

Arbeiten aus den chemischen Laboratorien
der Technischen Hochschule und dem pharmakologischen
Institut der früheren Tierärztlichen Hochschule in Stuttgart
aus der Zeit 1900–1906.

Beiträge zur Kenntnis der Chemie und Pharmakologie der Aloe.

Von Eugen Seel.

(2. Mitteilung.)

Ueber Oxydationsprodukte der Aloebestandteile mit Caro'scher Säure.

Teilweise in Gemeinschaft mit W. Scharf¹⁾ bearbeitet.

(Eingegangen am 13. März 1919.)

Wie in der ersten Mitteilung²⁾ über „Oxydationsprodukte der Aloebestandteile mit Alkali persulfat“ sollen in folgendem die Ergebnisse der Einwirkung der Caro'schen Säure auf die Aloebestandteile in analoger Weise beschrieben werden, so daß sich auch hier vier Hauptabschnitte ergeben, nämlich:

- I. Die wasserlöslichen, krystallisierbaren Anteile der Aloe = Aloin.
- II. Die wasserlöslichen, amorphen Anteile = Aloëtin.
- III. Die wasserunlöslichen, amorphen Anteile = Harz bzw. Rohharz.
- IV. Das Emodin = Oxymethyldioxyanthracrinon.

Die übrigen, in geringer Menge nur vorhandenen und pharmakologisch unwichtigen Bestandteile der Aloe können unberücksichtigt bleiben.

Aus Rücksicht auf die erforderliche Kürze und Raumersparnis sei auf die Seite 214 des Archivs enthaltenen einleitenden Bemerkungen über die bisherige Literatur der Oxydation der Aloe verwiesen.

Wie dort ersichtlich, hat von allen Oxydationsmitteln, die bisher zum Abbau der Aloebestandteile, besonders des Aloins, von zahlreichen Forschern angewandt wurden, noch keines befriedigende Resultate geliefert, die zur Aufklärung der Konstitution des Aloins wesentlich beitragen könnten. Nach den von mir³⁾ früher mitgeteilten Befunden sollte die Caro'sche Säure noch die hierzu brauchbarsten Oxydationsprodukte liefern, wenn dieses Reagens in

¹⁾ Dissertation, Zürich 1909, 1. Teil.

²⁾ Arch. d. Pharm. 257, S. 212 (1919).

³⁾ Ztschr. f. angew. Chem. 1902, No. 15, S. 366.

großem Ueberschusse auf Aloin in der Wärme einwirkt. Es erschien daher von großem Werte zu untersuchen, welche Oxydationsprodukte aus Aloin und Car o'scher Säure entstehen, wenn letztere nicht im Ueberschusse angewendet wird, um dadurch einerseits Zwischenprodukte zu isolieren, ehe es bis zu einem Methyltetraoxyanthrachinon, wie ich¹⁾ gefunden habe, oxydiert wird, andererseits die Frage entscheiden zu können, ob dem Aloin tatsächlich schon der Anthrachinonkern zugrunde liegt oder ob derselbe erst aus Aloin durch Kondensation in der sauren Lösung gebildet wird.

Gleichzeitig sollte durch das Studium der Einwirkung der Car o'schen Säure auf die übrigen Bestandteile der Aloe, speziell auf das Aloëtin und das Rohharz ermittelt werden, ob letztere dieselben oder ähnliche Oxydationsprodukte liefern wie Aloin und so hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung in nahen Beziehungen zu Aloin stehen oder nicht, da sie sich von diesem in ihrer pharmakologischen Wirkung nicht viel unterscheiden und die Vermutung nahelegt, daß Aloëtin präformiertes Aloin ist und das Rohharz durch Oxydation und Zersetzung von Aloin und Aloëtin entstandene chemische Individuen sind, wie ich dies auch schon bei der Einwirkung von Alkalipersulfat auf die Aloebestandteile zeigen konnte. Die Oxydation des Emodins mit demselben Reagense sollte dartun, ob die Annahme, daß dem Aloin ein Methyltrioxyanthrachinon zugrunde liegt, richtig ist oder nicht; zutreffenden Falles war zu erwarten, daß dabei u. a. dasselbe Methyltetraoxyanthrachinon entstehen würde, welches Aloin mit Car o'scher Säure im Ueberschusse liefert. Falls dabei auch Derivate des Naphtochinons entstehen würden, was nach den Untersuchungen von L. W a c k e r²⁾ ausgeschlossen zu sein schien, müßte man annehmen, daß auch Aloin bis zu Naphtochinonderivaten abgebaut werden kann, selbst wenn es einen Anthrachinonkern enthielte.

Außer W a c k e r, der die Verwendung von Persulfat in schwefelsaurer Lösung als eine neue Hydroxylierungsmethode in der Anthrachinonreihe beschrieb und so dieses später von Car o³⁾ näher untersuchte und nach diesem benannte Oxydationsmittel zuerst praktisch verwertete, haben zahlreiche Forscher das Car o'sche Reagens bzw. die Car o'sche Säure = Sulfomonopersäure mit Erfolg in verschiedenen Richtungen angewendet; es seien nur erwähnt: Albitzky⁴⁾, Baeyer und Villiger⁵⁾, Bamberger gemeinschaftlich mit Tschirmer⁶⁾, Czerkis⁷⁾, Hill⁸⁾ und Scheutz⁹⁾, ferner Bach¹⁰⁾, Cross, Bevan und Briggs¹¹⁾, E. Wedekind¹²⁾,

1) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3212 (1900).

2) Journ. f. prakt. Chem. **54**, 88—94.

3) Ztschr. f. angew. Chem. 1898, S. 845.

4) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2909 (1900).

5) Ber. d. d. chem. Ges. **32—34**, (1899—1901).

6) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1522; **32**, 343 u. 1675.

7) Journ. f. prakt. Chem. **68**, 486 (1903).

8) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 533.

9) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2023.

10) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1520 u. 3851.

11) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3122.

12) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2267.

Springer¹⁾ usw.; nach den vielseitigen Untersuchungen dieser Autoren wirkt die Sulfomcncperensäure nicht nur hydroxylierend und superoxydbildend, sondern auch zerstörend auf die Kernsubstanzen; z. B. auf den Benzolkern unter Bildung von Kohlensäure und Bernsteinsäure. Demnach konnte bei der Einwirkung der Caro'schen Säure sowohl auf das Aloin als auch auf das Emodin eine weitergehende Oxydation neben einer Hydroxylierung und dergleichen erwartet werden. In der Tat gelang es, aus den genannten Aloebestandteilen neben Anthrachinonderivaten auch andere Reaktionsprodukte zu isolieren, die nicht Derivate des Anthrachinons sein können.

I. Aloin.

Nachdem die Reindarstellung des Aloins der Capaloe durch die Analyse die Uebereinstimmung mit dem käuflichen, aus Barbadesaloe gewonnenen Aloin ergeben hatte, wurde neben dem selbst-bereiteten Aloin auch das käufliche Präparat wegen der umständlichen Darstellung und der Notwendigkeit der Verarbeitung größerer Mengen des Aloins zu meinen Versuchen verwendet. Das Caro'sche Reagens wurde in den verschiedenen von Baeyer und Villiger angegebenen Konzentrationen und diese wieder in verschiedenen Mengen zur Gewinnung von Oxydationsprodukten benützt; in der Hauptsache entstanden dabei dieselben Oxydationsprodukte, jedoch in verschiedenen Ausbeuten, weshalb die einzelnen Produkte zweckmäßig nach einer bestimmten Methode und in bestimmten Mengenverhältnissen dargestellt und untersucht wurden.

Zu dem weiter unten näher beschriebenen Versuche wurde auf 30 g Aloin so viel Caro'sches Reagens einwirken lassen, als aus 200 g Kaliumpersulfat, 800 g konzentrierter Schwefelsäure und etwa 1200—1500 g Eis und Wasser entsteht. Auch bei genauem Einhalten der Versuchsbedingungen waren Schwankungen in der Ausbeute an den einzelnen Reaktionsprodukten nicht zu vermeiden, woran die nicht gleichmäßig vor sich gehende Verdünnung des Caro'schen Reagens und die Verschiedenheit des Erhitzens schuld zu sein scheinen.

Zur Trennung und Isolierung der Oxydationsprodukte erwies sich nach vielen Versuchen das aufeinanderfolgende Extrahieren mit

1. Chloroform oder Aether, dann mit
2. 96%igem Alkohol und schließlich mit
3. 70%igem Alkohol

am zweckmäßigsten.

1. Mit Chloroform oder Aether wurden schön krystallisierende, hellrote bis dunkelrote Verbindungen isoliert, nach einem ziemlich umständlichen und mühevollen Verfahren gereinigt und neben wenig des schon bekannten Methyltrioxanthrachinons vom Schmelzpunkt 223—224° in der Hauptsache als zwei isomere Methyltetraoxanthrachinone von Schmelzpunkt 185—190° und 232—234° beschrieben, die in der Literatur bisher noch nicht bekannt sind; außer diesen Verbindungen waren

¹⁾ Pharm. Ztg. 1904, S. 157.

Weitere allgemeine Literatur über die Caro'sche Säure siehe in der Ztschr. f. angew. Chem. 1904, S. 1850 (K a ß n e r) und 1909, No. 35 (A h r l e).

anscheinend noch zahlreiche hydrierte Methyltri- und -tetraoxyanthrachinone, wohl Zwischenprodukte zwischen Aloin und den reinen Anthrachinonen, entstanden, aber nicht in hinreichender Menge einzeln zu fassen und zu reinigen; sie erschwerten nur die Reindarstellung der nicht hydrierten Produkte sehr und entstanden in geringerer Menge, wenn Caro'sche Säure im Ueberschuß auf Aloin einwirkte; dabei war jedoch die allgemeine Ausbeute entsprechend schlechter, weshalb die Einhaltung der obengenannten Mengenverhältnisse und die Untersuchung der dabei entstehenden Reaktionsprodukte vorteilhaft erschien, zumal auch die Isolierung und Reindarstellung von hydrierten Anthrachinonderivaten als sogenannte Zwischenprodukte beabsichtigt war, aber leider auf eine spätere Zeit verschoben werden mußte.

Von den isolierten und analysenrein gewonnenen Reaktionsprodukten wurden noch Acetyl- und Benzoylderivate zum Nachweis der Anzahl der vorhandenen Hydroxylgruppen hergestellt; über die vermutliche Stellung derselben soll später berichtet werden.

Während die Benzoylierung, besonders in Pyridinlösung, ziemlich glatt und quantitativ verlief, war die Herstellung und Reinigung vollständig acetylierter Produkte mit Schwierigkeiten und großen Substanzverlusten verbunden; es entstanden meist schmierige Produkte verschiedener Acetylterivate (Mono-, Di-, Tri- und Tetraacetylen) und Zersetzungsprodukte, so daß die Ausbeute an dem schließlich in reinem Zustande als ein lebhaft gelbes krystallinisches Pulver erhaltenen Methyltetraacetyltetraoxyanthrachinon vom Schmelzpunkt 196—198° sehr schlecht war; dabei war es gleichgültig, ob das Methyltetraoxyanthrachinon vom Schmelzpunkt 185—190° oder vom Schmelzpunkt 232—234° oder das ungereinigte Aetherextrakt des Rohproduktes als Ausgangsmaterial für die Acetylierung benutzt wurden. Durch Verseifen dieser vollständig acetylierten Verbindung wurde das Methyltetraoxyanthrachinon vom Schmelzpunkt 232—234° zurückerhalten.

Bei der Benzoylierung wurden sowohl die beiden isolierten Methyltetraoxyanthrachinone vom Schmelzpunkt 185—190° und 232—234° einzeln als auch zusammen verarbeitet; es warden zwar zwei verschiedene, aber doch vollständig benzoylierte Produkte erhalten, von denen nur das eine auf ein Methyltetrabenzoyltetraoxyanthrachinon stimmende Analysenzahlen lieferte, während das andere auf ein derartiges Derivat nicht stimmte, bei der Verseifung aber dasselbe Methyltetraoxyanthrachinon vom Schmelzpunkt 232—234° lieferte, wie das andere Benzoylderivat, obwohl es aus dem Methyltetraoxyanthrachinon vom niederen Schmelzpunkt 185—190° bereitet war. Die Frage, ob die letztere Verbindung tatsächlich ein Isomeres des Methyltetraoxyanthrachinons vom Schmelzpunkt 232—234° oder mit demselben identisch, jedoch noch etwas verunreinigt ist, konnte durch weitere Versuche vorerst nicht entschieden werden.

2. Das nach der Extraktion mit Chloroform oder Aether durch Auskochen mit konzentriertem, d. h. hochprozentigem (90—96%) Alkohol und Eingießen in viel Wasser erhaltene rote bis rotbraune Produkt, sowie

3. das in gleicher Weise mittels verdünntem Alkohol erhaltene Produkt zeigten ähnliche unerfreuliche Eigenschaften, wie die von mir¹⁾ aus Aloin mit Persulfat dargestellten und beschriebenen Puraloine; wie diese waren die beiden Oxydationsprodukte schwer zu reinigen, krystallisierten nicht, hatten keinen Schmelzpunkt usw. Nach diesen unangenehmen und ihren sonstigen Eigenschaften scheinen die neuen Oxydationsprodukte ebenso wie die Puraloine Abkömmlinge des Naphtochinons zu sein; auch die Analysen ihrer Acetyl- und Benzoylderivate sprechen hierfür; bei der Darstellung der ersteren geht nach den analytischen Resultaten der Acetylierungsprozeß auch unter Abspaltung von Wasser vor sich, eine Erscheinung, die bei den Puraloinen schon beobachtet worden ist.

Wegen der großen Schwierigkeiten, welche schon bei der Untersuchung der in quantitativer Ausbeute und leicht darstellbaren Puraloine hervorgetreten sind, wurde die weitere Untersuchung der diesen Puraloinen ähnlichen Verbindungen unterlassen; denn die Aufklärung der Konstitution derselben erfolgt jedenfalls rascher und leichter, wenn über die Konstitution der Puraloine mehr bekannt ist.

Immerhin ist die Feststellung der Entstehung derartiger, den Puraloinen sehr ähnlicher Oxydationsprodukte bei der Einwirkung von Caro'scher Säure auf Aloin u. a. deshalb sehr bemerkenswert, weil daraus hervorgeht, daß die Caro'sche Säure auch in gleicher Weise oxydierend wirkt wie Persulfat allein in schwach saurer Lösung. Daß die Bildung dieser den Puraloinen ähnlichen Produkte nur auf einer Nebenreaktion oder auf dem Vorhandensein von noch unzersetzten, d. h. noch nicht in Sulfomonopersäure übergeführten Alkalipersulfat beruhen soll, kann bei der sorgfältigen Bereitung der Caro'schen Säure und dem Verlaufe der Reaktion nicht angenommen werden. Außerdem entstehen bei der Einwirkung von Caro'scher Säure auf Aloin noch andere den Puraloinen nicht mehr so ähnlichen Produkte, die bei der Oxydation des Aloins mit Persulfat allein ebensowenig wie die in Chloroform und Aether (s. I) löslichen Anthrachinonderivate gebildet werden.

Diese dunkelbraunen und braunschwarzen Oxydationsprodukte der Einwirkung von Caro'scher Säure auf Aloin verbleiben

4. als Rückstand nach dem Extrahieren der Reaktionsprodukte mit Chloroform oder Aether und dem Auskochen mit hochprozentigem und verdünntem Alkohol. Sie zeigen in ihrem äußeren Verhalten Aehnlichkeit mit dem von Tschirch und Pedersen²⁾ beschriebenen Alonigrin, einem durch Erhitzen von Aloinlösung mit Säuren entstehenden Spaltungs- oder Zersetzungsprodukte des Aloins und lassen sich durch Kochen mit alkoholischem Kali nicht in schon bekannte Anthrachinonderivate überführen, zeigen viel-

¹⁾ Verhandlungen der Naturforscherversammlung 1906 und Arch. d. Pharm. **257**, 216 (1919).

²⁾ Arch. d. Pharm. **236**, 209 (1898).

mehr die Eigenschaften der den Puraloinen ähnlichen Produkte; soweit sie mit Alkohol isoliert wurden; denn erst durch längeres Kochen mit alkoholischem Kali wurde der schwarzbraune Rückstand zum geringen Teile in einen alkohollöslichen Körper übergeführt, welcher auch keinen Schmelzpunkt hatte, bei der Analyse jedoch Zahlen lieferte, die auf ein hydriertes Methyltetraoxyanthrachinon schließen lassen.

Demnach wäre der Rückstand teilweise wenigstens in ein Anthrachinonderivat überführbar, das zudem ein Zwischenprodukt zwischen Aloin und Methyltetraoxyanthrachinon zu sein scheint.

5. Aus dem Filtrate der durch Verdünnen mit Wasser abgetrennten Oxydationsprodukte der Einwirkung von Caro'scher Säure auf Aloin wurde durch Ausschütteln mit Aether noch wenig Methyltetra- und sehr wenig Methyltrioxyanthrachinon isoliert und identifiziert; der Hauptanteil der in der Lösung gebliebenen Produkte konnte weder durch vorsichtiges Einengen, Alkalischemachen und Fällen mit Wasser noch durch Extrahieren des zur Trockne eingedampften Filtrates erhalten werden; erst durch Bromieren wurde ein Produkt aus der Flüssigkeit isoliert, und zwar in größerer Menge, fast bis 10% vom angewandten Aloin.

Dieses Bromderivat scheint jedoch noch ein Gemisch zweier Substanzen und keine einheitliche Verbindung zu sein, was noch näher untersucht werden soll.

Nach vorstehendem wurden aus den 5 Teilen, in welche die Gesamtmenge der bei der Oxydation von Aloin mit Caro'scher Säure entstandenen Produkte zerlegt wurden, folgende Produkte isoliert und beschrieben:

⁴ Abkömmlinge des Anthracens { ein Methyltrioxyanthrachinon im 1. und 5. Teile,
zwei Methyltetraoxyanthrachinone im 1. und 5. Teile,
ein Methyltetrahydrotetraoxyanthrachinon im 4. Teile,
3 Abkömmlinge des Naphthalins von noch unentschiedener Zusammensetzung im 2. und 3. Teile,

ein Produkt in Form einer Bromverbindung, von der noch nicht entschieden ist, ob sie einem Abkömmling des Anthracens oder Naphthalins zukommt im 5. Teile.

Nach den erhaltenen Ausbeuten bestehen die Oxydationsprodukte je zur Hälfte aus Abkömmlingen des Anthracens und Naphthalins; die des ersteren sind meist krystallisierbare, die des letzteren meist amorphe Verbindungen.

Die experimentelle Durchführung der Untersuchungen geschah in folgender Weise:

Einwirkung von Caro'scher Säure auf Aloin.

200 g Kaliumpersulfat wurden in einer ziemlich geräumigen Reibschale zu einem sehr feinen Pulver verrieben und dann mit 800 g konzentrierter Schwefelsäure, die nach und nach zugegeben wurde, zu einer gleichmäßigen zähflüssigen Masse vermischt. Diese Mischung wurde 10 Minuten lang bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, dann auf kleine, in einem großen Kochkolben befindlichen Eisstücke gegossen und mit ebensolchen aus der Schale vollständig ausgespült. Zu dem so bereiteten, noch ziemlich konzentrierten Caro'schen Reagens wurde eine warm bereitete und wieder erkaltete

Lösung von 30.0 g Aloin in Wasser und von letzterem noch so viel zugegeben, daß die Gesamtmenge der Flüssigkeit etwa 2 Liter betrug. Durch Umschütteln und besonders durch mäßiges Erwärmen auf dem Wasserbade entstand eine gleichmäßig gelbe bis gelbbraune Lösung, die sich bei weiterem langsam steigenden Erwärmen (zuletzt auf 80 bis 90°) rot, violettrot und schließlich dunkelrot färbte. Dabei schieden sich schon bald Reaktionsprodukte in Gestalt rotbrauner Flocken aus, deren Menge durch die 6–7 Stunden dauernde Erwärmung des Gemisches sich beträchtlich vermehrte. Nach dieser Zeit war die Reaktion beendet und das Gemisch wurde durch Stehenlassen über Nacht langsam erkalten lassen und dann mit dem vierfachen Volumen Wasser verdünnt, wodurch noch ziemlich viel rotbraunes Reaktionsprodukt unlöslich wurde und ausfiel. Das ausgeschiedene Reaktionsprodukt wurde abgesaugt, durch Anrühren und wiederholtes Nachgießen von Wasser gut ausgewaschen, um alle anhaftende Schwefelsäure zu entfernen, da sie eine vollständige Trocknung des Präparates unmöglich macht und dieses dabei in ein schwarzes Zersetzungsprodukt umwandelt; dann wurde erst auf Ton, hierauf im Trockenschranke bei etwa 90° vollständig getrocknet. Auf diese Weise wurden durchschnittlich etwa 15 g in Wasser unlösliches rotes Oxydationsprodukt erhalten = etwa 50% des angewandten Aloins. Aus dem Filtrate, das nach verschiedenen, später unter B, S. 243 (= 5. Teil) anzugebenden Methoden weiter behandelt wurde, ließ sich nur noch wenig Oxydationsprodukt erhalten.

Trennung, Isolierung und Beschreibung der aus Aloin und Caro'scher Säure entstandenen Oxydationsprodukte.

A. Die während der Reaktion und nach der Verdünnung mit Wasser abgeschiedenen Produkte.

1. Der in Chloroform oder Aether lösliche Teil.

Methyltri- und -tetraoxyanthrachinon¹⁾.

Das vollständig getrocknete rotbraune Gemisch der Oxydationsprodukte wurde zwischen Filtrierpapier in dünner Schicht eingewickelt und so im Soxhlet'schen Extraktionsapparat so lange mit Chloroform oder Aether behandelt, bis das Lösungsmittel kaum gefärbt abließ. In beiden Fällen stellte das extrahierte Produkt ein schön rotes kristallinisches Pulver dar, das in den Extraktionsmitteln nur wenig löslich war.

a) Mit Chloroform.

Das mit Chloroform extrahierte Rohprodukt schmolz zwischen 150–160° und konnte durch Krystallisation aus Eisessig in zwei verschiedene Verbindungen zerlegt werden, von denen die eine in Eisessig schwer löslich war und sich beim Erkalten in dunkelroten Krystallen ausschied. Diese wurden noch mehrmals aus siedendem Toluol umkrystallisiert. Die Substanz begann dann bei 195° zu sintern und schmolz bei 215°. Durch weitere Umkrystallisation veränderte sich der Schmelzpunkt nicht merklich.

0,1955 g gaben 0,4602 g CO₂ und 0,0629 g H₂O.

0,1610 g gaben 0,3796 g CO₂ und 0,0572 g H₂O.

¹⁾ Nach den neueren Annahmen (Oesterle: Arch. d. Pharm. 249, 445 [1911]) über die Konstitution des Emodins als β -Oxymethyl-1,8-dioxyanthrachinon dürfte hier auch nur Oxymethyldioxy- und Oxymethyltrioxyanthrachinon vorliegen.

Gefunden:		Berechnet für:	
		$C_{15}H_{10}O_5$	$C_{15}H_{10}O_6$
Methyltrioxy- und Methyltetraoxyanthrachinon			
C = 64.21 und 64.3		66.6	62.93%
H = 3.58 und 3.9		3.7	3.49%

Da nach den Analysen immer noch ein Gemisch von Methyltri- und Methyltetraoxyanthrachinon vorliegen konnte, die teilweise auch noch hydriert zu sein scheinen, wurde eine weitere Trennung in der Weise versucht, daß die Substanz abwechselnd aus Eisessig und Toluol, anfangs unter nochmaliger Verwendung von Tierkohle umkrystallisiert wurde. Dadurch gelang es schließlich wenig hellere Krystalle vom Schmelzpunkt 221° (der Schmelzpunkt des absolut reinen Fumidins liegt bei $223-224^{\circ}$) zu erhalten, deren Analysen auch auf ein Methyltrioxyanthrachinon stimmten; denn

0,1862 g gaben 0,4530 g CO_2 und 0,0883 g H_2O .

Berechnet für $C_{15}H_{10}O_5$:		Gefunden:
C = 66,6		66,3%
H = 3,7		4,0%

Aus den Mutterlauge, in denen die Hauptmenge der Substanz durch die so zahlreichen Umkrystallisationen zurückgeblieben war, wurde besonders aus dem Eisessig durch Verdünnen mit Wasser ein roter Körper erhalten, der nach weiterem Umkrystallisieren aus Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff mit und ohne Zusatz von Ligroin die Eigenschaften eines Methyltetraoxyanthrachinons zeigte und bei $185-190^{\circ}$ schmolz.

0,1750 g gaben 0,3998 g CO_2 und 0,0567 g H_2O .

0,2492 g gaben 0,5721 g CO_2 und 0,0896 g H_2O .

0,2532 g gaben 0,5786 g CO_2 und 0,0850 g H_2O .

Berechnet für $C_{15}H_{10}O_6$:		Gefunden:	
C = 62,93		62,3, 62,6 und 62,3%	
H = 3,49		3,6, 3,9 und 3,7%	

Demnach bestand die mit Chloroform extrahierte und in Eisessig schwer lösliche Substanz in der Hauptsache aus einem Gemisch von wenig Methyltrioxyanthrachinon und Methyltetraoxyanthrachinon, welches letzteres zum Teil noch hydriert zu sein scheint und die Hauptmenge ausmacht. Der in Eisessig leicht lösliche Teil der mit Chloroform extrahierten Substanzen wurde durch Eingießen in Wasser gefällt, abgesaugt, getrocknet und aus Toluol umkrystallisiert; er begann schon bei 165° zu sintern und war bei 210° geschmolzen. Da er demnach noch nicht einheitlich zu sein schien, wurde er wiederholt in Eisessig gelöst, die Lösung mit Tierkohle erhitzt, filtriert und mit Wasser verdünnt; das so erhaltene schön rote Pulver wurde dann scharf getrocknet und abwechselnd aus Toluol und Benzol mit und ohne Zusatz von Ligroin umkrystallisiert. Dadurch wurde der Körper in ziemlicher Reinheit vom Schmelzpunkt $185-190^{\circ}$ erhalten; er zeigte dieselben Eigenschaften wie das obige Methyltrioxyanthrachinon und löste sich z. B. in konzentrierter Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe, in Alkalien (Natronlauge, Sodalösung und Ammoniak) mit violetter Farbe; in Alkohol, Äther, Benzol, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform ist die Verbindung mäßig löslich, in letzterem Lösungsmittel zeigt sie rötlichgelbe Fluoreszenz; in Aceton und kaltem Eisessig ist sie noch weniger löslich, leicht löst sie sich in heißem Eisessig; unlöslich ist sie in Wasser und Ligroin.

b) Mit Aether.

Das mit Aether extrahierte Rohprodukt, welches ebenso wie das mit Chloroform extrahierte Produkt bei 150–160° schmolz, ließ sich auch durch Eisessig in zwei Teile zerlegen, in einen schwer und einen leicht löslichen Teil; letzterer erwies sich nach zahlreichen Krystallisationen, die wie oben bei der mit Chloroform extrahierten und in Eisessig-leicht löslichen Substanz angegeben und ausgeführt wurden, als identisch mit dem beschriebenen Methyltetraoxyanthrachinon.

Der in Eisessig schwer lösliche Teil wurde bei den verschiedenen Darstellungen des ursprünglichen Rohproduktes (aus Allocin und Caroscher Säure) bald mit höherem, bald mit niederm Schmelzpunkt erhalten, doch konnte nicht genügend Methyltrioxyanthrachinon, wie oben in analogen Fälle bei der mit Chloroform extrahierten Substanz, isoliert werden, da dessen Menge anscheinend sehr gering war, aber doch hinzureichen schien, um die einzelnen Krystallisationen aus Eisessig bald mehr, bald weniger zu verunreinigen und so deren Schmelzpunkte zu erhöhen und zu erniedrigen. Zur Aufklärung dieser Annahme wurden die Körper mit niederm und hohem Schmelzpunkte getrennt untersucht, und zwar in folgender Weise:

Die aus Eisessig erhaltenen Krystalle mit niederm Schmelzpunkte von 180–190° wurden durch Umkrystallisieren aus Toluol, Benzol und Ligroinzusatz wie oben gereinigt und zeigten schließlich den ziemlich konstanten Schmelzpunkt von 185 bis 190° und die schon angegebenen Eigenschaften des Methyltrioxyanthrachinons, was auch durch die Analyse bestätigt wurde.

0.2050 g gaben 0,4702 g CO₂ und 0,0635 g H₂O.
 0.2742 g gaben 0,6280 g CO₂ und 0,0956 g H₂O.
 0.2018 g gaben 0,4636 g CO₂ und 0,0680 g H₂O.

Berechnet für C ₅ H ₁₀ O ₆ :	Gefunden:
C = 62,93	62,55, 62,46 und 62,65%
H = 3,49	3,44, 3,8 und 3,74%

Methyltrioxyanthrachinon haftete diesem Rohprodukte wenig an, weshalb auch seine Reinigung leichter von statten ging; es lieferte auch durch Benzoylieren mit Benzoylchlorid in Pyridinlösung ein Tetra-benzoylderivat vom Schmelzpunkt 236–238° (s. unten S. 239).

Die aus Eisessig unter denselben Bedingungen erhaltenen Krystalle mit hohem Schmelzpunkte von 232–234° wurden ebenso wiederholt umkrystallisiert, wobei manchmal aus Toluol Krystalle erhalten wurden, die über 230° schmolzen, sonst aber das gleiche Verhalten zeigten, wie die obigen bei 185–190° schmelzenden Krystalle. Methyltrioxyanthrachinon war anscheinend wohl als Verunreinigung beigemischt, konnte aber als solches nicht in der zu einer Analyse hinreichenden Menge isoliert werden, und wurde nur durch seinen Schmelzpunkt über 220° und durch die Löslichkeitsverhältnisse nachgewiesen.

Der größere Teil, der trotz seines hohen Schmelzpunktes über 230° Aehnlichkeit mit dem Methyltetraoxyanthrachinon vom Schmelzpunkte 185–190° zeigte, wurde zur weiteren Trennung und Reinigung in Pyridinlösung benzoyliert; das erhaltene Produkt, das mit dem obengenannten Benzoylderivat vom Schmelzpunkte 236–238° nicht identisch war und nach der Analyse auch nicht als ein Methyltetra-benzoyltetraoxyanthrachinon angesprochen werden kann, zeigte den Schmelzpunkt von 225–226°, war vollständig benzoyliert bzw. wurde von kalter Natronlauge nicht angegriffen, lieferte aber nach dem Verseifen mit heißer Natronlauge ein Produkt, das nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Toluol, Eisessig und Benzol mit Ligroin konstant

bei 232–240° schmolz, sich in seinen sonstigen Eigenschaften kaum von dem Methyltetraoxyanthrachinon vom Schmelzpunkte 185–190° unterschied und bei der Analyse Zahlen lieferte, die ebenfalls für ein Methyltetraoxyanthrachinon sprechen; denn

0,1758 g gaben 0,4031 g CO₂ und 0,0557 g H₂O.

Berechnet für C ₁₅ H ₁₀ O ₆ :	Gefunden:
C = 62,93	62,54%
H = 3,49	3,52%

Dasselbe Methyltetraoxyanthrachinon vom Schmelzpunkte 232 bis 234° wurde auch durch Verseifen des aus dem mit Aether extrahierten Rohprodukte direkt durch Acetylieren hergestellten Acetyl-derivates gewonnen, so daß angenommen werden muß, daß die in Chloroform und Aether löslichen Produkte der Einwirkung von Car o'scher Säure auf Aloin neben wenig Methyltrioxyanthrachinon in der Hauptsache bestehen entweder aus zwei isomeren Methyltetraoxyanthrachinonen vom Schmelzpunkte 185–190° und 232–234° oder nur aus einem Methyltetraoxyanthrachinon vom Schmelzpunkte 232 bis 234°, dessen völlige Reindarstellung nur durch Verseifen seines Benzoyl- oder Acetylderivates gelingt. Gegen letztere Annahme spricht der Umstand, daß das Methyltetraoxyanthrachinon vom Schmelzpunkte 185–190° doch nach sehr zahlreichen Krystallisationen aus verschiedenen Lösungsmitteln nicht über 190° schmilzt, und daß bei der Darstellung und Verseifung von Benzoyl- und Acetylderivaten große Verluste eintreten, so daß nur noch das beständigere Methyltetraoxyanthrachinon vom Schmelzpunkte 232–234° zurückerhalten wird; es entstehen demnach zwei isomere Methyltetraoxyanthrachinone von verschiedenen Schmelzpunkten, aber sonst gleichen Eigenschaften.

Die Ausbeuten an den in Chloroform und Aether löslichen Anteilen aus dem durch die Einwirkung von Car o'scher Säure auf Aloin entstehenden Oxydationsprodukten betragen 30–40% der letzteren und sind ungefähr je zur Hälfte in Eisessig schwer oder leicht löslich; sie bestehen nach obigen aus zwei isomeren Methyltetraoxyanthrachinonen neben sehr wenig Emodin = Methyltrioxyanthrachinon und zahlreichen Verunreinigungen mit hydrierten und schwer zu trennenden oder zu isolierenden Methyltri- und -tetraoxyanthrachinonen.

Die Molekulargewichtsbestimmung des Methyltetraoxyanthrachinons wurde später gemeinsam mit C. K e l b e r¹⁾ ausgeführt, desgleichen diejenige der folgenden Acetylverbindung.

Acetylierung.

Methyltetraacetyltetraoxyanthrachinon.

Je 5 g gut getrocknetes Methyltetraoxyanthrachinon und wasserfreies Natriumacetat wurden in einem Ueberschuß von Essigsäureanhydrid (etwa 125,0) gelöst und diese Lösung eine Stunde lang am Rückflußkühler in gelindem Sieden gehalten; nach dem Erkalten wurde zuerst etwas Eisessig zugegeben und die Mischung schwach erwärmt. Durch weitere vorsichtige Zugabe von warmer 60%iger Essigsäure wurde eine klare Lösung des Acetylderivates in verdünnter Essigsäure gewonnen und nach dem Erkalten langsam mit Wasser verdünnt. Auf diese Weise sollte dem oft aufgetretenen Uebelstande, daß das Reaktionsprodukt verschmierte, möglichst vorgebeugt werden, was aber nicht ganz gelang; durch längeres Stehenlassen der kalten ätherischen Lösung des Acetylproduktes mit Tierkohle und durch nachheriges Kochen der Lösung des Acetylproduktes in Chloroform, ebenfalls unter Zusatz von Tierkohle und Versetzen der erkalteten

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 49, 2368 (1916).

filtrierten Lösung mit Ligroin, wobei noch die zuerst ausfallenden sirupösen und schmierigen Anteile entfernt werden mußten, wurden kleine gelbe Krystalle erhalten, die dann durch weitere Umkrystallisation entweder aus Chloroform mit Ligroin oder aus Acetonalkohol mit Wasser ein feines, krystallinisches Pulver von lebhaft gelber Farbe und vom Schmelzpunkt 196–198° darstellten, das zur Analyse vorsichtig und vollständig bei 105° getrocknet wurde.

0,2129 g gaben 0,4712 g CO₂ und 0,0808 g H₂O.

0,2398 g gaben 0,5269 g CO₂ und 0,0889 g H₂O.

0,3206 g gaben 0,7110 g CO₂ und 0,1198 g H₂O.

Berechnet für C₂₂H₁₈O₁₀ = C₁₅H₆O₆(CH₃(CO))₄: Gefunden:

C = 60,79	60,36, 60,4 und 60,4%
H = 3,96	4,20, 4,1 und 4,1%

Die Krystalle des Methyltetracetyl-tetraoxyanthrachinons lösen sich leicht in Aether, Essigester, Benzol, Chloroform, Toluol, Aceton und Acetonalkohol, aus welchem sie durch Wasser zur Krystallisation gebracht werden können; aus den erstgenannten Lösungsmitteln werden sie durch Ligroin gefällt. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Acetylverbindung mit violetter Farbe, in Alkali ist sie in der Kälte unlöslich, bildet aber in der Wärme die für das Methyltetraoxyanthrachinon durch Verseifung entstehende charakteristische rotviolette Lösung; aus dieser wurde nach dem Erhitzen. Erkalten und Versetzen mit verdünnter Säure das Methyltetraoxyanthrachinon vom Schmelzpunkte 232–234° zurückgewonnen.

Benzoylierung.

Methyltetrabenzoyltetraoxyanthrachinon.

Da nach der gewöhnlichen Benzoylierungsmethode von Schotten-Baumann keine befriedigenden Resultate erhalten werden konnten, wurde die Benzoylierung in Pyridinlösung in folgender Weise ausgeführt: 2 g Methyltetraoxyanthrachinon wurden in 60,0 g Pyridin suspendiert, mit Benzoylchlorid im Ueberschuß versetzt und kräftig geschüttelt. Dabei ging das in dem Pyridin selbst in der Wärme nicht lösliche Methyltetraoxyanthrachinon in kurzer Zeit vollständig in Lösung, wobei die anfangs intensiv rote Farbe der Lösung in Gelbbraun umschlug. Das Gemisch wurde dann noch eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt, erkalten gelassen und in viel Wasser gegossen, wodurch sich das Benzoylderivat in zäher halbfester Form abschied. Es wurde zuerst einige Male mit verdünnter Sodalösung, dann mit Wasser gewaschen. Da die Substanz hierdurch nicht vollständig fest wurde, war zunächst ihre Lösung in Aceton notwendig, aus welcher sie bei dem Eingießen in Wasser sich in Flocken abschied, die abgesaugt und scharf getrocknet wurden. In Chloroform gelöst und mit Tierkohle gekocht bildete das Benzoylderivat nach dem Filtrieren und Versetzen des Filtrates mit Ligroin ein blaß ockerfarbenes, mikrokrySTALLINISCHES Pulver vom Schmelzpunkte 224–225°, das nach weiterem Umkrystallisieren aus Eisessig und Toluol in ein gelbes Pulver vom Schmelzpunkte 236–238° darstellte, welches bei der Analyse Zahlen lieferte, die auf ein Methyltetrabenzoyltetraoxyanthrachinon stimmten; denn

0,1976 g gaben 0,5312 g CO₂ und 0,0678 g H₂O.

0,2012 g gaben 0,5386 g CO₂ und 0,0703 g H₂O.

0,2036 g gaben 0,5502 g CO₂ und 0,0724 g H₂O.

0,1925 g gaben 0,5222 g CO₂ und 0,0664 g H₂O.

Berechnet für C₄₃H₂₆O₁₀: Gefunden:

C = 73,50	73,32, 73,0, 73,6 und 73,9%
H = 3,70	3,80, 3,8, 3,9 und 3,8%

Die Benzoylverbindung war unlöslich in kalter Natronlauge, Wasser, Alkohol und Ligroin, ziemlich löslich in Benzol, Toluol, heißem Eisessig, leicht löslich in Aceton und Chloroform; in konzentrierter Schwefelsäure löste sie sich mit violetter Farbe, desgleichen in heißer Lauge unter Verseifung, wobei stets das Methyltetraoxyanthrachinon vom hohen Schmelzpunkt 232–234° zurückerhalten wurde. Dieser hochschmelzende Körper wurde auch erhalten beim Verseifen einer Benzoylverbindung, zu deren Darstellung ausschließlich das niederschmelzende Methyltetraoxyanthrachinon vom Schmelzpunkte 185 bis 190° verwendet wurde; doch stimmten die Zahlen der Analysen dieser Benzoylverbindung vom Schmelzpunkte 225–226° nicht für ein Tetra-benzoylderivat, sondern waren hierfür zu niedrig, obwohl das Produkt ganz rein, in kaltem Alkali unlöslich und auf dieselbe Weise in Pyridinlösung hergestellt war; denn

0,2031 g gaben 0,5300 g CO₂ und 0,0687 g H₂O.

0,2271 g gaben 0,5942 g CO₂ und 0,0789 g H₂O.

Gefunden:

C = 71,17 und 71,36%

H = 3,76 und 3,86%

Beim Verseifen lieferte dieses Benzoylderivat vom Schmelzpunkt 225–226° jedoch nicht das Ausgangsmaterial vom Schmelzpunkt 185–190°, sondern das höher schmelzende Methyltetraoxyanthrachinon vom Schmelzpunkte 232–234° und die schon angegebenen darauf stimmenden Resultate der Analyse. In ihren übrigen Eigenschaften zeigten die beiden Benzoylderivate große Ähnlichkeit miteinander, besonders hinsichtlich ihrer Lösungsverhältnisse usw.

Auch bei der Benzoylierung nach Schotten-Baumann wurde ein Benzoylderivat, das in kaltem Alkali vollständig unlöslich und daher vollständig benzoiliert war, vom Schmelzpunkte 225–226° in schlechter Ausbeute erhalten; dasselbe war zwar schwer zu reinigen, was jedoch durch abwechselndes Umkrystallisieren aus Eisessig, Chloroform mit Ligroin und Acetonalkohol mit Wasser gelang.

0,1797 g gaben 0,4700 g CO₂ und 0,0595 g H₂O.

Gefunden:

C = 71,33%

H = 3,68%

Diese Widersprüche konnten nicht aufgeklärt werden, da diese Versuche, wie auch andere zum Zwecke der Aufklärung der Stellung der Hydroxyle übernommenen Versuche abgebrochen werden mußten, jedoch sobald als möglich wieder aufgenommen werden sollen.

(Nachtrag. Bessere und besonders reinere Oxydationsprodukte, namentlich bessere Ausbeute an Methyltetraoxyanthrachinon erhält man bei der Behandlung von Aloin mit Wasserstoffsuperoxyd in essigsaurer Lösung, wie ich gemeinsam mit C. Kelber¹⁾ gezeigt habe.)

2. Der in konzentriertem Alkohol lösliche Teil.

Nach vollständigem Extrahieren der aus Aloin und Caro'scher Säure gewonnenen Oxydationsprodukte mit Chloroform oder Aether wurde der Rückstand mehrmals mit 90–96%igem Alkohol am Rückflußkühler ausgekocht, bis die abfiltrierte, anfangs dunkelrote alkoholische Lösung fast farblos abließ. Die Auszüge wurden hierauf in Wasser gegossen, wodurch sich rote bis rotbraune Flocken abschieden. Dieselben wurden abgesaugt und durch Kochen der alkoholischen Lösung mit

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 50, 760 (1917).

Tierkohle und mehrmaliges Umfällen aus Alkohol mit Wasser gereinigt, weil es nicht möglich war, dieses rotbraune Reaktionsprodukt aus irgend einem Lösungsmittel in krystallinischer Form zu erhalten; denn es war in den meisten Solventien unlöslich und nur mäßig in Alkohol, Eisessig und Phenol löslich, daraus aber nicht krystallisierbar. Die Lösungen in Eisessig und Alkohol fluoreszierten dunkelgelb, die in Alkalien waren rotviolett und die in konzentrierter Schwefelsäure dunkelkarminrot. Zur Analyse wurden die Substanzen verschiedener Darstellung und Reinigung verwendet, da sie ohne Schmelzpunkt waren und somit das wichtigste Kriterium der Reinheit fehlte; sie wurden beim Erhitzen im Kapillarrohre über 240° nur langsam geschwärzt bzw. zersetzt, schmolzen aber auch bei höherer Temperatur nicht.

0,2659 g gaben 0,5650 g CO₂ und 0,0940 g H₂O.

0,2496 g gaben 0,5292 g CO₂ und 0,0852 g H₂O.

Gefunden:

C = 57,95 und 57,82%

H = 3,93 und 3,79%

Diese analytischen Daten stimmen annähernd mit der für Puraloin I angenommenen Formel überein, während sie nach der Löslichkeit der Verbindung in 96%igem Alkohol auf die Formel von Puraloin II stimmen sollten.

Acetylierung.

Je 2 g der gereinigten Substanz und Natriumacetat wurden in 40–50 g Essigsäureanhydrid gelöst und eine Stunde lang am Rückflußkühler in gelindem Sieden gehalten; nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit erst mit verdünnter Essigsäure, dann vorsichtig und allmählich mit Wasser verdünnt, wodurch sich das entstandene Acetylderivat als grauer Niederschlag ausschied. Derselbe wurde mehrere Male aus Eisessig mit Wasser umgefällt, schließlich in viel Tetrachlorkohlenstoff gelöst und durch Ligroin wieder ausgefällt. Auf diese Weise wurden gelblichweiße Flocken erhalten, die bei 115–120° schmolzen. Bessere Lösungs- und Krystallisationsmittel wurden nicht gefunden.

0,1787 g gaben 0,3935 g CO₂ und 0,0622 g H₂O.

0,2170 g gaben 0,4792 g CO₂ und 0,0782 g H₂O.

Gefunden:

C = 60,06 und 60,2%

H = 3,87 und 4,0%

Berechnet für

C₁₂H₅O₆(CH₃CO)₃–H₂O: C = 60,67%; H = 3,37%

C₁₃H₇O₆(CH₃CO)₃–H₂O: C = 60,33%; H = 3,91%

In Ligroin, Wasser und kalter Lauge ist das Acetylderivat unlöslich, erst in der Wärme geht es unter Verseifung mit rotbrauner Farbe in die alkalische Lösung, aus welcher dann durch verdünnte Säuren ein rotes Pulver zurückgewonnen wird, das mit dem Ausgangsmaterial hinsichtlich seines Verhaltens gegen Lösungsmittel und des Fehlens eines Schmelzpunktes übereinstimmt. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Acetylderivat mit schön karminroter Farbe; in Aether, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Alkohol und Essigsäure ist es in der Wärme ziemlich löslich.

Benzoylierung. Tribenzoylderivat.

Die Benzoylierung ging sowohl in starker Natronlauge als auch in Pyridin mit Benzoylchlorid glatt von statten; bei ersterer Methode schied sich ein festweiches, mit dem Glasstabe scheidbares, bei letzterer Methode ein zähflüssiges Produkt ab; beide Benzoylderivate wurden

auf gleiche Weise gereinigt und zur Analyse verwendet. Die Reinigung geschah durch wiederholtes Auswaschen mit verdünnter Sodälösung und Wasser, Aufnehmen in Chloroform, Entwässern mit Chlorcalcium. Kochen am Rückflußkühler mit Tierkohle und mehrmaliges Ausfällen aus Chloroform mit Ligroin. Ein scharfer Schmelzpunkt wurde trotzdem nicht gefunden, sondern die Substanz begann bei 220° zu sintern und schmolz bei 240° unter Zersetzung.

0,2411 g gaben 0,6235 g CO₂ und 0,0826 g H₂O.
0,1455 g gaben 0,3764 g CO₂ und 0,0524 g H₂O.

Gefunden:

C = 70,53 und 70,55%

H = 3,81 und 4,0%

Berechnet für

C₁₂H₅O₈(C₆H₅CO)₃: C = 70,71%; H = 3,57%

C₁₂H₇O₈(C₆H₅CO)₃: C = 70,46%; H = 3,91%

Demnach könnte die Verbindung als ein Tribenzoylprodukt eines Naphtochinonderivats angesehen werden; sie stellt ein graues amorphes Pulver dar, ist in kalter Natronlauge unlöslich, in der Wärme unter Verseifung mit violetter Farbe löslich, desgleichen in konzentrierter Schwefelsäure mit dunkelkarminroter Farbe.

3. Der in verdünntem Alkohol lösliche Teil.

Auf dieselbe Weise wie bei 2. mit konzentriertem Alkohol wurde das Reaktionsprodukt aus Aloin und Caro'scher Säure dann mit verdünntem Alkohol ausgekocht, wobei nur noch verhältnismäßig wenig in Lösung ging; die Ausbeute schwankte zwischen 5–8% des Rohproduktes, so daß nur sehr wenig annähernd reine rotbraune Substanz erhalten wurde; denn zur Reinigung mußte sie mehrmals aus Alkohol mit Wasser, wobei große Verluste eintreten, oder Alkali mit Säure umgefällt werden, außerdem löste sie sich nur noch in Aceton und Wasser, Eisessig, Phenol und Pyridin, war aber auch aus diesen Lösungsmitteln nicht krystallinisch zu erhalten, sondern zeigte ähnliche Eigenschaften, wie der in konzentriertem Alkohol lösliche Teil; im Kapillarrohr erhitzt, schmolz sie nicht, sondern schwärzte sich unter Zersetzung.

0,1720 g gaben 0,3592 g CO₂ und 0,0684 g H₂O.

0,1950 g gaben 0,4089 g CO₂ und 0,0675 g H₂O.

Gefunden:

C = 56,95 und 57,19%

H = 4,42 und 3,85%

Nach diesen analytischen Resultaten und den übrigen Eigenschaften, der Acetyl- und Benzoylverbindung, die nur in kleinen Quantitäten dargestellt wurden, schien der in verdünntem Alkohol lösliche Teil eine chemische Verbindung von ähnlicher Zusammensetzung zu sein, wie der in konzentriertem Alkohol lösliche Teil.

Aus den im theoretischen Teil erwähnten Gründen wurde auf die weitere Untersuchung dieser braunroten Verbindung nebst ihrer Acetyl- und Benzoylderivate verzichtet.

4. Der in den unter 1., 2., 3. genannten Lösungsmitteln unlösliche Rückstand.

5,0 g dieses braunschwarzen, nicht krystallisierbaren Rückstandes wurden in 100 g Alkohol, in dem 20 g Kalihydrat gelöst waren, 6 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt; diese Lösung wurde nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, filtriert und mit verdünnter Salzsäure angesäuert; dadurch schied sich ein dunkel-

braunes Produkt in voluminöser Form aus, das auf einem glatten Filter ohne Anwendung der Saugpumpe gesammelt und mit Alkohol ausgekocht wurde; da hierbei nur Spuren in Lösung gingen, wurde die Behandlung des Körpers mit Alkali nochmals 8 Stunden lang auf dem Wasserbade wiederholt und so viel Kali dazu verwendet, daß in 50%igem Alkohol 40% Kalihydrat gelöst waren. Auf diese Weise wurde wenigstens ein größerer Teil des braunschwarzen Körpers in eine in Alkohol lösliche braune Verbindung übergeführt, die zwar keinen glatten Schmelzpunkt zeigte, durch häufiges Umfällen aus Alkohol mit Wasser und aus Phenol mit Wasser gereinigt wurde. In ihren sonstigen Eigenschaften glich sie zwar den unter 2. und 3. beschriebenen, in Alkohol löslichen Verbindungen, gab aber bei der Analyse Werte, die auf ein hydriertes Methyltetraoxyanthrachinon schließen lassen.

0,1824 g gaben 0,4116 g CO₂ und 0,0722 g H₂O.
0,1361 g gaben 0,3078 g CO₂ und 0,0610 g H₂O.

Gefunden:

C = 61,54 und 61,66
H = 4,40 und 4,98%

Berechnet für

C₁₅H₁₄O₆ = ein Methyltetrahydrotetraoxyanthrachinon:

C = 62,03%
H = 4,80%

Das rotbraune Pulver löste sich nur in Alkalien, konzentrierter Schwefelsäure, Phenol, Pyridin und Eisessig.

B. Das Filtrat von dem Gemenge der Oxydationsprodukte,

welche bei der Einwirkung von Caro'scher Säure auf Aloin entstehen und schon während der Reaktion ausfallen oder sich erst nach dem Verdünnen mit Wasser abscheiden, war je nach seiner Verdünnung durch Wasser von braunroter bis gelbroter Farbe und gab durch Ausschütteln mit Aether (auch Chloroform und Essigester) an denselben geringe Mengen einer roten Substanz ab, welche bei der weiteren Untersuchung als Methyltri- und -tetraoxyanthrachinone durch ihre Eigenschaften (Löslichkeitsverhältnisse, Farbenreaktionen und Schmelzpunkte) erkannt wurden.

Da die Ausbeute an diesen Oxydationsprodukten nur sehr gering war, wurde das Filtrat durch Alkali vorsichtig neutralisiert, auf ein möglichst kleines Volumen eingedampft, schwach alkalisch gemacht, von den ausgeschiedenen anorganischen Salzen durch Absaugen befreit und die so erhaltene konzentrierte alkalische und jetzt rotbraune Flüssigkeit angesäuert. Die dadurch sich ausscheidende Menge der Produkte war jedoch für eine weitere Reinigung und Untersuchung zu gering, weshalb folgendes Verfahren zur Isolierung der in dem Filtrate noch gelösten Oxydationsprodukte eingeschlagen wurde.

Die ganze Menge der Flüssigkeit, welche bei der Einwirkung von Caro'scher Säure auf 30 g Aloin durch Abfiltrieren der ausgeschiedenen Oxydationsprodukte gewonnen worden war, wurde mit Brom versetzt, stark geschüttelt und auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei schieden sich ockerbraune Flocken eines Bromderivates ab; die Ausbeute betrug 3,0 g. Das Bromprodukt war kaum löslich in Aether, Toluol, Benzol, unlöslich in Ligroin, dagegen leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Aceton; trotzdem konnte es nicht in kristallinischer Form erhalten werden, sondern mußte durch wiederholtes Umfällen seiner Lösungen (in Alkohol oder Eisessig) mit angesäuertem Wasser gereinigt werden.

Das so erhaltene ockerbraune Pulver begann beim Erhitzen im Kapillarrohre bei 170° zu sintern und schmolz bei 180° unter Aufschäumen; in Alkalien löst es sich mit brauner, in konzentrierter Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe.

0,1981 g gaben 0,1857 g AgBr.
 0,2046 g gaben 0,1955 g AgBr.
 0,2272 g gaben 0,3124 g CO₂ und 0,0484 g H₂O.
 0,2832 g gaben 0,3885 g CO₂ und 0,0616 g H₂O.

Gefunden:

Br = 39,89 und 40,66%

C = 37,50 und 37,41%

H = 2,37 und 2,42%

II. Aloëtin.

Zur Orientierung über die bisher ausgeführten Oxydationen des Aloëtins möge der Hinweis auf das in der I. Mitteilung¹⁾ Gesagte genügen. Nach der dort angegebenen Zusammensetzung des Aloëtins und nach dem vorstehenden Ergebnisse der Oxydation des Aloëins mit Car o'scher Säure war zu erwarten, daß aus Aloëtin unter denselben Versuchsbedingungen mit dieser Säure die gleichen oder mindestens ähnliche Oxydationsprodukte entstehen würden wie aus Aloëin und zwar sowohl Derivate des Anthrachinons als auch des Naphtochinons. Diese Erwartung wurde auch bestätigt, so daß die Richtigkeit der vermuteten engen Beziehungen hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung des Aloëins und Aloëtins durch die Oxydation mit Car o'scher Säure einen wesentlichen Beweis erhalten hat. Es wurde allerdings nur wenig eines Anthrachinonderivates und zwar eines Methyltetraoxyanthrachinons gewonnen, wie es aus Aloëin mit Car o'scher Säure in weit größerer Menge entsteht. Immerhin steht diese Tatsache im Einklang mit dem von Tschirch und Hoffbauer²⁾ mitgeteilten Befunde, daß in dem Aloëtin noch „Chrysaminsäure liefernde Substanzen“ enthalten sind, daß also der Anthrachinonkern schon in einem Teile des Aloëtins enthalten ist bzw. sich bei der Oxydation mit Salpetersäure bilden kann, wie ich³⁾ früher schon dargelegt habe. Daß die Hauptmenge des Aloëtins aus „nicht Chrysaminsäure liefernden Substanzen“ besteht, geht ebenfalls aus den Ergebnissen der Einwirkung des Car o'schen Reagens auf Aloëtin hervor; denn der größte Teil der Oxydationsprodukte besteht aus Verbindungen, die nach ihren Eigenschaften einen Naphtochinonkern zu enthalten scheinen und sehr den analog aus Aloëin dargestellten und in Alkohol löslichen Verbindungen sowie den Puraloinen gleichen. Eine vollständige Identität konnte zwar durch die Analysen der Verbindungen selbst und ihrer Acylderivate nicht festgestellt werden, wenn auch keine große Verschiedenheit in den analytischen Resultaten gefunden wurde, was auf die große Schwierigkeit der Reindarstellung dieser Verbindungen zurückzuführen sein dürfte. Jedenfalls können sie aber nach den Analysen und sonstigen Eigenschaften keine Anthrachinonderivate mehr sein.

¹⁾ Arch. d. Pharm. 257, S. 224 (1919).

²⁾ Schweizer Wechschr. f. Chem. u. Pharm. 1905, No. 12, 153—158.

³⁾ Arch. d. Pharm. 257, S. 230 (1919).

Im allgemeinen kann man sagen, daß aus dem Aloëtin bei seiner Oxydation mit Caro'scher Säure fast dieselben Oxydationsprodukte isoliert werden wie aus Aloin, wenn auch die Menge der Anthrachinonderivate sehr hinter derjenigen der Naphthochinonderivate zurückbleibt und letztere vielleicht nicht vollständig mit den aus Aloin gewonnenen Verbindungen identisch sind.

Die experimentelle Durchführung gestaltete sich folgendermaßen:

Einwirkung von Caro'scher Säure auf Aloëtin.

Die unter den Seite 234 beschriebenen Bedingungen aus 200 g Kaliumpersulfat bereitetete Caro'sche Säure wurde 5–6 Stunden lang auf eine Lösung von etwas über 30 g Aloëtin (und zwar Rohaloëtin = die vom krystallinischen Aloin befreiten amorphen und in kaltem Wasser gelöst bleibenden Bestandteile der Aloe) in der Weise einwirken lassen, daß die Mischung erst bei niedriger Temperatur und dann allmählich steigend bis 80–90° auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Dabei färbte sich die Lösung bräunlichrot unter Abscheidung rotbrauner Flocken, deren Menge bei dem Erkalten und besonders durch Zugabe eines gleichen Volumens Wasser noch bedeutend vermehrt wurde. Nach dem Absaugen, gründlichen Auswaschen mit Wasser, bis das Waschwasser keine deutliche Reaktion auf Schwefelsäure mehr gab, vorsichtigem und vollständigem Trocknen im Trockenschrank bei 70° schwankte die Menge des ausgeschiedenen Reaktionsproduktes bei den verschiedenen Darstellungen zwischen 7 und 8 g.

Die weitere Untersuchung dieses Rohproduktes und des Filtrates hiervon wurde in derselben Weise bewerkstelligt, wie es mit den aus Aloin und Sulfonopersäure gewonnenen Oxydationsprodukten geschah, indem das bei 105° getrocknete und fein gepulverte Rohprodukt zuerst mit Aether im Soxhlet'schen Extraktionsapparate behandelt, dann mit konzentriertem und verdünntem Alkohol nacheinander ausgekocht wurde, so daß es auch in vier Teile zerlegt wurde, dem sich als fünfter Teil das Filtrat anschloß.

1. Der in Aether lösliche Teil.

Methyltri- und -tetraoxyanthrachinon.

Mit Aether, an dessen Stelle auch Chloroform verwendet werden konnte, wurden etwa 1.5 g (= 5–8% vom angewandten Aloëtin) eines hellroten Pulvers extrahiert, das in ungereinigtem Zustande bei 150–160° schmolz und sich gegen Lösungsmittel ebenso verhielt, wie das analoge, aus Aloin erhaltene Produkt; doch war die Menge des darin enthaltenen Methyltrioxyanthrachinons sehr gering, so daß diese Verbindung nicht in einer zur Analyse hinreichenden Menge erhalten wurde. Daß aber das Methyltrioxyanthrachinon vom Schmelzpunkt 223–224° vorlag, wurde durch dessen Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften festgestellt, welche das durch abwechselndes Umkrystallisieren aus Eisessig und Toluol so gut als möglich gereinigte Produkt zeigten; es hatte schließlich den Schmelzpunkt 221–222°. Aus den Filtraten der Krystallisationen aus unverdünntem Eisessig, worin der größte Teil der Substanz gelöst blieb, wurde die Hauptmenge des in Aether löslichen Oxydationsproduktes zurückgewonnen und durch Umkrystallisieren aus Chloroform, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff mit und ohne Verwendung von Tierkohle und Zusatz von Ligroin gereinigt. Der Schmelzpunkt lag schließlich bei 215° und konnte durch weiteres Umkrystallisieren nicht erhöht werden. Da dieser mit den

aus Aloin analog dargestellten Methyltetraoxyanthrachinonen nicht übereinstimmte, wurde die gereinigte Substanz analysiert.

0,1997 g gaben 0,4569 g CO₂ und 0,0679 g H₂O.
0,1495 g gaben 0,3446 g CO₂ und 0,0432 g H₂O.

Gefunden:	Berechnet für C ₁₅ H ₁₀ O ₆ :
C = 62,40 und 62,86	62,93%
H = 3,77 und 3,95	3,49%

Nach diesen Ergebnissen der Analyse lag ein Methyltetraoxyanthrachinon vor, das, abgesehen von dem Schmelzpunkte, hinsichtlich seiner Löslichkeitsverhältnisse mit den aus Aloin gewonnenen Methyltetraoxyanthrachinonen übereinstimmte; denn es war löslich in Alkohol, Aether und Chloroform mit roter Farbe und dunkelgelber Fluoreszenz, ferner in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Eisessig und Toluol, in Alkalien mit violetter und in konzentrierter Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe; in Ligroin und Wasser war es unlöslich.

2. Der in konzentriertem Alkohol lösliche Teil.

Der durch Aether vollständig erschöpfte Rückstand wurde aus dem (Soxhlet'schen) Apparate in einen Kolben gebracht und so lange mit konzentriertem Alkohol ausgekocht, bis das Filtrat fast farblos war und nichts mehr gelöst wurde. Durch Abdestillieren des größten Teiles des Alkohols und Verdünnen der zurückbleibenden konzentrierten Lösung mit Wasser schieden sich rotbraune Flocken aus, deren Menge nach dem Absaugen, Auswaschen und Trocknen durchschnittlich 4 g = 12–15% vom angewandten Aloetin betrug. Da das rotbraune Oxydationsprodukt aus keinem Lösungsmittel in kristallisierter Form zu erhalten war, wurde es durch Stehenlassen und Kochen der alkoholischen Lösung mit Tierkohle und mehrmaliges Umfällen der alkoholischen Lösung mit Wasser gereinigt; ein scharfer Schmelzpunkt konnte jedoch bei dem gereinigten Produkte nicht festgestellt werden. Zur Analyse wurden Substanzen verschiedener Herstellung und Reinigung verwendet und dabei folgende übereinstimmende Resultate erhalten, die mit Puraloin in Einklang gebracht werden könnten.

0,2269 g gaben 0,4942 g CO₂ und 0,0769 g H₂O.
0,2176 g gaben 0,4725 g CO₂ und 0,0804 g H₂O.
0,1444 g gaben 0,3149 g CO₂ und 0,0487 g H₂O.

Gefunden:
C = 59,40, 59,22 und 59,47%
H = 3,76, 4,10 und 3,75%

Berechnet für

C ₁₃ H ₁₀ O ₆ : C = 59,92% und H = 3,81%
C ₁₃ H ₁₂ O ₆ : C = 59,09% und H = 4,50%

Die Substanz war leicht löslich in Alkali mit rotvioletter, in konzentrierter Schwefelsäure mit dunkelkarmirter Farbe, ferner in warmem Alkohol und Eisessig; unlöslich war sie in Wasser und Ligroin, desgleichen in Benzol, Aether und Toluol; in letzterem löste sich von der ungereinigten Substanz nur sehr wenig mit dunkelgelber Fluoreszenz, was auf Verunreinigung mit dem ätherlöslichen roten Körper schließen läßt, wie auch die gelbe Fluoreszenz, die in der mit Eisessig bereiteten Lösung beobachtet wurde.

Acetylierung.

2,5 g des in Alkohol löslichen und gereinigten Oxydationsproduktes wurden mit 2,5 g Natriumacetat in 50,0 g Essigsäureanhydrid gelöst und diese Lösung eine Stunde lang am Steigrohre in gelindem Sieden erhalten; nach dem Erkalten wurde erst durch Zugabe von verdünnter Essigsäure, dann von Wasser das Anhydrid zersetzt

und das Acetylderivat in grünlichgrauen Flocken abgeschieden welche abgesaugt, ausgewaschen und getrocknet wurden.

Die Reinigung des Acetylderivates geschah durch Aufkochen der alkoholischen Lösung mit Tierkohle, Verdünnen des Filtrates mit Wasser und weiteres abwechselndes Umfällen der Verbindung aus der alkoholischen und essigsäuren Lösung mit Wasser; die so gereinigte Substanz hatte keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern sinterte über 250° unter Zersetzung und Schwarzfärbung.

0,2425 g gaben 0,5298 g CO₂ und 0,0905 g H₂O.

0,2541 g gaben 0,5583 g CO₂ und 0,0975 g H₂O.

Gefunden:

C = 59,58 und 59,92%

H = 4,41 und 3,82%

Berechnet für C₁₃H₈O₆(CH₃CO)₂:

C = 58,96%

H = 4,04%

Nach dem höheren Kohlenstoffgehalt scheint bei dem Acetylierungsprozeß gleichzeitig eine Wasserabspaltung vor sich zu gehen, wie es bei den analog aus Aloin dargestellten Verbindungen auch der Fall war. Denn die Benzoylverbindung stimmt auf ein Dibenzoylderivat ohne Abspaltung von Wasser. Die Acetylverbindung war in Wasser und kaltem Alkali unlöslich, in letzterem löste sie sich beim Erwärmen unter Verseifung mit rotvioletter Farbe; in konzentrierter Schwefelsäure löste sie sich mit karminroter Farbe. In Aether, Ligroin, Tetrachlorkohlenstoff ist die Verbindung ganz unlöslich, wenig löslich in Benzol und Toluol, leicht löslich in Eisessig, Chloroform und Alkohol.

Benzoylierung.

2 g des in konzentriertem Alkohol löslichen Oxydationsproduktes wurden in 60 g Pyridin gelöst und mit Benzoylchlorid im Ueberschuß versetzt, die Mischung gut geschüttelt und schließlich auf dem Wasserbade ½ Stunde lang erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung in Wasser gegossen, wobei sich das Benzoylderivat in Form einer zähen, schmierigen Masse abschied. Es wurde zuerst einige Male mit verdünnter Sodalösung und hierauf mit Wasser gewaschen, gut getrocknet, hierauf in Chloroform gelöst, mit Tierkohle erhitzt und mit Chlorcalcium getrocknet. Durch Fällen der von der Tierkohle und dem Chlorcalcium abfiltrierten Chloroformlösung mit Ligroin wurde ein rötlichgelb gefärbtes Pulver erhalten, das noch mehrere Male zur weiteren Reinigung in Chloroform gelöst und mit Ligroin wieder gefällt wurde.

Das so gereinigte Benzoylderivat zeigte beim Erhitzen im Kapillarrohre keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern fing bei 225° an zu schmelzen und verkohlte schließlich bei höherer Temperatur. Es war unlöslich in Alkali, Wasser, Ligroin, Alkohol und Aether, kaum löslich in Benzol und Toluol, mäßig löslich in Eisessig, leicht löslich in Chloroform. In konzentrierter Schwefelsäure löste es sich mit bräunlich-roter Farbe.

0,2039 g gaben 0,5120 g CO₂ und 0,0712 g H₂O.

0,1215 g gaben 0,3052 g CO₂ und 0,0458 g H₂O.

Gefunden:

C = 68,48 und 68,50%

H = 3,88 und 4,09%

Berechnet für C₁₃H₈O₆(C₆H₅CO)₂:

C = 68,93%

H = 3,83%

3. Der in verdünntem Alkohol lösliche Teil.

Nach dem Extrahieren des aus Aloëtin und Car o'scher Säure erhaltenen Oxydationsproduktes mit Aether und konzentriertem Alkohol wurde der verbleibende Rückstand noch mit verdünntem Alkohol ausgekocht, wodurch nur noch 1,3 g Rohprodukt = etwa 4% vom angewandten Aloëtin nach dem Verdünnen der alkoholischen Filtrate mit Wasser erhalten wurden. Diese Substanz war jedoch stark mit anorganischen Salzen verunreinigt und ging durch den Reinigungsprozeß, wobei sie abwechselnd aus der Lösung in Eisessig oder verdünntem Alkohol durch Wasser umgefällt wurde, auf eine sehr kleine Menge eines dunkelbraunen Pulvers zusammen. Sie hatte keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern schwärzte sich nur bei hoher Temperatur im Kapillarrohre und zeigte in ihren Lösungsverhältnissen ungefähr die Eigenschaften des aus Aloin und Sulfomonopersäure auf analoge Weise gewonnenen Produktes, stimmte aber mit diesem hinsichtlich der bei der Analyse erhaltenen Werte nicht überein, dagegen mehr mit dem aus Aloin und Persulfat gewonnenen Puraloin I.

0,1786 g gaben 0,3837 g CO₂ und 0,0574 g H₂O.

0,1859 g gaben 0,4039 g CO₂ und 0,0582 g H₂O.

Gefunden:

C = 58,59 und 59,25%

H = 3,57 und 3,47%

4. Der in den unter 1., 2., 3. genannten Lösungsmitteln unlösliche Rückstand.

Der Gehalt dieses Rückstandes an organischer Substanz war sehr gering; denn die Hauptbestandteile desselben waren anorganische Salze, so daß nur etwa 1 g eines dunkelbraunen bis braunschwarzen Pulvers (etwa 3% vom angewandten Aloëtin) übrig blieb. Diese Substanz konnte weder durch Umfällen aus Alkali mit Säuren gereinigt, noch durch alkoholische Kalilauge in ein in reinem Zustande zu gewinnendes Produkt übergeführt werden, wie es bei dem auf analoge Weise aus Aloin erhaltenen Rückstande möglich war.

5. Das Filtrat von dem Gemenge der Oxydationsprodukte.

Die von den unter 1. bis 4. beschriebenen Oxydationsprodukten abfiltrierte Flüssigkeit wurde ebenso untersucht wie das unter B. S. 243 geschilderte Filtrat der Einwirkung von Sulfomonopersäure auf Aloin; hierbei wurden durch Ausäthern noch weniger Reaktionsprodukte erhalten, so daß dieselben nur nach ihren allgemeinen Eigenschaften für Methyltri- und -tetraoxyanthrachinone gehalten werden können. Eine genaue Feststellung durch Trennung, Schmelzpunkt und Analyse war bei der geringen Ausbeute angesichts der großen Schwierigkeiten, die sich bei der Trennung und Reinigung dieser Verbindungen früher schon ergeben haben, aussichtslos.

Dagegen konnte aus dem Filtrate, nachdem es möglichst vollständig durch Ausäthern von den Anthrachinonderivaten befreit war, unter Erwärmen auf dem Wasserbade durch allmähliche Zugabe von Brom unter starkem Schüttelein ein Bromprodukt zur Abscheidung gebracht werden, dessen Menge nach dem Entfernen der anhaftenden anorganischen Salze etwa 4 g betrug = 12–15% vom angewandten Aloëtin. Es konnte nicht in krystallinischer Form erhalten werden und mußte zur möglichsten Reinigung in Alkohol gelöst und durch Wasser oder Aether-Ligroin wieder abgeschieden werden. Das so mehrmals umgefällte Pulver war von ockergelber Farbe, hatte keinen

scharfen Schmelzpunkt, sondern färbte sich beim Erhitzen im Kapillarröhrchen bei 180° dunkel und war bei 290° noch nicht geschmolzen; in übrigen zeigte es ähnliche Eigenschaften, wie das aus Aloin analog gewonnene Bromprodukt, stimmte jedoch hinsichtlich seiner prozentualen Zusammensetzung mit diesem nicht überein; denn bei der Analyse wurde der Gehalt an Brom um 11%, der an Kohlenstoff um 1% niedriger gefunden.

0,1967 g gaben 0,1331 g AgBr.
0,2593 g gaben 0,3480 g CO₂ und 0,0766 g H₂O.

Gefunden:

Br = 28,80%
C = 36,60%
H = 3,28%

III. Harz bzw. Rohharz.

Da nach der in der ersten Mitteilung¹⁾ angegebenen Uebersicht und den dort angegebenen Ergebnissen der Einwirkung von Alkalipersulfat auf Rohharz in diesem außer dem reinen eigentlichen Harze, welches von Tschirch und dessen Schülern aus Parakumarsäureester des Aloeresinotannols beschrieben ist, größtenteils dem Aloin und Aloëtin ähnliche Verbindungen enthalten sind, wurde das in heißem Wasser lösliche Rohharz vorsichtig mit verdünnter Caro'scher Säure behandelt. Wenn sich dabei auch sofort einige harzartige Produkte abschieden, so verlief doch bei dem weitaus größten Teile des Rohharzes die Reaktion nach dem Abgießen von den verharzten Ausscheidungen in ähnlicher Weise wie bei dem Aloëtin und dementsprechend weniger schön wie bei dem Aloin.

Die Reaktionsprodukte, die auf die gleiche Weise in 5 Teile geteilt und untersucht wurden wie bei Aloin und Aloëtin, zeigten hinsichtlich der nur in geringer Menge isolierten Anthrachinonderivate Uebereinstimmung mit den aus Aloin und Aloëtin auf analoge Weise hergestellten Verbindungen, während von den in besserer Ausbeute gewonnenen Naphtochinonderivaten eine Uebereinstimmung nur mit dem analog aus Aloëtin dargestellten und in konzentriertem Alkohol löslichen Körper festgestellt werden konnte.

Demnach bestehen die dem Reinharze, das entweder bei der Reaktion vollständig oxydiert wurde oder wahrscheinlicher zu Beginn der Reaktion sofort harzartig ausfiel und daher vorläufig nicht weiter untersucht wurde, beigemengten harzartigen und in kaltem Wasser unlöslichen Anteile der Aloe wohl zum größten Teile aus verharztem Aloëtin neben sehr wenig verharztem Aloin, wie es dem Gehalte der Aloe an letzterem entspricht; denn beide Körper verharzen wahrscheinlich bei der künstlichen Gewinnung der Aloe mehr oder weniger, d. h. je nach der Ausföhrung des Eindickungsprozesses des Aloesaftes.

Diese Annahme findet also durch die Feststellung von annähernd den gleichen Oxydationsprodukten, wie sie bei der Ein-

¹⁾ Arch. d. Pharm. 257, 227 (1919).

wirkung von Sulfomonopersäure auf Aloin, Aloëtin und das Rohharz gewonnen wurden, eine weitere Bestätigung. Die Bildung des Reinharzes ist zwar dadurch noch nicht aufgeklärt, doch scheint dasselbe wegen seiner geringen Menge und seines ganz von den übrigen Bestandteilen verschiedenen Verhaltens eine Verunreinigung des Aloesaftes zu sein. Jedenfalls ist aber weitaus der größte Teil des Rohharzes aus den Hauptbestandteilen der Aloe, dem Aloin und Aloëtin, entstanden und diesem noch ziemlich ähnlich, was sowohl diese Untersuchung der mit Caro'scher Säure entstandenen Oxydationsprodukte als auch diejenige der mit Alkalipersulfat gebildeten Puraloine ergeben hat.

Von den experimentellen Prüfungen seien die folgenden angeführt.

Einwirkung von Caro'scher Säure auf Rohharz.

Die auf die gleiche Weise wie bei Aloin und Aloëtin aus 200 g Kaliumpersulfat bereitete Caro'sche Säure wurde in kleinen Portionen in die noch ziemlich warme, aber schon etwas trübe Lösung von etwa 30 g Rohharz in etwa 600 ccm heißem Wasser eingetragen. Dabei schieden sich sofort einige harzartige gelbrote Bestandteile aus, von denen die in Lösung gebliebenen Anteile abgossen wurden, sobald die ganze Menge des Caro'schen Reagenses eingetragen war. Die so von rasch verharzenden Teilen, wahrscheinlich dem eigentlichen Harze, dem Reinharze, befreite Mischung wurde sofort auf dem Wasserbade erwärmt, wodurch sie bald eine klare und nicht mehr getrübt rotgelbe bis rote Lösung, aus welcher nach weiterem Erwärmen und Umschütteln sich Reaktionsprodukte in roten Flocken auszuschcheiden begannen, darstellte. Die Erwärmung des Reaktionsgemisches auf dem Wasserbade wurde 4–5 Stunden lang fortgesetzt und stieg dabei bis auf 80–90°. Nach dem Erkalten wurde mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, wodurch die Menge der abgeschiedenen roten und braunroten Reaktionsprodukte bedeutend vermehrt wurde, und dann diese abgesaugt, gut ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Die Ausbeute betrug bei mehreren Darstellungen nur 2–4 g neben den im Filtrate noch in geringen Mengen gelöst gebliebenen Reaktionsprodukten und wurde in derselben Weise wie bei Aloin und Aloëtin weiter untersucht.

1. Der in Aether lösliche Teil.

Methyltri- und -tetraoxyanthrachinon.

10 g des aus drei Darstellungen = aus etwa 100 g Rohharz gewonnenen braunroten Pulvers wurden nach vollständigem Trocknen bei 105° im Soxhlet'schen Extraktionsapparate mit Aether ausgesaugt, wodurch etwa 1 g (= 1% vom angewandten Rohharz) einer hellroten Substanz erhalten wurde; dieselbe konnte nach dem schon bei Aloin und Aloëtin gewonnenen Aetherextrakte als ein Gemisch von Methyltetraoxyanthrachinon mit sehr wenig Methyltrioxyanthrachinon durch Vergleich der Farbenreaktionen der Lösungsmittel identifiziert werden, wenn auch ihre Menge zur vollständigen Trennung wegen der schon erwähnten Schwierigkeiten und Verluste nicht ausreichte; doch konnte das Methyltetraoxyanthrachinon soweit gereinigt werden, daß der Schmelzpunkt desselben bis über 200° gebracht wurde, wodurch wenigstens festgestellt war, daß das aus Aloin isolierte Methyltetraoxyanthrachinon vom Schmelzpunkt 185–190° nicht vorlag, sondern wahrscheinlich die isomere Verbindung vom Schmelzpunkt 215° (aus Aloëtin) bzw. 232–234° (aus Alcin).

2: Der in konzentriertem Alkohol lösliche Teil.

Nach dem vollständigen Erschöpfen mit Aether wurde der ungelöst gebliebene Anteil der Reaktionsprodukte aus dem Soxhlet'schen Apparate in einen Kolben gebracht und wiederholt mit neuen Mengen konzentrierten Alkohols ausgekocht, bis die Filtrate fast farblos abliefen. Letztere wurden auf ein kleines Volumen durch Verdunsten des Alkohols auf dem Wasserbade eingengt und mit viel Wasser verdünnt. Nach dem Erkalten wurde die ausgeschiedene rotbraune Substanz auf dem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und getrocknet; ihre Menge betrug etwa 6 g = 6% vom angewandten Rohharze. Der Körper verhielt sich gegen Lösungsmittel ähnlich wie der aus Aloëtin auf analoge Weise gewonnene und zeigte auch mit diesem nach gleichartiger Reinigung bei der Analyse ziemlich übereinstimmende Resultate; denn

0.1310 g gaben 0.2845 g CO₂ und 0.0456 g H₂O.

0.1974 g gaben 0,4316 g CO₂ und 0,0715 g H₂O.

Gefunden:

C = 59,23 und 59,62%

H = 3,86 und 4,03%

Berechnet für

C₁₃H₁₀O₆; C = 59,92% und H = 3,81%

C₁₃H₁₂O₆; C = 59,09% und H = 4,50%

Benzoylierung.

Die nach der bei Aloëtin angegebenen Art und Weise hergestellte Benzoylverbindung stimmt in ihren Eigenschaften mit der analog aus Aloëtin gewonnenen Verbindung überein und gab auch bei der Analyse noch brauchbare Zahlen; denn

0.1671 g gaben 0,4179 g CO₂ und 0,0605 g H₂O.

Gefunden:

C = 68,20%

H = 4,02%

3. der in verdünntem Alkohol lösliche Teil sowie

4. der in den unter 1., 2. und 3. genannten Lösungsmitteln unlösliche Rückstand und

5. das Filtrat von dem Gemenge der Oxydationsprodukte wurden wegen der geringen Ausbeute und der Schwierigkeit ihrer Reinigung, besonders der dabei entstehenden großen Verluste nicht weiter untersucht, was auch nach den bei Aloin und Aloëtin gemachten Erfahrungen nicht mehr nötig schien; denn in den allgemeinen Eigenschaften stimmten ja die isolierten Körper mit den dort gewonnenen Verbindungen überein.

IV. Emodin.

Sehr wichtige Fragen der Aloechemie sollten durch die Oxydation des in jeder Aloeart in geringer Menge vorhandenen und pharmakologisch sehr wichtigen Emodins mit Caro'scher Säure beantwortet werden können, weshalb ich mir diese Prüfung bis auf weiteres noch vorbehalten will, ohne in das Arbeitsgebiet von Oesterle¹⁾ einzugreifen.

Durch die vorstehenden Untersuchungen konnte nicht einwandfrei entschieden werden, ob die drei Hauptbestandteile der Aloe (Aloin, Aloëtin und Rohharz) ursprünglich Anthrachinon- oder Naphtochinonderivate gewesen sind (es können bei der Gewinnung

¹⁾ Schweizer. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 1900, No. 49.

der Aloe sowohl Kondensations- als auch Spaltungs- oder Oxydationsprozesse stattfinden) und ob die bisher am meisten geglaubte Annahme richtig ist, daß dem Aloin ein Methyltrioxyanthrachinon oder Oxymethylidioxyanthrachinon, also ein Emodin, zugrunde liegt. Wenn auch das am leichtesten zersetzliche und dabei verharzende Aloin nach den analytischen Ergebnissen, der Bildung von Chrysaminsäure mit Salpetersäure nach Tschirch und von Methyltri- und -tetraoxyanthrachinonen mit Sulfomonopersäure nach obigen Untersuchungen, ein hydriertes Anthrachinonderivat zu sein scheint, so wäre es ja doch möglich, daß der Anthrachinonkern in dem Aloin nur vorgebildet ist und erst unter der Einwirkung von starken Säuren und Basen in größerer und kleinerer Menge entsteht; denn Anthrachinonderivate werden außer den durch Oxydationsprozesse erhaltenen Abbauprodukten des Aloins immer nur in geringeren Mengen aus der Aloe isoliert als Naphtochinonderivate; außerdem scheint das Aloëtin in reinem Zustande fast ausschließlich ein Naphtochinonderivat zu sein, da Anthrachinonderivate nur aus dem unreinen Aloëtin = den amorphen wasserlöslichen Bestandteilen der Aloe in stark sauren oder alkalischen Lösungen entstehen und dabei auch nur in geringer Ausbeute. Es wäre daher nur noch möglich, daß die Anthrachinonderivate durch die bisher genannten Oxydationsmittel zum Teil bis zu Naphtochinonderivaten und vielleicht noch weiter oxydiert werden und sich so die Bildung von Naphtochinonderivaten bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln, wie Kaliumpersulfat und Caro'scher Säure erklären läßt.

Um dies aufzuklären und zugleich festzustellen, daß die aus Aloin und zum geringen Teil auch aus Aloëtin und Rohharz durch Sulfomonopersäure isolierten Methyltetraoxyanthrachinone direkte Oxydationsprodukte des Emodins sind, wurde dasselbe mit Caro'scher Säure oxydiert; dabei sollte gleichzeitig ermittelt werden, ob bei diesem Prozesse nur ein Methyltetraoxyanthrachinon oder mehrere Isomere davon entstehen und wie der Oxydationsvorgang weiter verläuft. Alle diese Fragen konnten leider durch meine bisherigen Versuche nicht befriedigend beantwortet werden, da ich dieselben nicht mehr fortsetzen konnte und zwar sowohl aus dienstlichen Gründen als auch wegen des Fehlens so großer Mengen von Emodin, das zu diesem Zwecke hätte verarbeitet werden müssen; denn mehrere Versuche mit 5 und 10 g Emodin, das wegen seiner Schwerlöslichkeit in Wasser in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und mit sehr konzentriertem Caro'schen Reagense vorsichtig oxydiert werden mußte, gaben nicht nur verhältnismäßig schlechte Ausbeuten an Oxydationsprodukten, sondern diese auch in so verschiedenartiger Zusammensetzung, daß zur Durchführung der Trennung und Reinigung der Oxydationsprodukte sehr große Mengen von Emodin hätten verarbeitet werden müssen, was sehr lange Zeit in Anspruch genommen hätte. Die nächstliegende Erwartung, daß wenigstens eines der aus Aloin erhaltenen Methyltetraoxyanthrachinone in hinreichender Menge isoliert würde, konnte durch die Untersuchung der erhaltenen Oxydationsprodukte nur nach den Löslichkeitsverhältnissen und Farbenreaktionen der Oxy-

dationsprodukte vermutet werden, da zur vollständigen Reinigung das Material nicht ausreichte; die Entstehung von Naphtochinonderivaten konnte aus demselben Grunde nicht festgestellt werden.

Somit lieferten die von mir bis jetzt mit Emodin angestellten Versuche nur das Resultat, daß das Emodin nicht glatt in ein Methyltetraoxyanthrachinon durch Sulfomonopersäure überführbar ist, sondern in mehrfacher Hinsicht mit diesem Oxydationsmittel in Reaktion tritt. Wenn dies nicht durch die Schwerlöslichkeit des Emodins und die dadurch notwendige Verwendung des Caro'schen Reagens in sehr konzentrierter Form bedingt ist, so kann es auch von dem Umstande abhängen, daß in dem Emodin die Hydroxylgruppen in beiden Benzolkernen des Anthrachinons vorhanden sind und daher auch in beiden Kernen der Oxydationsprozeß vor sich zu gehen scheint.

Auf das Aloin übertragen könnte man so auch diese Erklärung für die Entstehung isomerer Methyltetraoxyanthrachinone annehmen; es wäre daher interessant zu untersuchen, wie sich Aloin unter denselben Oxydationsbedingungen, wie sie bei Emodin wegen dessen Schwerlöslichkeit in Wasser angewandt werden mußten, gegen konzentriertes Caro'sches Reagens verhält; denn nur auf diese Weise müßte nach den Ergebnissen meiner leider unterbrochenen Versuche festgestellt werden können, daß dem Aloin das Emodin zugrunde liegt und dieses demnach als das normale und wichtigste Spaltungsprodukt des Aloins anzusehen ist. Wenn dieses auch durch die Identität des in der Aloe in geringer Menge vorhandenen und des aus Aloin darstellbaren Emodins angenommen werden könnte, so bedarf die Annahme doch noch der Bestätigung durch zahlreiche Experimentaluntersuchungen in der oben angegebenen Richtung; bis dahin muß die Frage, ob die Aloebestandteile (das Aloin, das Aloëtin und Rohharz) ursprünglich schon Anthrachinonderivate sind oder nicht, als unentschieden gelten.

Ueber die experimentelle Ausführung der Versuche soll später berichtet werden, sobald dieselben bessere Resultate geliefert haben.

Die pharmakologische Prüfung der Oxydationsprodukte der Aloebestandteile mit Caro'scher Säure wird auch, wie diejenige der in der ersten Mitteilung behandelten Puraloïne, an anderer Stelle ausführlich beschrieben werden. Es sei daher auch hier nur das Resultat derselben kurz angegeben.

Methyltrioxyanthrachinon, das als Emodin schon vielfach Gegenstand der pharmakologischen Prüfung war und sicher viel mehr Verwendung finden würde, wenn seine Herstellungskosten nicht zu hoch wären, ist von mir noch in zahlreichen Fällen bei Menschen und Tieren, bei letzteren auch durch subkutane Applikation geprüft worden mit dem Erfolge, daß es in Dosen von 0,2 bis 0,4 g in dreistündigen Intervallen verabreicht als ein zuverlässiges Abführmittel ohne Nebenwirkungen, wie Leibschmerzen, Reizung von Darm und Nieren usw. angesehen werden kann; kleinere Dosen zeigen merkwürdigerweise manchmal solche

Nebenerscheinungen und sind mitunter sogar ganz unwirksam; daher ist die Einhaltung der angegebenen Dosen sehr wichtig.

Methyltetraoxyanthrachinon = Oxyemodin ist bisher nur von mir aus der Aloe dargestellt und geprüft worden; es wirkt merkwürdigerweise etwas schwächer als das Emodin, so daß oft Dosen bis zu 0,5 g zur Erzielung der Abführwirkung angewandt werden mußten; es kann auch wie das Emodin subkutan appliziert werden.

Die übrigen Oxydationsprodukte wurden nicht pharmakologisch geprüft, da sie teils in zu geringer Ausbeute erhalten werden, teils mit den Puraloinen identisch sind, über deren pharmakologische Untersuchung in der ersten Mitteilung Seite 228 schon berichtet ist.

**Arbeiten aus den chemischen Laboratorien
der Technischen Hochschule und dem pharmakologischen
Institut der früheren Tierärztlichen Hochschule in Stuttgart
aus der Zeit 1900—1906.**

Beiträge zur Kenntnis der Chemie und Pharmakologie der Aloe.

Von Eugen Seel.

(3. Mitteilung.)

Ueber Oxydationsprodukte der Aloebestandteile mit Natriumsuperoxydhydrat.

(Eingegangen am 13. März 1919.)

Die zur Orientierung notwendige Zusammenstellung der Ergebnisse bisheriger Oxydationsversuche der Aloe mit den verschiedenartigsten Oxydationsmitteln ist in meiner ersten Mitteilung¹⁾ niedergelegt, so daß auf diese und meine zweite Mitteilung²⁾ wohl verwiesen werden darf.

Zur Verwendung von Natriumsuperoxydhydrat von der Formel $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ wurde ich schon im Jahre 1900 durch den Vorschlag meines Kollegen Dr. Hermann Bauer veranlaßt, der mir damals die von ihm dargestellten und erst später publizierten³⁾ Präparate und zwar Perkarbonate, Perborate und Natriumsuperoxydhydrat zur Anwendung empfahl; das erstere habe ich bereits in meiner vorläufigen Mitteilung⁴⁾ über „die Oxydation des Aloins mit Kaliumpersulfat und mit Caro'scher Säure erwähnt. Obwohl ich mir damals diese Mittel nicht ausdrücklich zum Studium ihrer Einwirkung auf Aloin vorbehielt,

¹⁾ Arch. d. Pharm. **257**, S. 214.

²⁾ Arch. d. Pharm. **257**, S. 229.

³⁾ Verhandlungen der Naturforscherversammlung 1906.

⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3212 (1900).