

Rhein aus Aloë-Emodin.

Von O. A. Oesterle.

(Eingegangen den 15. X. 1903.)

In einer vorläufigen Mitteilung¹⁾ habe ich die Vermutung ausgesprochen, daß bei der Oxydation von Aloë-Emodin unter gewissen Bedingungen eine Substanz gebildet wird, welche mit dem im Rhabarber aufgefundenen „Rhein“ übereinstimmt.

Zur Darstellung des Rheins aus Aloë-Emodin werden 3 g Aloë-Emodin²⁾ in 140—150 ccm Eisessig gelöst und der siedenden Lösung 3 g Chromsäure zugesetzt. Das Gemisch hält man ungefähr eine Stunde lang im schwachen Sieden und gießt es hierauf in mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser. Nach dem Auswaschen durch Dekantieren, Absaugen mit der Pumpe und Trocknen beträgt die Menge des Oxydationsproduktes ca. 70%. Dieses Produkt wird nun im Soxhlet'schen Extraktionsapparat mit Chloroform so lange ausgezogen, bis das abfließende Chloroform nur noch schwach gelb gefärbt ist und schließlich aus Pyridin umkrystallisiert. Die Ausbeute an einmal umkrystallisiertem Rhein beträgt 9—10% des verwendeten Emodins.

Die beträchtliche Menge (ca. 60%), welche dem Oxydationsprodukte durch Chloroform entzogen wird, ließ vermuten, daß die Ueberführung des Emodins in Rhein nur unvollständig, die Oxydation also nicht ausreichend gewesen sei. In der Tat ergab die Untersuchung des Chloroform-Extraktes einen Körper vom Schmelzpunkte des Emodins. Weder Erhöhen der Chromsäuremenge noch Verlängern der Oxydationsdauer ergab aber eine wesentliche Steigerung der Ausbeuten an Rhein. Auffallend dagegen war es, daß, wenn der durch Chloroform extrahierte Anteil der Oxydation mit Chromsäure unterworfen wurde, die Ausbeuten an Rhein ganz erheblich größer wurden. Mit der Untersuchung dieser Verhältnisse bin ich noch beschäftigt.

Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Pyridin und jeweiliges Auswaschen der erhaltenen Krystalle mit wenig Alkohol wurde das Rhein gereinigt. Der Schmelzpunkt des auf diese Weise erhaltenen Materials liegt bei 314°. Obgleich dieser Schmelzpunkt mit demjenigen

¹⁾ Schweiz. Wchschr. f. Chemie u. Pharmazie 1902, 600.

²⁾ Aloë-Emodin stelle ich aus Barbaloin durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure (alkoholische Lösung) dar (vergl. Archiv d. Pharm. 1899, 82). Die von Léger geäußerte Ansicht, daß das Aloin zu einer „neuen Klasse von Glykosiden, nämlich solchen, welche durch verdünnte Säuren nicht zerlegbar sind“ gehöre, ist daher nicht richtig (Comptes rend. tome CXXXIV, S. 1586).

übereinstimmt, den Tschirch und Heuberger¹⁾ für das aus Rhabarber dargestellte Rhein gefunden haben, stellte ich behufs weiterer Reinigung das Acetat dar. Mehrmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig unter Zuhilfenahme von Blutkohle bewirkte ein Ansteigen des anfänglich bei 236° liegenden Schmelzpunktes auf 247—248°. Aus dem Acetat mit diesem konstant bleibenden Schmelzpunkte wurde durch Erwärmen mit verdünnter Kalilauge und Zusatz von Säure das Rhein wieder abgeschieden und nochmals aus Pyridin umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt blieb bei 314°. Auf diese Weise dargestelltes Rhein bildet sublimierbare kleine gelbe Nadeln (die Farbe ist heller als diejenige des Präparates von Tschirch und Heuberger), welche sich in Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Eisessig, Chloroform, Aether, Petroläther, Benzol und Toluol sehr schwer mit gelber Farbe lösen. Als Krystallisationsmittel können diese Flüssigkeiten nicht verwendet werden, da sich die sehr geringen Mengen gelösten Rheins nur als Wäzchen ohne erkennbare krystallinische Struktur daraus abscheiden. Kochendes Wasser löst, indem es sich gelb färbt, nur Spuren Rhein, in pyridinhaltigem Wasser dagegen ist es löslicher. Als Krystallisationsmittel eignet sich, wie schon oben erwähnt, am besten Pyridin. Aus der heiß gesättigten Lösung scheidet sich das Rhein sehr rasch in wohlausgebildeten kleinen Nadeln aus. Da sich Emodin ebenfalls in Pyridin löst, sich aber beim Erkalten der Lösung nur sehr langsam ausscheidet, bietet dieses Krystallisationsmittel den Vorteil, daß Spuren von Emodin, welche durch die Chloroformextraktion nicht entfernt wurden, in den Pyridinlaugen zurückbleiben.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich Rhein mit roter Farbe, diese Lösung wird wie diejenige des Emodins durch ein Körnchen Natriumnitrat allmählich gelb gefärbt. Erwärmt man die rote Lösung mit wenig Kaliumpersulfat, so färbt sie sich violett. Erhöht man den Zusatz von Kaliumpersulfat und erhitzt man stärker, so erfolgt Entfärbung.

In verdünntem Ammoniak ist Rhein leichter löslich als Emodin, die rote Lösung besitzt einen Stich ins Violett und geht wie diejenige des Emodins am Licht allmählich durch Violett in Blau über. Aus der roten ammoniakalischen Lösung scheiden Chlorbaryum und Chlorcalcium rot gefärbte Flocken aus, und die überstehende Flüssigkeit wird farblos. Eine ammoniakalische Emodinlösung wird durch Chlorbaryum und Chlorcalcium ebenfalls rot gefällt (der Niederschlag ist heller und erfolgt nicht so rasch), die Flüssigkeit bleibt aber rot gefärbt.

Auch in dem Verhalten der alkoholischen Lösung gegen Silbernitrat lassen sich Rhein und Aloë-Emodin von einander unterscheiden.

¹⁾ Archiv d. Pharmazie 1902, 611.

Silbernitrat erzeugt in einer alkoholischen Rheidlösung sofort einen gelben Niederschlag; eine Lösung von Emodin in Alkohol wird durch Silbernitrat kaum verändert.

In verdünnter Kali- und Natronlauge ist Rhein mit roter Farbe löslich, mit 50%iger Kalilauge bildet es violette Klumpen, die sich auf Wasserzusatz rot lösen. Säuren scheiden aus diesen alkalischen Lösungen das Rhein als gelbe gallertige Masse aus. Auch in Lösungen von Natrium- oder Kaliumkarbonat ist Rhein rot löslich; setzt man zu einer Kaliumkarbonat enthaltenden Rheidlösung noch Kaliumkarbonat in Substanz zu und erwärmt man, bis sich alles gelöst hat, so erfolgt bald nach dem Erkalten eine gallertige, rot gefärbte Ausscheidung. Setzt man aber, an Stelle der Pottasche, der Lösung 50%ige Kalilauge zu, so scheiden sich in der roten Flüssigkeit violette Flocken aus. Diese Erscheinung hat übrigens schon O. Hesse bei seinem aus Rhabarber dargestellten Rhein beobachtet.

Die Acetylierung des Rheins wurde in der üblichen Weise mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat ausgeführt. Wie Tschirch und Heuberger machte auch ich dabei die Beobachtung, daß das in Essigsäureanhydrid nur wenig lösliche Rhein sich auf Zusatz des Natriumacetates rasch löst. Acetylrhein (Schmp. 247 bis 248°) bildet, aus Eisessig krystallisiert, kleine, glänzende, gelbe Nadeln. Im Vergleich zu Emodinacetat ist es in Alkohol, Benzol, Toluol, Aceton und Essigäther schwer löslich, konzentrierte Schwefelsäure und Alkalien lösen es mit roter Farbe.

Die Analyse des aus Aloë-Emodin dargestellten, bei 140° getrockneten Rheins ergab:

1. aus 0,2053 Substanz 0,4713 CO₂ und 0,0581 H₂O
2. „ 0,2498 „ 0,5746 „ „ 0,0747 „

In Prozenten:

1. 62,61 C 2. 62,73 C
 3,14 H 3,32 H.

Die Analyse des Acetates ergab:

1. aus 0,2030 Substanz 0,4585 CO₂ und 0,0632 H₂O
2. „ 0,2411 „ 0,5437 „ „ 0,0771 „

In Prozenten:

1. 61,59 C 2. 61,50 C
 3,46 H 3,55 H.

Die Zahlen, welche durch die Analyse bis jetzt ermittelt wurden, sind:

	Rhein aus Rhabarber			Rhein aus Aloë-Emodin	
	Hesse	Tschirch u. Heuberger			
für Rhein . . .	62,95 % C	63,84	63,65	63,76 % C	62,61 62,73 % C
	3,54 „ H	3,09	2,74	2,71 „ H	3,14 3,32 „ H
für Acetylrhein	61,75 % C	62,47	61,56	62,58 % C	61,59 61,50 % C
	3,60 „ H	3,28	3,19	3,25 „ H	3,46 3,55 „ H.

Berechnet wurden:		
	von Hesse	von Tschirch u. Heuberger
für Rhein . . .	$C_{15}H_{10}O_6$	$C_{15}H_8O_6$
	62,93 % C	63,41 % C
	3,49 „ H	2,81 „ H
für Acetylrhein	$C_{15}H_8(C_2H_3O)_2O_6$	$C_{15}H_6(C_2H_3O)_2O_6$
	61,62 % C	61,95 % C
	3,78 „ H	3,26 „ H

Meine Zahlen stimmen gut mit denjenigen, welche Hesse gefunden hat überein; sie entsprechen eher den von Hesse aufgestellten Formeln als denjenigen von Tschirch und Heuberger. Jedenfalls aber herrscht kein Zweifel, daß der durch Oxydation aus Aloë-Emodin gewonnene Körper mit dem Rhein des Rhabarbers identisch ist, da auch im chemischen Verhalten, soweit ich es zu vergleichen im stande war, kein Unterschied zu erkennen ist. Der Grund weshalb der Schmelzpunkt des Acetates nicht mit demjenigen übereinstimmt, welchen sowohl Hesse als auch Tschirch und Heuberger gefunden haben (236°), ist wohl darin zu suchen, daß die geringen Mengen Material eine weitgehende Reinigung nicht ermöglichten. Arbeiten, die Herr Prof. Dr. Tschirch mit einem seiner Schüler unternommen hat, und welche demnächst veröffentlicht werden sollen, haben in der Tat ergeben, daß der Schmelzpunkt der Acetylverbindung des natürlichen Rheins dadurch, daß reines Material zur Acetylierung verwendet wird, und durch wiederholte Reinigung des Acetates steigt und 247—248° erreicht.

Tschirch und Heuberger sahen sich durch die Zahlen, welche ihnen die Analyse lieferte, sowie durch die Tatsache, daß bei der Acetylierung nur zwei Acetylgruppen in das Molekül eintreten, veranlaßt, für das Rhein eine neue Formel zur Diskussion zu stellen. Sie nehmen an, daß das Rhein möglicherweise nicht, wie Hesse abgeleitet hat, die Struktur eines Tetraoxymethylanthrachinons besitzt, sondern ein Methylenäther eines Tetraoxyanthrachinons sei. Aus Mangel an Material war es ihnen jedoch nicht möglich die Frage zu entscheiden; derselben näher zu treten wird eine meiner nächsten Aufgaben sein.

Pharmazeutisches Institut der Universität Bern.
