

Vakuumexsiccator stehen gelassen. Nach 5 Tagen erhält man ein schwerbewegliches Öl, das nach weiteren 48 Stunden zu einer festen weißen Masse erstarrt ist. Die Substanz ist amorph und stark hygroscopisch. Sie löst sich in Wasser und wässrigem Alkohol unzersetzt auf. In Äther-Alkohol löst sie sich leicht mit gelber Farbe auf. In Äther allein schmilzt die Verbindung beim Erwärmen zu einem gelben Öl, ohne jedoch in Lösung zu gehen. Beim Erwärmen über einer Flamme schmilzt die Substanz, worauf sofort unter lebhaftem Aufschäumen und starkem Triäthylamin-Geruch Zersetzung eintritt. Der stark geblühte Rückstand ist schneeweisse Kieselsäure.<sup>1)</sup>

0.5518 g Sbst. ergaben nach der Verbrennung 0,0988 g SiO<sub>2</sub>, = 17.91 %. Ber. für [N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 17.94 %.

Demnach liegt also das Tetraäthylammonium-metasilicat vor. Militärische Verhältnisse zwangen mich, diese Untersuchungen vorerst abzubrechen. Diese Mitteilung ist daher als eine vorläufige aufzufassen.

Freiburg i. B. Gr. Lichterfelde, August 1916.

#### 248. E. Seel und C. Kelber: Das Molekulargewicht des Aloins und seiner Oxydationsprodukte.

(Eingegangen am 27. September 1916.)

Die sichere Feststellung der Formel und des Molekulargewichts des Aloins<sup>1)</sup>, des krystallinischen Anteils der Aloe, ist schon häufig Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Entgegen der allgemein herrschenden Ansicht, daß dem Aloin, insbesondere dem der Barbados-Aloe, die Formel C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub> und damit das Molekulargewicht 320 zukomme, hat Leger bei der Bestimmung des Molekulargewichts eines Derivates, des Pentaacetylchlorids, das Molekül des Aloins wesentlich größer, nämlich über 400 liegend, gefunden. Dieses Resultat steht im Einklang mit den anderen Versuchen Legers<sup>2)</sup>, dem es gelang, das Aloin durch Einwirkung von Salzsäure-haltigem Alkohol in einen Zucker und ein Anthrachinon-Derivat zu spalten; das Molekül des Aloins mußte demnach bedeutend größer als 320 sein.

Demgegenüber erhielt Aschan<sup>3)</sup> bei der direkten Molekulargewichtsbestimmung des Aloins in siedendem Aceton Werte, die für

<sup>1)</sup> G. Pedersen, Inauguraldissertat., Bern 1898. C. r. 125, 185. Ar. 214, 496 und 501; 228, 120.

<sup>2)</sup> C. r. 150, 983. C. 1910, I 2019. C. r. 150, 1695—1697. C. 1910, II 555. Ferner Leger, Bullet. des Sciences Pharmacologiques, 1904, Sur le dédoublement des aloines, p. 65; Leger, Journ. de Pharm. et de Chimie 1904, Sur le sucre des aloines, p. 145.

<sup>3)</sup> Ar. 241, 346 [1903].

das kleinere Molekül  $C_{16}H_{18}O_7$  sprachen. Aschan arbeitete mit sehr geringen Substanzmengen und beobachtete daher auch minimale Erhöhungen (kaum mehr als  $1/100^0$ ) bei der ebullioskopischen Bestimmung, was die erhaltenen Werte etwas unsicher macht.

Schon früher<sup>1)</sup> mit der Oxydation des Aloins durch die Carosche Säure und neuerdings wieder, unter anderem auch mit Hydroperoxyd in Essigsäurelösung beschäftigt, hatten wir großes Interesse daran, die Molekulargröße des Aloins nochmals eingehend zu ermitteln, zumal die Molekulargewichte der von uns hergestellten Oxydationsprodukte, insbesondere deren Acetylivate, sich einwandfrei bestimmen ließen. Unsere Resultate machen die Ansicht von Leger, daß dem Aloin die Formel  $C_{21}H_{20}O_9$  (resp.  $C_{20}H_{18}O_9$ )<sup>2)</sup> und damit das größere Molekül 416 (resp. 402) zukommen dürfte, wahrscheinlich.

Wir haben sowohl kryoskopisch wie ebullioskopisch in den verschiedensten Lösungsmitteln die Molekulargewichtsbestimmungen des Aloins ausgeführt. Während die kryoskopische Bestimmung in Phenol nur die halbe Molekulargröße (Mittel aus 3 Bestimmungen  $M = 197$ ) ergab, hat die ebullioskopische Bestimmung in Aceton, entgegen den von Aschan erhaltenen Werten, die Annahme von Leger bestätigt, daß das Aloin ein größeres Molekül als 400 besitzt. Wir haben hier als Mittel aus 20 Versuchen die Molekulgröße 408 gefunden. Auch die von uns ausgeführten Bestimmungen in Äthylalkohol haben die gleichen Resultate gezeigt; die hier erhaltenen Zahlen lassen das Molekül etwas größer erscheinen: der Durchschnittswert aus 9 Versuchen war  $M = 440$ .

Essigäther und Eisessig, welche beide ein sehr gutes Lösungsvermögen für das Aloin zeigen, haben wir ebenfalls herangezogen, jedoch wurden hiermit überhaupt keine Veränderungen des Siedepunktes bei Zugabe des Aloins beobachtet. Methylalkohol gab keine Resultate, da beim Sieden in diesem Lösungsmittel die Substanz zerstört wird, die erhaltenen Zahlen liegen weit auseinander.

Bei der Oxydation des Aloins mit Caroscher Säure hatte der eine<sup>3)</sup> von uns als Hauptprodukt ein Methyl-tetraoxy-anthrachinon ( $C_{15}H_{10}O_6$ ) festgestellt; das gleiche Anthrachinon-Derivat erhielten wir, wie später gezeigt werden soll, durch die Einwirkung von Hydroperoxyd auf Aloin in Essigsäurelösung. Wir haben dieses Derivat in seine Acetylverbindung übergeführt und sowohl von dieser wie von der Tetraoxyverbindung selbst das Molekulargewicht bestimmt. Die acetylierte Substanz löst sich ziemlich leicht, so daß sich das Molekulargewicht in Benzol kryoskopisch gut ermitteln ließ

<sup>1)</sup> B. 33, 3212 [1900].      <sup>2)</sup> Cr. r. 150, 1695—1697 [C. 1910, II 555].

<sup>3)</sup> B. 33, 3212 [1900].

Der mittlere Wert aus 3 Bestimmungen war  $M = 456$ , berechnet für  $C_{15}H_6O_6(CH_3.CO)_4$ ,  $M = 454$ .

Größere Schwierigkeiten bereitete die Bestimmung des Anthrachinon-Derivates selbst, da dessen Löslichkeit sehr gering war. Als Lösungsmittel für kryoskopische Versuche kam ausschließlich Phenol in Betracht; dieses ergab aber nur ungefähr die halbe Molekülgröße (im Mittel von 2 Bestimmungen  $M = 154$ , für  $C_{15}H_{10}O_6$  ist  $M = 286$ ).

Zur ebullioskopischen Bestimmung hatten wir zuerst Eisessig herangezogen, der aber bei längerem Kochen die Substanz scheinbar veränderte und Werte ergab, die auf eine teilweise Acetylierung schließen ließen. Als geeignetes Lösungsmittel hat sich schließlich Äthylenbromid erwiesen, mit dem wir mehrere Versuche nach der Siedemethode ausgeführt haben, die sehr gute Mittelwerte ergaben. Mit Äthylenbromid als Lösungsmittel erhielten wir als Mittel aus 6 Bestimmungen  $M = 290$ , ber. 286.

Auf Grund vorstehender Resultate sind wir zur Überzeugung gelangt, daß dem Barbaloin die Formel  $C_{16}H_{18}O_7$  nicht zukommt, sondern die größere,  $C_{21}H_{20}O_9$  (resp.  $C_{20}H_{18}O_9$ ), von Leger vorgeschlagene und durch seine und unsere Versuche sichergestellte. Ob dem Aloin die Formel  $C_{21}H_{20}O_9$  oder die in neuerer Zeit von Leger vorgeschlagene  $C_{20}H_{18}O_9$  gebührt, können wir vorläufig noch nicht entscheiden, die analytischen Resultate sprechen weder sicher für die eine noch für die andere Formel.

#### Experimenteller Teil.

Die kryoskopischen Bestimmungen haben wir im Apparat mit elektromagnetischem Rührer<sup>1)</sup>, die ebullioskopischen in dem neuen, von Beckmann beschriebenen Apparat mit elektrischer Heizspirale<sup>2)</sup> ausgeführt; als Füllmaterial diente eine ca. 20 mm hohe Schicht von Granaten, zur Heizung wurde Gleichstrom verwendet.

Wir haben zahlreiche Versuche ausgeführt, um Zufallswerte auszuschließen, und durch Zugabe von reinem Benzoin resp. Benzil die Güte der Lösungsmittel kontrolliert.

Das zu den Versuchen herangezogene Aloin war aus Merck-schem Aloin durch Umlösen aus Essigäther und darauffolgend aus Methylalkohol gereinigt. Das zuerst im Exsiccator, dann bei 95–100° im Trockenschränke getrocknete Präparat zeigte den Schmp. 147.9°.

Das Methyl-tetraoxy-anthrachinon war durch mehrmaliges Umkristallisieren aus siedendem Xylol gereinigt und schmolz bei 194–195°. Das Acetyl-derivat, aus Essigäther umgelöst, hatte den Schmp. 201°.

<sup>1)</sup> Ph. Ch. 21, 239; 44. 170–171.

<sup>2)</sup> Ph. Ch. 78, 725 ff.

**Molekulargewichtsbestimmung des Aloins.****Durch Gefrierpunktserniedrigung.**

Phenol. Gefrierpt. 38.7°.

Lösungsmittel	Aloin g	Erniedrigung	K	Mol.-Gew.
15.0	0.1362	0.330	7.200	199
15.0	0.1655	0.404	»	197
15.0	0.1660	0.410	»	195

**Durch Siedepunktserhöhung.**

1. Aceton. Sdp. 56.0°.

Lösungsmittel	Aloin g	Erhöhung	K	Mol.-Gew.
18.5	0.0939	0.023	1.800	397
»	0.0918	0.023	»	388
»	0.0950	0.021	»	440
»	0.0953	0.021	»	442
17.7	0.1000	0.020	»	377
23.5	0.0985	0.018	»	421
»	0.1042	0.021	»	381
»	0.0993	0.020	»	381
»	0.0978	0.019	»	396
»	0.1980	0.036	»	423
23.1	0.0986	0.020	»	384
»	0.0955	0.017	»	438
»	0.0959	0.019	»	394
»	0.1064	0.020	»	415
»	0.0974	0.018	»	422
»	0.0941	0.018	»	407
21.6	0.1042	0.020	»	434
»	0.0923	0.019	»	405
»	0.1000	0.021	»	397
»	0.0921	0.018	»	426
Benzoin				
31.6	0.1262	0.034	»	212

2. Äthylalkohol. Sdp. 78.0°.

Lösungsmittel	Aloin g	Erhöhung	K	Mol.-Gew.
23.6	0.1403	0.015	1.15	456
»	0.1816	0.019	»	459
»	0.1410	0.016	»	429
»	0.1248	0.014	»	434
»	0.1070	0.012	»	435
21.4	0.1665	0.020	»	448
»	0.1296	0.016	»	436
»	0.1108	0.014	»	425
»	0.1060	0.013	»	438
Benzoin				
23.6	0.1134	0.026	»	207

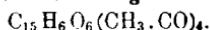
## 3. Essigäther. Sdp. 75.5°.

Lösungsmittel	Substanz g	Erhöhung	K	Mol.-Gew.
25.9	0.1403	0.000	2.79	—
»	0.1307	0.000	»	—
Benzoin				
»	0.1197	0.059	»	216

## 4. Eisessig. Sdp. 117.0°

Lösungsmittel	Substanz g	Erhöhung	K	Mol.-Gew.
36.1	0.1408	0.000	3.03	—
»	0.1413	0.000	»	—
Benzoin				
»	0.1677	0.071	»	198

## Molekulargewichtsbestimmung der Acetylverbindung,

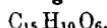


## Durch Gefrierpunktserniedrigung.

## Benzol. Gefrierpkt. 5.25°.

Lösungsmittel	Substanz g	Erniedrigung	K	Mol.-Gew.
14.0	0.0529	0.043	5.100	448
»	0.0446	0.035	»	464
»	0.0751	0.060	»	456

## Molekulargewichtsbestimmung des Anthrachinon-Derivates,



## Durch Gefrierpunktserniedrigung.

## Phenol. Gefrierpkt. 38.7°.

Lösungsmittel	Substanz g	Erniedrigung	K	Mol.-Gew.
15.1	0.0467	0.142	7.200	156
»	0.0496	0.155	»	152

## Durch Siedepunktserhöhung.

## Athylenbromid. Sdp. 130°.

Lösungsmittel	Substanz g	Erhöhung	K	Mol.-Gew.
69.9	0.0800	0.024	6.37	304
»	0.0931	0.028	»	303
»	0.0803	0.023	»	318
»	0.0977	0.031	»	287
»	0.1317	0.047	»	261
»	0.1600	0.055	»	265
Benzoin				
»	0.1410	0.060	»	214