erst, als Bromwasser im Überschuss vorhanden war, bildete sich der gelbe Niederschlag von Bromaloë. Derselbe wurde genau in der Weise, wie oben angegeben, gewaschen und auch eben so oft umkrystallisiert.

Bei der Behandlung des Aloëns mit Brom werden wahrscheinlich Wasserstoffatome gegen Brom ausgetauscht, denn die Flüssigkeit nimmt stark saure Reaktion an, herrührend von gebildeter Bromwasserstoffsäure, gleichzeitig scheint aber auch das Brom oxydierend zu wirken, denn die vom Bromaloë abfiltrierte Flüssigkeit hinterließ beim Verdunsten im Wasserbade eine bedeutende Menge eines harzigen Rückstandes.

Ich habe mehrfach versucht, das rote, intermediäre Produkt, welches beim Eingießen von Bromwasser in Aloëlösung entsteht, zu gewinnen, es resultierten aber immer nur harzartige Massen, welche sich jeder weiteren erfolgreichen Behandlung entzogen.

¹ Archiv d. Pharm. 1876, 506.

Den Schmelzpunkt des Bromaloins fand ich übereinstimmend mit den früheren Beobachtern bei 191°.

Das Bromaloïn gibt bei der Klunge'schen Reaktion¹ auf Zusatz von Chlornatrium und Alkohol keine Rotfärbung, dagegen färbt sich die Lösung sogar bei starker Verdünnung mit Kupfersulfat deutlich gelb.

Analyse des Bromaloïns I.

1. 0,7843 g verloren beim Trocknen bei 100° 0,0999 g an Gewicht = 12,74 Proz. H₂O.
2. 0,5345 g in derselben Weise getrocknet nahmen um 0,0679 g ab = 12,70 Proz. H₂O.
3. 0,8058 g verloren 0,0905 g = 12,75 Proz. H₂O.

Bei der Verbrennung mit Bleichromat erhielt ich folgende Zahlen:

1. 0,2133 g gaben 0,2684 g CO₂ und 0,0529 g H₂O.
2. 0,1932 g lieferten 0,2438 g CO₂ und 0,0488 g H₂O.

Der Bromgehalt wurde nach der Methode von Carius bestimmt, es lieferten:

1. 0,2451 g 0,2496 g AgBr = 43,33 Proz. Br
2. 0,3276 g 0,3349 g „ = 43,50 „ „
3. 0,2845 g 0,2895 g „ = 43,30 „ „
4. 0,3308 g 0,3365 g „ = 43,29 „ „

Analyse des Bromaloïns II.

Die Substanz wurde bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet, es verloren:

1. 0,5402 g 0,0612 g = 11,33 Proz. H₂O
2. 0,7211 g 0,0791 g = 10,97 „ „
3. 0,9450 g 0,1054 g = 11,15 „ „
4. 1,2655 g 0,1422 g = 11,24 „ „

Mit Bleichromat verbrannt lieferten:

1. 0,3479 g 0,4382 g CO₂ und 0,0814 g H₂O
2. 0,2452 g 0,3125 g „ „ 0,0626 g „
3. 0,2780 g 0,3555 g „ „ 0,0719 g „

Bei der Brombestimmung nach Carius gaben:

1. 0,4045 g 0,4091 g AgBr = 43,04 Proz. Br.

¹ Jahresber. d. Pharm. 1881/82, 78, und 1883/84, 74.

Bromaloïn I.

	I.	II.	III.	IV.	Mittel
C	34,32	34,42	—	—	34,27 Proz.
H	2,77	2,80	—	—	2,78 „
Br	43,33	43,50	43,30	43,29	43,35 „

Bromaloïn II.

	I.	II.	III.	Mittel
C	34,35	34,75	34,86	34,65 Proz.
H	2,59	2,81	2,88	2,76 „
Br	43,04	—	—	43,04 „

Wie aus dieser Zusammenstellung hervorgeht, stimmen beide Bromaloïne in der Zusammensetzung mit einander überein, nur der Gehalt an Krystallwasser differiert zwischen beiden um 1 Proz. Die Schwankungen in dem Krystallwasser bei dem Bromaloïn erwähnt auch schon E. Schmidt.¹

Die Formel $C_{16}H_{13}Br_3O_7$ erfordert:

Gefunden im Mittel aller Analysen:

C	34,47 Proz.	34,54 Proz.
H	2,33 „	2,77 „
Br	43,09 „	43,29 „

Was den Gehalt an Krystallwasser anbelangt, so nähert sich derselbe dem von 4 Molekülen; die Formel $C_{16}H_{13}Br_3O_7 + 4H_2O$ erfordert 11,45 Proz. H_2O .

Einwirkung von Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid auf Aloïn.

Über ein Acetylderivat des Barbadosaloëns liegen bereits Untersuchungen von Tilden² vor. Leider stand mir der betreffende Band vom „Pharmaceutical journal and transactions“ nicht zur Verfügung, so daß ich über die Bereitungsweise desselben nichts in Erfahrung bringen konnte. Da aber Tilden³ schon früher mit Acetylchlorid ein Derivat des Natalaloëns dargestellt hatte, so lag die Vermutung nahe, daß das Barbadosacetylaloïn auf ähnliche Weise gewonnen sei.

¹ Archiv d. Pharm 1876, 504.

² Pharm. Journ. and Transact. V, 6 No. 272, p. 208, und Jahresber. d. Fortschr. d. Pharm. 1875, 43.

³ Pharm. Journ. and Transact. 3 Ser. II, 951, und Jahresber. d. Fortschr. d. Pharm. 1872, 28.

Ich versuchte nun anfangs mit Acetylchlorid ein Acetylderivat darzustellen, was mir indessen trotz mannigfacher Abänderungen des Verfahrens nicht gelungen ist: es resultierte immer nur eine gelbe, harzartige Masse, die nicht zur Krystallisation zu bringen war.

Anstatt des Acetylchlorids nahm ich bei einer anderen Darstellung Essigsäureanhydrid; dieses wirkte in der Kälte gar nicht auf Aloin ein, und in der Wärme löste es dasselbe unverändert auf; wurde aber ein Tropfen konzentrierter Schwefelsäure hinzugefügt, so trat sofort eine heftige Reaktion ein. Das Reaktionsprodukt wurde ebenfalls mit Wasser gewaschen, bis alle Essigsäure entfernt war, und dann in Alkohol gelöst. Es gelang mir, bei dieser Bereitungsweise verschiedene Male Krystalle zu erhalten, jedoch schieden sich stets nur wenige Krystalle aus, der größte Teil verharzte. Manchmal schossen blendend weiße, harte, säulenförmige Krystalle an, manchmal aber bildeten sich zarte, weiche Nadeln von gelber Farbe, die immer rosettenförmig vereinigt waren. Durch Umkrystallisieren konnten dieselben leicht gereinigt werden; waren dieselben erst einmal von den verunreinigenden Beimengungen befreit, so krystallisierten beide Derivate, sowohl das erste wie das letztere, sehr gut. Die Lösungen zeigten grünliche Fluorescenz.

Ich habe auch bei der Darstellung dieser Acetylderivate mit verschiedenen Abänderungen gearbeitet, niemals wollte es mir jedoch gelingen, die ganze Menge des Reaktionsproduktes zum Krystallisieren zu bringen, und zwar machte ich dabei die Bemerkung, daß, wenn ich mit größeren Mengen arbeitete, niemals eine Spur von Krystallen erhalten wurde, mit kleinen Quantitäten, 2 bis 4 g Aloin, gelangen die Versuche sehr häufig.

Welches die störenden Umstände, die die Krystallisation des Acetylaloins verhindern, sind, habe ich nicht in Erfahrung bringen können, obgleich ich auf die Temperatur bei der Reaktion, Konzentration der Lösung etc. mein Augenmerk gerichtet hatte.

Wurde Aloin mit Essigsäureanhydrid übergossen und anstatt der Schwefelsäure ein Tropfen Acetylchlorid zugefügt, so trat auch sofort eine Reaktion ein. Das Produkt verhielt sich genau so wie die nach den oben angeführten Methoden bereiteten, es schieden sich aber niemals die harten, sondern immer die weichen, gelben Krystalle aus.

Der Schmelzpunkt des harten Acetylderivates, Acetylaloin I, liegt bei 140 bis 141°, ist es jedoch nicht vollkommen rein, so liegt derselbe bedeutend tiefer. Den Schmelzpunkt des weichen Acetylaloins, Acetylaloin II, fand ich bei 92°.

Analyse des Acetylaloins I.

Das Acetylaloin I enthält kein Krystallwasser, dasselbe verlor beim Trocknen bei 100° nur unmerklich an Gewicht.

Bei der Verbrennung erhielt ich folgende Resultate:

I.	0,1965 g	gaben	0,4237 g	CO ₂	und	0,0908 g	H ₂ O.
II.	0,1983 g	"	0,4269 g	"	"	0,0920 g	"
III.	0,2487 g	"	0,5357 g	"	"	0,1131 g	"

	Gefunden:			Berechnet für
	I.	II.	III.	Mittel.
C	58,83	58,70	58,75	58,76
H	5,14	5,14	5,07	5,12
				4,90

[C₁₆H₁₀(C₂H₃O)₆O₇]:

58,74 Proz.

4,90 „

Die gefundenen Zahlen passen also sehr gut für ein Hexaacetylaloin.

Ein Pentaacetylaloin [C₁₆H₁₁(C₂H₃O)₅O₇] würde verlangen:

C 58,87 Proz.

H 4,91 „

Ein Triacetylaloin [C₁₆H₁₃(C₂H₃O)₃O₇] erfordert:

C 59,19 Proz.

H 4,93 „

Wäre die Formel des Aloins nicht C₁₆H₁₆O₇, sondern C₁₆H₁₈O₇, wie E. Schmidt und Tilden annehmen, so würde ein Hexaacetylaloin von der Formel [C₁₆H₁₂(C₂H₃O)₆O₇] erfordern:

C 58,54 Proz.

H 5,23 „

Ein Triacetylaloin [C₁₆H₁₅(C₂H₃O)₃O₇] dagegen würde verlangen:

C 58,93 Proz.

H 5,36 „

Tilden¹ fand in seinem Acetylbarbadosaloin:

C 58,63 Proz.

H 5,41 „

Analyse des Acetylaloins II.

Das Acetylaloin II verlor beim Trocknen über Schwefelsäure etwas an Gewicht, und zwar nahmen 0,7093 g um 0,0141 g ab = 1,99 Proz. H₂O.

Bei der Elementaranalyse des über Schwefelsäure getrockneten Präparates erhielt ich folgende Werte:

¹ Jahresber. d. Fortschr. d. Pharm. 1875, 43.

I.	0,2306 g	gaben	0,5004 g	CO ₂	und	0,1084 g	H ₂ O.
II.	0,3081 g	"	0,6692 g	"	"	0,1425 g	"
III.	0,2631 g	"	0,5712 g	"	"	0,1251 g	"

	I.	II.	III.	Mittel.
C	59,19	59,23	59,22	59,21 Proz.
H	5,20	5,13	5,28	5,20 "

Diese Zahlen stimmen demnach für ein Triacetylaloïn (s. S. 125), und zwar krystallisiert dasselbe mit einem halben Moleküle Krystallwasser. Die Formel $[C_{16}H_{13}(C_2H_3O)_3O_7] + \frac{1}{2}H_2O$

verlangt:	gefunden:
1,98 Proz. H ₂ O	1,99 Proz. H ₂ O.

Einwirkung von Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid auf Tribromaloïn.

Es lag die Vermutung nahe, daß sich in das Tribromaloïn ebenso wie in das Aloïn selbst auch noch Acetylgruppen einführen ließen. Durch die Bestimmung des Broms in diesen Derivaten konnte dann schon ein sicherer Schluß gezogen werden, wieviel Wasserstoffatome gegen Acetyl ausgetauscht seien.

Wurde Bromaloïn mit Acetylchlorid übergossen, so trat auch sofort eine Reaktion ein, welche jedoch nicht so energisch verlief wie beim Aloïn. Die nach dem Verdunsten des Acetylchlorids zurückbleibende Verbindung löste sich leicht in heißem Alkohol, beim Erkalten schied sie sich jedoch in amorpher Gestalt fast vollständig wieder aus. Auch aus anderen Lösungsmitteln konnten keine Krystalle erhalten werden. Beim Eingießen in Wasser wurde das Bromacetylaloïn sogleich als ein gelbes Pulver niedergeschlagen.

Die Analyse dieses Körpers, welcher wasserfrei war, gab folgende Zahlen:

0,1785 g mit Bleichromat verbrannt lieferten	0,2570 g	CO ₂	und
	0,0515 g	H ₂ O,	
0,2663 g gaben nach Carius	0,2139 g	AgBr.	

Auch mit Essigsäureanhydrid konnte in der oben beschriebenen Weise ein Reaktionsprodukt erhalten werden, das sich ebenso verhielt wie dasjenige, welches mit Acetylchlorid dargestellt war.

Bei der Verbrennung mit Bleichromat erhielt ich folgende Resultate:

- I. 0,2458 g gaben 0,3527 g CO_2 und 0,0662 g H_2O .
 II. 0,3425 g „ 0,4934 g „ „ 0,0940 g „

Der Bromgehalt wurde nach Carius bestimmt, es gaben:

- I. 0,3029 g 0,2430 g AgBr = 34,14 Proz. Br.
 II. 0,1995 g 0,1602 g „ = 34,19 „ „

Bromacetylaloïn mit Acetylchlorid bereitet.

C	39,27 Proz.
H	3,19 „
Br	34,17 „

Bromacetylaloïn mit Essigsäureanhydrid dargestellt.

	I.	II.	Mittel.
C	39,14	39,30	39,22 Proz.
H	3,01	3,04	3,03 „
Br	34,14	34,19	34,17 „

Dieser Körper scheint somit vielleicht ein Gemisch von Tribromtriacetylaloïn und Tribromtetraacetylaloïn zu sein, denn ein Tribromtriacetylaloïn $[\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{Br}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_3\text{O}_7]$ verlangt:

C	38,65 Proz.
H	2,78 „
Br	35,14 „

ein Tribromtetraacetylaloïn $[\text{C}_{16}\text{H}_9\text{Br}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_4\text{O}_7]$ dagegen:

C	39,72 Proz.
H	2,90 „
Br	33,10 „

Da die Benzoylderivate bedeutend mehr in ihrem Kohlenstoffgehalt differieren, als dies bei den Acetylderivaten der Fall ist, und daher die Anzahl der eingetretenen Benzoylgruppen sicherer zu bestimmen ist, so wurde auch die Darstellung eines Benzoylaloïns versucht. Ich liefs Benzoylchlorid längere Zeit bei der Temperatur des Wasserbades auf Aloïn einwirken, es trat dabei eine Reaktion ein, aber die Einwirkung war eine tiefer greifende, denn die Masse färbte sich fast schwarz, und es blieb ein weiches Harz zurück, das sich nicht einmal vollkommen in Alkohol löste.

Ebensowenig günstig waren die Resultate, welche ich bei der Behandlung des Aloïns mit Propionsäureanhydrid und Isobuttersäure-

anhydrid unter Zusatz einer Spur konzentrierter Schwefelsäure erhielt, die Reaktion zwischen den Körpern verlief zwar ganz gut, nur waren die gebildeten Produkte nicht zum Krystallisieren zu bringen. Ich nahm daher Abstand davon, weitere Derivate dieser Art darzustellen.

Von Interesse schien es ferner zu sein, ob in dem Barbadosaloïn Methoxylgruppen vorhanden seien; da sich dieselben nach der von Zeisel¹ angegebenen Methode leicht bestimmen lassen, so erhitzte ich etwa 0,3 g Aloïn im Kohlensäurestrom in dem von Zeisel beschriebenen Apparate mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure. Es trat aber nach längerer Zeit in der alkoholischen Silbernitratlösung keine Abscheidung der Doppelverbindung von Jodsilber mit Silbernitrat ein; es dürfte daher das Barbadosaloïn keine Methoxylgruppen enthalten.

II. Aloïn aus Curaçaoaloë.

In einer Probe flüssigen Aloësaftes von Curaçao wurden zuerst von Haaxmann² Aloïnkristalle aufgefunden. Das Aloïn dieser Aloësorte wurde jedoch bis jetzt wenig beachtet, erst Treumann³ stellte größere Mengen dieses Bitterstoffes dar und analysierte denselben, ebenso auch die Bromverbindung. Bei der Analyse fand Treumann im Mittel 58,721 Proz. C, 5,457 Proz. H und 35,812 Proz. O und berechnete daraus die Formel $C_{44}H_{49}O_{20}$ oder auf 7 O berechnet $C_{15}H_{17}O_7$.

Es schien mir von vornherein nicht sehr wahrscheinlich zu sein, daß das Aloïn der Curaçaoaloë von dem der Barbadosaloë verschieden sein sollte, da doch beide Aloësarten von derselben Pflanze, von Aloë vulgaris Lam., stammen. Beide Drogen sind allerdings äußerlich ganz verschieden, obgleich nach Flückiger⁴ die Bereitungsweise derselben die gleiche sein soll.

Die Droge, welche mir zur Bereitung des Aloïns diente, war ebenfalls von Gehe & Comp. in Dresden bezogen; sie glich in ihrem Äußeren mehr einer Aloë lucida als einer hepatica und war nicht wie die Barbadosaloë in Kürbisschalen verpackt.

Bei der Darstellung des Aloïns arbeitete ich nach demselben Verfahren wie beim Barbadosaloïn. Da das Aloïn nur wenig mit Harz

¹ Monatsh. f. Chemie 1885, VI, 989.

² Tydschrift voor wetensch. Pharm. II. Ser., 3. Jahrg.

³ Inaugural-Dissertation, Dorpat 1880.

⁴ Flückiger, Pharmakognosie, II. Aufl., 187.

verunreinigt war, so genügte ein viermaliges Umkrystallisieren, um ein vollkommen reines Material zu erhalten, welches auf dem Platinbleche ohne jeglichen Rückstand verbrannte.

Aus der wässerigen, ersten Mutterlauge, sowie aus den anderen, alkoholischen Mutterlaugen konnten noch reichliche Mengen von Aloëin erhalten werden. Die Ausbeute an reinem Aloëin betrug annähernd 16 Proz.

Zur Unterscheidung von Kap-, Natal-, Sokotora-, Barbados- und Curaçaoaloëin hatte Treumann¹ verschiedene Reagentien auf dieselben einwirken lassen und war dabei zu dem Resultat gelangt, daß diese fünf Aloëine sich sehr wohl durch die dabei auftretenden Farbenveränderungen erkennen ließen, nur Barbados- und Curaçaoaloëin seien schwieriger durch Farbenreaktionen zu unterscheiden.

Ich habe dieselben Reaktionen wie beim Barbadosaloëin mit dem Curaçaoaloëin angestellt und durchaus keinen Unterschied entdecken können.

Nach Stoeder² soll das Aloëin der Barbadosaloë von Tannin gefällt, das der Curaçaoaloë aber nicht gefällt werden. Ich habe gefunden, daß beide Aloëine, wenn sie völlig rein sind, mit Tannin durchaus keine Fällung geben, sind sie aber noch mit Harz verunreinigt, so tritt eine mehr oder minder starke Trübung ein.

Der Schmelzpunkt des entwässerten Aloëns liegt auch bei 147°.

Analyse des Aloëns.

Zur Bestimmung des Krystallwassers trocknete ich das lufttrockene Präparat zuerst über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht und dann im Wasserstoffstrome bei 100 bis 110°.

Es verloren über Schwefelsäure:

1. 1,1004 g Substanz 0,1192 g = 10,83 Proz. H₂O
2. 0,8314 g „ 0,0903 g = 10,86 „ „
3. 0,8924 g „ 0,0990 g = 11,09 „ „

Im Wasserstoffstrome bei 100 bis 110° verloren:

1. noch 0,0448 g = 4,07 Proz. H₂O
2. „ 0,0310 g = 3,73 „ „
3. „ 0,0287 g = 3,22 „ „

¹ Inaugural-Dissertation, Dorpat 1880.

² Jahresber. d. Fortschr. d. Pharm. 1887, 96.

Der Gesamtverlust an Krystallwasser betrug demnach für:

1. 14,90 Proz. H_2O
2. 14,59 „ „
3. 14,31 „ „
- 14,60 „ „ im Mittel.

Das Aloin, welches zur Elementaranalyse gebraucht wurde, war ebenfalls bei 100 bis 110° im Wasserstoffstrome getrocknet. Bei der Verbrennung lieferten:

1.	0,2255 g Aloin	0,4971 g CO_2	und	0,1095 g H_2O	
2.	0,2126 g Subst.	0,4676 g „	„	0,1040 g „	
3.	0,2085 g Aloin	0,4587 g „	„	0,1013 g „	
4.	0,2668 g „	0,5870 g „	„	0,1298 g „	
	I.	II.	III.	IV.	Mittel.
C	60,13	59,97	60,00	60,01	60,03 Proz.
H	5,41	5,46	5,42	5,40	5,42 „

Aus diesen Zahlen berechnen sich dieselben empirischen Formeln wie beim Barbadosaloïn, nämlich:

1. $C_{23}H_{24}O_{10}$, welche verlangt:

C	60,00 Proz.
H	5,22 „
2. $C_{16}H_{16}O_7$, welche erfordert:

C	60,00 Proz.
H	5,00 „

Ich möchte für das Aloin der Curaçaoaloë aus denselben Gründen wie beim Barbadosaloïn die zweite Formel als die richtige annehmen.

Der Gehalt an Krystallwasser nähert sich dem von 3 Molekülen.

Berechnet:	Gefunden im Mittel:
14,44 Proz. H_2O	14,60 Proz. H_2O .

Einwirkung von Brom auf Aloïn.

Die Bromverbindung des Curaçaoaloïns stellte ich dar, indem ich eine wässrige Lösung des Aloïns 1:20 in überschüssiges Bromwasser goß. Der Niederschlag von Bromaloïn wurde in derselben Weise behandelt wie das Barbadosbromaloïn und auch dreimal aus 70proz. Alkohol umkrystallisiert.

Den Schmelzpunkt fand ich bei 190 bis 191°.

Beim Trocknen bei 100° bis zum konstanten Gewicht verloren:

1. 1,0318 g Substanz 0,0979 g = 9,49 Proz. H_2O
2. 0,7497 g „ 0,0738 g = 9,84 „ „
3. 0,7358 g „ 0,0731 g = 9,93 „ „

Der Bromgehalt, nach Carius bestimmt, gab folgende Zahlen:

1. 0,2422 g lieferten 0,2471 g AgBr = 43,39 Proz. Br.
2. 0,2526 g " 0,2576 g " = 43,39 " "
3. 0,2953 g " 0,2999 g " = 43,21 " "
4. 0,3220 g " 0,3274 g " = 43,26 " "

Mit Bleichromat verbrannt lieferten:

1. 0,2533 g Substanz 0,3192 g CO₂ und 0,0656 g H₂O
2. 0,1812 g " 0,2296 g " " 0,0451 g "
3. 0,3274 g " 0,4118 g " " 0,0740 g "
4. 0,3389 g " 0,4278 g " " 0,0776 g "

	I.	II.	III.	IV.	Mittel.
C	34,39	34,55	34,30	34,43	34,42 Proz.
H	2,88	2,76	2,50	2,54	2,67 "
Br	43,39	43,39	43,21	43,26	43,31 "

Diese Analysen des Curaçabromaloöns stimmen mit denen des Barbadosbromaloöns überein, und es kommt demselben auch die Formel C₁₆H₁₃Br₃O₇ zu, welche verlangt:

C	34,47 Proz.
H	2,33 "
Br	43,09 "

Der Krystallwassergehalt ist aber ein anderer und kommt dem von 3½ Molekülen, welche 10,16 Proz. H₂O verlangen, nahe.

Treumann bestimmte nur den Bromgehalt seines Präparates nach der Methode von Hugo Schiff und fand:

25,759 Proz. Br
38,908 " "
38,984 " "

Diese drei Analysen wurden mit einem Materiale ausgeführt, das jedes Mal besonders dargestellt war.

Die große Differenz in dem Bromgehalte zwischen dem von Treumann und dem von mir bereiteten Bromderivate weiß ich mir allerdings nicht recht zu erklären.

Einwirkung von Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid auf Aloön.

Bei dem Versuche, ein Acetylderivat des Curaçaoaloöns darzustellen, gelang es mir ebenfalls nicht, mit Acetylchlorid ein krystallisierbares Produkt zu erhalten; dagegen lieferten die Reaktionsprodukte, welche

mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure dargestellt waren, verschiedentlich Krystalle, und zwar bald die blendend weißen, harten, bald die weichen, gelben. Da beide Krystallformen in ihrem Schmelzpunkte mit denen der Barbadosacetylaloïne übereinstimmten, glaubte ich von einer Analyse derselben Abstand nehmen zu können.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Bromaloïn.

Bei der Behandlung des Tribromids des Curaçaoaloïns mit Essigsäureanhydrid gelang es mir ebensowenig wie bei dem des Barbadosaloïns, ein krystallisierendes Produkt zu erhalten. Die Analysen desselben stimmen allerdings nicht mit dem vorher erwähnten überein, sprechen aber auch dafür, daß es ein Gemisch von Tribromtriacetylaloïn und Tribromtetraacetylaloïn ist, nur dürfte das Mengenverhältnis der beiden Körper ein anderes sein.

Die Brombestimmungen ergaben folgende Resultate:

1.	0,4109 g	lieferten	0,3275 g AgBr	=	33,93 Proz. Br.
2.	0,4070 g	"	0,3199 g "	=	33,44 " "
3.	0,2498 g	"	0,1990 g "	=	33,91 " "
4.	0,2548 g	"	0,2038 g "	=	34,03 " "
5.	0,3126 g	"	0,2515 g "	=	34,23 " "

Bei der Verbrennung lieferten:

1.	0,2629 g Substanz	0,3819 g CO ₂	und	0,0753 g H ₂ O.
2.	0,3290 g "	0,4770 g "	" "	0,0896 g "

	I.	II.	III.	IV.	V.	Mittel.
C	39,63	39,54	—	—	—	39,59 Proz.
H	3,12	3,04	—	—	—	3,08 "
Br	33,93	33,44	33,91	34,03	34,23	33,91 "

Oxydation des Aloïns mit Salpetersäure.

Über die Oxydationsprodukte des Curaçaoaloïns liegen bis jetzt noch keine Untersuchungen vor, deshalb schien es mir wünschenswert zu sein, dieselben zu untersuchen und, wenn möglich, auch noch hierdurch die Identität des Curaçaoaloïns und des Barbadosaloïns zu beweisen.

Ein Teil Aloïn wurde mit der achtfachen Menge Salpetersäure von 1,48 spez. Gewicht übergossen, nach beendeter Reaktion in der Kälte die Salpetersäure abdestilliert, der Rückstand noch einmal mit der vierfachen Menge Salpetersäure behandelt und dieselbe wiederum abdestilliert.

In dem gelben Rückstand liefs sich Pikrinsäure und Oxalsäure nachweisen. Aus der Lösung des Rückstandes in essigsauerm Kalium schied sich das chrysaminsäure Kalium in wohl ausgebildeten Krystallen aus. Dieselben wurden noch einmal aus heifsem Wasser umkrystallisiert und dann aus einem Teile derselben die Chrysaminsäure mit Salpetersäure abgeschieden. Zur näheren Charakterisierung der Chrysaminsäure kochte ich eine Probe mit einer stark verdünnten Lösung von Kaliumsulfhydrat; es färbte sich die Flüssigkeit unter Bildung von Hydrochrysamid sofort prachtvoll blau.

Die Produkte, welche bei der Oxydation des Curaçaoaloëns mit Salpetersäure entstehen, sind also auch, wie beim Barbados- und Sokotrinaloë, Kohlensäureanhydrid, Oxalsäure, Pikrinsäure und Chrysaminsäure.

Durch diese Untersuchungen des Curaçaoaloëns dürfte zur Genüge bewiesen sein, dafs dasselbe mit dem Barbadosaloë identisch ist.

III. Aloë aus Natalaloë.

Ganz verschieden, sowohl in seinen physikalischen als auch in seinen chemischen Eigenschaften, von dem Aloë der Barbados- und Curaçaoaloë ist das Natalaloë. Dasselbe wurde im Jahre 1871 von Flückiger¹ aus einer Probe Aloë von Port-Natal, welche derselbe von Hanbury in London erhalten hatte, isoliert und näher untersucht. Er gab demselben die Formel $C_{68}H_{76}O_{30}$ oder halbiert $C_{34}H_{38}O_{15}$.

Später hat Tilden² dieses Aloë einer eingehenden Prüfung unterzogen, und es gelang ihm auch, ein Acetylderivat darzustellen, während es Flückiger nicht gelingen wollte, irgend ein Substitutionsprodukt zu erhalten. Nach den Analysen des reinen Natalaloëns und des Natalacetylaloëns glaubt Tilden diesem Körper die Formel $C_{50}H_{56}O_{22}$ oder $C_{25}H_{28}O_{11}$ geben zu müssen.

Nach von Sommaruga und Egger³ soll dem Natalaloë die Formel $C_{16}H_{18}O_7$ zukommen. Diese Forscher haben jedoch das Natalaloë nicht selbst analysiert, sondern die oben angeführte Formel aus den Analysen von Tilden berechnet.

¹ Jahresber. d. Fortschr. d. Pharm. 1871, 18, und Pharm. Journ. and Transact. 3, Ser. II, 193 bis 196.

² Jahresber. d. Fortschr. d. Pharm. 1872, 28, und Pharm. Journ. and Transact. 3, Ser. II, 441.

³ Jahresber. d. Fortschr. d. Pharm. 1874, 55, und Wiener Anz. 1874, 115, und Chem. Centralbl. 1874, 422.

In neuerer Zeit hat Treumann¹ das Natalaloë noch einmal untersucht, er stellt für dasselbe die Formel $C_{45}H_{55}O_{20}$ oder $C_{16}H_{19}O_7$ auf.

Bei der Darstellung des Natalaloëns verfuhr ich anfangs nach dem von Flückiger angegebenen Verfahren, indem ich die zerkleinerte Aloë mit der gleichen Gewichtsmenge Alkohols von 0,820 spez. Gewicht, der auf etwa 50° erwärmt war, zerrieb und schliesslich die ungelöst gebliebenen Krystalle durch Absaugen und Waschen mit verdünntem Alkohol vom Harze befreite. Da aber die Krystalle durch Umkrystallisieren aus Alkohol und Methylalkohol nur schwer zu reinigen waren, weil sie offenbar noch viel harzige Substanz einschlossen, so versuchte ich ein anderes Verfahren der Darstellung.

Die sehr fein gepulverte und durchgesiebte Aloë wurde in die sechsfache Menge kochenden Wassers unter Umrühren eingetragen; das Harz löste sich sofort, während das Aloë, weil es in Wasser so gut wie unlöslich ist, sich absetzte. Die heisse Harzlösung wurde abgegossen und das Aloë noch einige Male mit siedendem Wasser gewaschen. Schliesslich wurde es durch Abpressen vom Wasser befreit. Das trockene Aloë wurde nun in kochendem Alkohol gelöst und die Lösung filtriert. Beim freiwilligen Verdunsten schied sich das Aloë in grossen, wohl ausgebildeten Krystallen aus, die nur noch einer einmaligen Umkrystallisation bedurften, um vollkommen rein und zur Analyse geeignet zu werden.

Da das Natalaloë etwa 70 Teile Alkohols zur Lösung erfordert und deswegen nur mit einem grossen Verluste an Alkohol rein zu gewinnen ist, verfuhr ich bei der Bereitung grösserer Mengen in der Weise, dass ich das Rohaloë mit der zur Lösung erforderlichen Menge Alkohols am Rückflusskühler so lange kochte, bis es gelöst war. Die Lösung wurde nun filtriert und dann der Alkohol zum grössten Teile abdestilliert; es schied sich das Aloë dabei durchaus nicht aus, da wahrscheinlich geringe beigemengte Spuren von Harz die Löslichkeit desselben in Alkohol erhöhen, ebenso wie es auch beim Barbadosaloë der Fall ist. Die sehr konzentrierte Lösung wurde dann schnell in ein Becherglas gegossen und bis zum Erkalten umgeführt, auf diese Weise erhielt ich das Aloë in Form kleiner, schuppenförmiger Krystalle von der Farbe des präcipitierten Schwefels. Diese Krystalle konnten sehr leicht durch Absaugen von der Mutterlauge befreit werden und waren,

¹ Inaugural-Dissertation, Dorpat 1880.

nachdem sie noch einmal in derselben Weise durch gestörte Krystallisation gereinigt waren, völlig rein.

Bei der Behandlung der gepulverten Natalaloë mit heissem Wasser geht nur sehr wenig Aloïn mit in Lösung. Die wässerige Harzlösung und diejenigen Wassermengen, welche zum Nachwaschen des Rohaloïns gedient hatten, vereinigte ich, und als sich nach dem Erkalten das Harz fast vollständig wieder ausgeschieden hatte, dampfte ich die Flüssigkeit im Wasserbade auf ein kleines Volumen ein; es schieden sich in derselben allerdings einige Krystalle aus, die Menge war aber so gering, daß sie bei weiteren Darstellungen vernachlässigt wurde. Die Ausbeute betrug 14 Proz. reinen Aloïns.

Das Natalaloïn unterscheidet sich von den anderen Aloïnen zunächst durch seine Krystallform und durch größere Beständigkeit gegen Alkalien; von Natronlauge wird es leicht gelöst und kann daraus durch Zusatz einer Säure wieder abgeschieden werden. Erst durch längeres Kochen mit Natronlauge verändert sich das Aloïn, indem sich die Lösung bräunt, aus derselben scheiden dann Säuren kein Aloïn mehr aus.

Das Natalaloïn ist nicht imstande, wie schon Flückiger¹ und auch Tilden² angeben, mit den Halogenen Substitutionsprodukte zu liefern. Versetzt man eine Lösung von Natalaloïn in Essigsäure oder Natronlauge, welche mit Wasser stark verdünnt ist, mit einem Überschufs von Bromwasser, so entsteht zwar ein Niederschlag, derselbe löst sich aber beim Auswaschen zum größten Teile wieder auf. Es wollte mir durchaus nicht gelingen, diese Bromverbindung in Krystallen zu erhalten, die Lösungen zersetzten sich immer sehr bald. Treumann³ sagt, daß er mit Bromwasser auch beim Natalaloïn einen Niederschlag erhalten habe, doch gibt er nicht an, ob er denselben auch krystallisiert erhalten hat. Er fand in seinem Bromderivat 40,591 und 42,057 Proz. Brom.

Wird das Natalaloïn mit Salpetersäure oxydiert, so erhält man eine hellgelbe Flüssigkeit. Flückiger konnte in derselben nur Oxalsäure nachweisen, während Tilden daneben noch Pikrinsäure, aber keine Chrysaminsäure fand. Ich habe die Oxydation des Natalaloïns mit Salpetersäure, sowohl mit konzentrierter als auch mit verdünnter, wieder-

¹ Jahresber. d. Fortschr. d. Pharm. 1871, 21.

² Jahresber. d. Fortschr. d. Pharm. 1872, 29.

³ Inaugural-Dissertation, Dorpat 1880.

holt; in beiden Fällen erhielt ich Lösungen, in welchen sich Oxalsäure und Pikrinsäure leicht nachweisen ließen, letztere schied sich sogar in gut ausgebildeten Krystallen aus. Chrysaminsäure dagegen war nicht vorhanden.

Beim Erhitzen im Kapillarröhrchen erweicht das Natalaloïn bei etwa 180° und schmilzt bei 210° unter Zersetzung.

In Übereinstimmung mit Flückiger fand ich, daß das Natalaloïn selbst nach längerer Zeit über Schwefelsäure kein Wasser abgab, dagegen machte ich die Bemerkung, daß es beim Trocknen im Trockenschranke oder im Wasserstoffstrome bei 100° bis 110° bis zu 3,25 Proz. an Gewicht abnahm, während nach Flückiger das Aloïn bei 100° und 284° F. selbst nach mehreren Tagen kein Wasser verlieren, sondern erst bei 320° F. unter Zersetzung, indem es sich grau färbt, 3,8 Proz. an Gewicht einbüßen soll.

Analyse des Aloïns.

1. 1,9630 g bei 100° bis 110° im Wasserstoffstrome getrocknet verloren 0,0637 g = 3,25 Proz. H₂O.

2. 0,9952 g in derselben Weise getrocknet verloren 0,0308 g = 3,09 Proz. H₂O.

3. 1,0017 g im Trockenschranke bei 110° getrocknet nahmen um 0,0173 g ab = 1,73 Proz. H₂O.

Alle drei Proben stammten je von einer besonderen Darstellung her, 2. war gestörte Krystallisation.

Bei der Verbrennung des entwässerten Aloïns fand ich folgende Zahlen:

1. 0,3442 g gaben 0,7638 g CO₂ und 0,1721 g H₂O.
2. 0,3043 g „ 0,6742 g „ „ 0,1554 g „
3. 0,2756 g „ 0,6133 g „ „ 0,1409 g „
4. 0,2823 g „ 0,6269 g „ „ 0,1426 g „
5. 0,2887 g „ 0,6394 g „ „ 0,1440 g „

	I.	II.	III.	IV.	V.	Mittel.
C	60,52	60,43	60,70	60,57	60,41	60,53 Proz.
H	5,55	5,69	5,70	5,60	5,54	5,62 „

Flückiger fand bei seinen Analysen folgende Prozente:

	I.	II.	III.	IV.	V.	Mittel.
C	58,99	59,14	61,18	58,38	60,15	59,56 Proz.
H	6,17	6,24	5,92	5,95	6,24	6,10 „

Tilden's Analysen sind folgende:

	I.	II.	Berechnet für
			$C_{50}H_{56}O_{22}$:
C	59,59	59,53	59,52 Proz.
H	6,07	5,86	5,55 „

Treumann fand als Mittelzahl von fünf Analysen:

C	58,936 Proz.
H	6,016 „

Aus den von mir bei der Analyse gefundenen Zahlen leitet sich die Formel $C_{24}H_{26}O_{10}$ ab:

	Gefunden:	Berechnet:
C	60,53	60,76 Proz.
H	5,62	5,49 „

Der Gehalt an Krystallwasser entspricht bei den Bestimmungen 1 und 2 einem Moleküle H_2O , welches 3,66 Proz. verlangt, bei der Bestimmung 3 dagegen $\frac{1}{2} H_2O = 1,86$ Proz.

Das Natalaloön scheint also ebenso wie das gewöhnliche Aloön im Stande zu sein, wechselnde Mengen von Krystallwasser zu binden. Dafs Flückiger und Tilden in ihren Präparaten kein Krystallwasser fanden, dürfte dem Umstande zuzuschreiben sein, dafs sie zum Umkrystallisieren Methylalkohol anwandten, während ich 96proz. Äthylalkohol gebrauchte.

Einwirkung von Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid auf Aloön.

Tilden¹ stellte ein Acetylderivat vom Natalaloön dar, indem er Acetylchlorid darauf einwirken liess und die Reaktion durch gelindes Erwärmen vollendete. Dabei erhielt er eine firnisähnliche Masse, welche aus Ätheralkohol in mikroskopischen, rhombischen Tafeln und Oktaedern krystallisierte.

Bei der Darstellung des Natalacetylaloöns arbeitete ich in derselben Weise wie Tilden. Die nach dem Verdunsten des Acetylchlorids zurückbleibende gelbe Masse löste sich sehr leicht in einer Mischung von Alkohol und Äther; beim Verdampfen des Lösungsmittels schieden sich blendend weisse Krystalle des Acetylaloöns aus, jedoch war die Ausbeute immer verhältnismässig klein zur Menge des in Arbeit genommenen Aloöns. Genau dieselbe Verbindung erhielt ich, wenn ich die

¹ Jahresber. d. Fortschr. d. Pharm. 1872, 28.

Reaktion mit Essigsäureanhydrid und einer Spur Schwefelsäure ausführte. Nachdem das überschüssige Essigsäureanhydrid durch Waschen mit Wasser entfernt war, blieb eine harte, harzartige Masse zurück, welche in Ätheralkohol gelöst schöne Krystalle lieferte.

Die auf die eine oder die andere Weise gewonnenen Krystalle stimmen sowohl in ihrem Schmelzpunkte als auch in ihrer Zusammensetzung überein. Beim Erhitzen erweichen sie bei 230° und schmelzen bei 250 bis 255° . Das Natalacetylaloin löst sich ebenso wie das Aloin selbst sehr schwer in Alkohol.

Bei der Analyse des Acetylaloin erhielt ich folgende Resultate:

1. 0,2560 g gaben 0,5481 g CO_2 und 0,1183 g H_2O .
2. 0,2067 g „ 0,4522 g „ „ 0,0973 g „
3. 0,2181 g „ 0,4783 g „ „ 0,1028 g „

	I.	II.	III.	Gefunden im Mittel:
C	59,66	59,65	59,79	59,70 Proz.
H	5,23	5,22	5,23	5,21 „

Berechnet für

	$[\text{C}_{24}\text{H}_{20}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_6\text{O}_{10}]$:	$[\text{C}_{24}\text{H}_{21}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_5\text{O}_{10}]$:
C	59,51	59,65 Proz.
H	5,23	5,26 „

Das Natalacetylaloin scheint also ein Pentaacetylaloin zu sein, dasselbe enthält kein Krystallwasser. Das Material für die Analyse 1 war mit Acetylchlorid dargestellt, das für die Analysen 2 und 3 dagegen mit Essigsäureanhydrid.

Tilden betrachtet das Acetylderivat unter Annahme der von ihm aufgestellten Formel als ein Hexaacetylaloin.

Mit Benzoylchlorid konnte keine Verbindung erhalten werden, dasselbe wirkte zersetzend auf das Natalaloin ein.

Anders als beim Barbadosaloin gestaltete sich beim Natalaloin die Prüfung auf Methoxyl: nachdem ich mich durch einen qualitativen Vorversuch von der Anwesenheit dieses Atomkomplexes überzeugt hatte, führte ich vom Aloin sowie auch zur Kontrolle vom Acetylaloin je zwei Bestimmungen aus.

Es gaben beim Aloin:

1. 0,3064 g Substanz 0,1535 g AgJ.
2. 0,3828 g „ 0,2163 g „

Berechnet für $[C_{23}H_{23}(OCH_3)_9]$:	Gefunden:
6,54 Proz. Methoxyl	6,59 und 7,45 Proz. Methoxyl.

Beim Pentaacetylaloin lieferten:

1. 0,2888 g 0,0967 g AgJ = 4,43 Proz. Methoxyl.
2. 0,2980 g 0,1059 g „ = 4,70 „ „

Berechnet für $[C_{23}H_{18}(OCH_3)(C_2H_5O)_5O_9]$:	Gefunden:
4,53 Proz. Methoxyl	4,43 und 4,70 Proz. Methoxyl.

Wie aus diesen Bestimmungen hervorgeht, ist in dem Natalaloin eine Methoxylgruppe enthalten.

Marburg, im Juni 1889.

Mitteilungen aus dem pharmaceutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

Von Ernst Schmidt.

21. Über die Bestandteile der *Scopolia atropoides*.

Von Dr. C. Siebert-Marburg.

(Eingegangen den 15. XI. 1889.)

Durch die Untersuchungen von Eykman¹, sowie besonders von E. Schmidt und H. Henschke² wurde der Nachweis geliefert, daß in der Wurzel von *Scopolia japonica* Hyoscyamin neben geringen Mengen von Hyoscin und Atropin³ enthalten ist. Da von

¹ Abhandl. d. Tokio Daigaku 1882.

² Diese Zeitschr. 226, 185.

³ In letzterer Zeit habe ich ein neues Quantum Wurzel von *Scopolia japonica* auf ihren Gehalt an mydriatisch wirkenden Alkaloiden in der Weise untersucht, daß ich das von Alkohol befreite Extrakt mit Ammoniak alkalisch machte und dasselbe dann sofort mit einer größeren Menge Äther ausschüttelte. Die hierdurch extrahierten Alkaloide wurden hierauf durch Schütteln der ätherischen Lösung mit wenig salzsäurehaltigem Wasser in Hydrochloride übergeführt, deren Lösung partiell mit Goldchlorid gefällt und die einzelnen Fällungen aus heißem Wasser wiederholt umkrystallisiert. Neben wenig Hyoscingoldchlorid vom Schmelzpunkte 198 bis 199° C. resultierte hierbei fast nur Hyoscyamin-goldchlorid vom Schmelzpunkte 159 bis 160° C. Atropingoldchlorid vom Schmelzpunkte 136 bis 138° C. konnte dagegen nur in sehr kleiner Menge aus den letzten Mutterlaugen der Golddoppelsalze isoliert werden.