

wohnenden Mitglieder der Gesellschaft können fortan auf dem Postscheckkonto der Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation eingezahlt werden. Die dadurch erwachsenen Postgebühren sollen, insoweit ihre Einziehung von den Mitgliedern den Geschäftsbetrieb erschweren würde, von der Gesellschaft übernommen werden.

24. Hr. B. Lepsius berichtet über die Gründung des Deutschen Auslandsmuseums in Stuttgart; der Vorstand beschließt, Hrn. W. Küster, Stuttgart, zu bitten, die Vertretung der Gesellschaft im Verwaltungsrat des Museums zu übernehmen.

Der Vorsitzende:  
H. Wichelhaus.

Der Schriftführer:  
F. Mylius.

## Mitteilungen.

### 110. E. Seel, C. Kelber und W. Scharf: Über Oxydationsprodukte des Aloins.

(Eingegangen am 13. April 1917.)

Zur Aufklärung der Konstitution des Aloins, des krystallinischen Anteils der Aloe, wurden hauptsächlich solche Methoden herangezogen, die eine Spaltung und Oxydation des Aloins hervorriefen. So haben Schunk<sup>1)</sup>, Mulder<sup>2)</sup>, Fink<sup>3)</sup> und Tilden<sup>4)</sup> die Einwirkung von Salpetersäure auf Aloin studiert und neben weiter abgebauten Spaltprodukten, wie Pikrinsäure, Oxalsäure usw., Nitro-anthrachinone erhalten. Die Oxydation des Aloins mit Chromsäure haben Tilden<sup>5)</sup>, Tschirch<sup>6)</sup> und Österle<sup>7)</sup> durchgeführt und sind dabei ebenfalls zu Derivaten des Anthrachinons gelangt. Geringe Meugen Methyl-trioxy-anthrachinon (Aloe-Emodin) haben sowohl Seel<sup>8)</sup> wie Leger<sup>9)</sup> bei der Behandlung des Aloins mit Natriumsperoxyd ge-

<sup>1)</sup> A. 39, 1; 45, 234.      <sup>2)</sup> A. 72, 286.      <sup>3)</sup> A. 134, 236.

<sup>4)</sup> Jahresber. und Fortschritte d. Pharm. 27 [1872].

<sup>5)</sup> Soc. Vol. 2, 267 [1877]; Pharm. Journal and Transact. 231 [1877].

<sup>6)</sup> B. d. D. Pharm. Ges. 190 [1898].

<sup>7)</sup> Ar. 237, 89; Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 600 [1902]; 332 [1904]; 682 [1905]; 701 [1908]; Ar. 241, 604; 246, 434.

<sup>8)</sup> Verhandl. d. Ges. d. Naturf. u. Aerzte 1906; Süddeutsche Apothekerztg. 624 [1906].

<sup>9)</sup> C. r. 134, 1111, 1584.

wonnen. Über das Molekulargewicht und die Konstitution des Aloins und seiner Oxydationsprodukte haben neuerdings Seel und Kelber<sup>1)</sup> gearbeitet.

Vor längerer Zeit hat Seel<sup>2)</sup> kurz über Oxydationsprodukte berichtet, die bei der Einwirkung von Caroscher Säure auf Aloin entstanden waren. Da diese Oxydationsmethode aussichtsreich schien, haben wir sie weiter verfolgt und sind dabei zu gut krystallisierenden Substanzen gelangt, die als Derivate eines Methyl-anthrachinons erkannt werden konnten.

Die Oxydation mit Caroscher Säure wurde mit der konzentrierten, wäßrigen Aloin-Lösung und dem Caroschen Reagens<sup>3)</sup> vorgenommen und ergab ein braunrotes Rohprodukt, dem durch Extraktion mit Chloroform oder Äther rote, krystallisierende Verbindungen entzogen werden konnten; diese waren wiederum nicht einheitlich, ließen sich aber durch eine fraktionierte Krystallisation trennen. In geringen Mengen wurde hierbei eine Substanz erhalten, deren Analysenzahlen auf ein Methyl-trioxy-anthrachinon schließen ließen, erheblich größer war die Ausbeute an einer Verbindung, die als Methyl-tetraoxy-anthrachinon erkannt werden konnte.

Das Methyl-trioxy-anthrachinon zeigte die Eigenschaften des Aloe-Emodins, das schon von Tschirch, Österle, Seel, Leger u. a. eingehend beschrieben worden ist.

Das in größeren Mengen erhaltene Methyl-tetraoxy-anthrachinon war in Alkalien mit violetter, in konzentrierter Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe löslich. Die üblichen organischen Lösungsmittel nahmen nur geringe Mengen der Substanz auf. Der Schmelzpunkt lag bei 193°. Die Überführung in eine Tetraacetylverbindung vom Schmp. 198° gelang nach längerer Acetylierung, auch konnte ein Tetrabenzoylelderivat mit dem Schmp. 236—238° hergestellt werden.

Außer der Behandlung mit Caroscher Säure haben wir eine Oxydation des Aloins mit Wasserstoffsuperoxyd in essigsaurer Lösung ausgeführt. Diese Oxydation lässt sich glatt durchführen, wenn man eine Lösung von Aloin in Eisessig mit hochprozentigem Wasserstoffsuperoxyd versetzt und entweder am Wasserbade erhitzt oder kurz am Rückflußkühlner kocht; beim Abkühlen scheidet sich das Oxydationsprodukt in schönen, roten Krystallen ab. Mehrmals aus Xylol umgelöst, erwies sich die Substanz nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung als ein Methyl-tetraoxy-anthrachinon

<sup>1)</sup> B. 49, 2364 [1916]. <sup>2)</sup> B. 33, 3212 [1900].

<sup>3)</sup> Vergl. Baeyer und Villiger, B. 32, 3625 [1899]; 33, 124, 858, 1569, 2479, 2488 [1900] u. a.

vom Schmp. 195°. Die Lösung der Substanz in Alkalien zeigte violette, in konzentrierter Schwefelsäure rotviolette Farbe. Das Löslichkeitsvermögen organischer Lösungsmittel war das gleiche, wie bei dem durch Carosche Säure erhaltenen Oxydationsprodukt. Auch ein daraus hergestelltes Acylderivat zeigte die gleichen Eigenschaften und den gleichen Schmp. (198° gegen 198 + 200°) wie das des Oxydationsprodukts mit Caroscher Säure. Es ist deshalb mit Sicherheit anzunehmen, daß diese beiden, auf verschiedenen Wegen erhaltenen Oxydationsprodukte des Aloins identisch sind. Die Ausbeuten an Rohprodukt betragen bei der Wasserstoffsuperoxyd-Essigsäure-Methode ca. 25% des angewandten Aloins, und das Rohprodukt bestand bei richtig geführter Oxydation fast ausschließlich aus dem vorerwähnten Anthrachinonderivat. Bei zu langer Dauer der Oxydation sind die Ausbeuten geringer, aber die erhaltenen Produkte reiner. Versuche haben gezeigt, daß sich das Methyl-tetraoxy-anthrachinon bei längerer Behandlung mit Hydroperoxyd in Essigsäure weiter oxydiert und zu farblosen Substanzen abgebaut wird, ein Vorgang, der die schlechten Ausbeuten bei zu weit geführter Oxydation erklärt.

Zur Aufklärung der Stellung der Hydroxylgruppen in diesem Anthrachinonderivat wurden neuerdings keine weiteren Versuche unternommen, da sowohl Synthese wie Abbau früher keine befriedigenden Resultate ergaben. Vielleicht ist eine der Hydroxylgruppen, wie im Aloe-Emodin<sup>1)</sup> jetzt angenommen wird, mit der Carbonylgruppe des mittleren Benzolkerns verbunden. Ebenso wie Aloe-Emodin wird unsere Verbindung durch Jodwasserstoff und Phosphor reduziert und aus dem Reduktionsprodukt durch Oxydation eine Substanz gewonnen, die sich mit roter Farbe in Alkalien löst. Diese Reduktionsfähigkeit macht die Annahme einer CH<sub>2</sub>.OH-Gruppe im Molekül des Oxydationsproduktes wahrscheinlich; die Schwierigkeit, einheitliche Acylderivate herzustellen, läßt ebenfalls verschiedenartige Hydroxylgruppen in der Verbindung vermuten.

Über die Konstitution des »Methyl-tetraoxy-anthrachinons« und seiner Reduktionsprodukte soll später berichtet werden.

#### Experimenteller Teil.

##### A. Die Oxydation des Aloins mit Caroscher Säure. Methyl-tri- und -tetraoxy - anthrachinon.

In 800 g konzentrierte Schwefelsäure werden 200 g feingepulvertes Kaliumpersulfat langsam eingetragen und die zähflüssige Masse nach kurzem Stehenlassen auf zerkleinertes Eis gegossen. Der so dar-

<sup>1)</sup> Arch. for Pharmaci og Chemi Nr. 2, S. 25--28 [1917]. Tschirech: Handb. d. Pharmakognosie.

gestellten Caroschen Säure wird nun eine wässrige Lösung von 30 g Aloin zugegeben und weiterhin soviel Wasser, daß die Flüssigkeitsmenge ca. 2 l beträgt. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade geht die Farbe der Mischung über braun, rot, violettrot in dunkelrot über, wobei eine Ausscheidung von rotbraunen Flocken stattfindet, die sich während der 6-7-stündigen Dauer der Erwärmung am Wasserbade vermehrt. Am anderen Tag wird das erkaltete Gemisch mit dem 4-fachen Volumen Wasser verdünnt, das ausgeschiedene Reaktionsprodukt abgesaugt und durch Waschen mit viel Wasser von der anhaftenden Schwefelsäure völlig befreit. Das zuerst auf Ton, dann im Trockenschrank bei 90° getrocknete Produkt wog ca. 15 g, betrug also 50% des angewandten Aloins.

Zur Isolierung der in dem Oxydationsprodukt enthaltenen, krystallisierbaren Verbindungen wurde die gut getrocknete Substanz im Soxhletschen Extraktionsapparat erschöpfend mit Chloroform behandelt. Das hierdurch erhaltene, rote, krystallinische Pulver schmolz bei 150—160° und wurde durch Umlösen aus Eisessig in zwei verschiedene Substanzen zerlegt. Die in Eisessig schwer lösliche Verbindung wurde abwechselnd aus Toluol und Eisessig umkristallisiert und zeigte schließlich den Schmp. 221° und ein Analysenresultat, das die Substanz als das in der Literatur bekannte Aloe-Emodin (Methyl-trioxy-anthrachinon) erkennen ließ.

0.1862 g Sbst.: 0.4530 g CO<sub>2</sub>, 0.0663 g H<sub>2</sub>O.  
 $C_{15}H_{10}O_5$ . Ber. C 66.6, H 3.7.  
 Gef. » 66.3, » 4.0.

Die in Eisessig leichter lösliche Verbindung wurde mehrmals aus Xylol und Tetrachlorkohlenstoff ungelöst und schmolz dann bei 193°.

Im Gegensatz zum Methyl-trioxy-anthrachinon ist diese Substanz in Alkalien mit violetter Farbe löslich; Alkohol, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Xylol, Toluol und Eisessig zeigen für die Substanz ein mäßiges Lösungsvermögen, in Petroläther und Ligroin ist die Verbindung unlöslich.

Die Analyse ergab Zahlen, welche auf ein Methyl-tetraoxy-anthrachinon schließen ließen, die hergestellten Derivate bestätigen diese Annahme.

0.1750 g Sbst.: 0.3998 g CO<sub>2</sub>, 0.0567 g H<sub>2</sub>O. — 0.2492 g Sbst.: 0.5721 g CO<sub>2</sub>, 0.0896 g H<sub>2</sub>O.  
 $C_{15}H_{10}O_6$ . Ber. C 62.93, H 3.49.  
 Gef. » 62.3, 62.6, » 3.6, 3.9.

#### Acetyl derivat des Methyl-tetraoxy-anthrachinons.

Eine Lösung von 5 g Methyl-tetraoxy-anthrachinon und 5 g Natriumacetat in ca. 100 g Essigsäureanhydrid wurde am Rückfluß ungefähr eine

Stunde in schwachem Sieden gehalten. Nach Zugabe von verdünnter Essigsäure entstand eine Lösung, aus der durch vorsichtigen Wasserzusatz das Reaktionsprodukt ausgefällt wurde. Durch öfteres Umkristallisieren aus Chloroform-Ligroin oder Aceton-Alkohol-Wasser unter Zuhilfenahme von Tierkohle wurde ein lebhaft gelbes krystallinisches Pulver erhalten, das bei 196—198° schmolz. Die Analyse zeigte die Werte eines Tetraacetyl derivats.

0.2129 g Sbst.: 0.4712 g CO<sub>2</sub>, 0.0808 g H<sub>2</sub>O. — 0.2398 g Sbst.: 0.5311 g CO<sub>2</sub>, 0.0889 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>O<sub>10</sub>. Ber. C 60.79, H 3.96.

Gef. » 60.36, 60.4, » 4.2, 4.1.

Leicht löslich war die Substanz in Aceton, Toluol, Essigäther, Äther, Chloroform, wenig löslich in Petroläther und Ligroin. Alkali versetzte die Verbindung in der Wärme unter Bildung der violetten Lösung der Oxyverbindung. Aus dieser Lösung wurde durch Fällen mit Säure ein bei 232—234° schmelzender Körper gewonnen, der aber nach den Analysenzahlen die gleiche Zusammensetzung wie das bei 193° schmelzende Tetraoxyderivat hatte.

Über diese Verbindung soll jedoch später berichtet werden.

#### Benzoylderivat des Methyl-tetraoxy-anthrachinons.

Ein Gemisch von 2 g Methyl-tetraoxy-anthrachinon, 60 g Pyridin und Benzoylchlorid wurde geschüttelt und dann noch kurze Zeit am Wasserbade erwärmt. Das durch Eingießen in Wasser abgeschiedene Benzoylderivat wurde mit verdünnter Sodalösung und Wasser gewaschen, aus wässrigem Aceton umgefällt und aus Chloroform-Ligroin unter Zusatz von etwas Tierkohle als gelbes, feinkristallinisches Pulver erhalten, dessen Schmelzpunkt nach dem Umkristallisieren aus Eisessig und Toluol bei 236—238° lag. Leicht löslich in Toluol, Benzol, Aceton, Chloroform und heißem Eisessig, schwer löslich in Petroläther, Ligroin und Alkohol wurde das Benzoylderivat durch heiße Alkalilauge versetzt; aus der violetten Lösung fällte Säure den gleichen Körper vom Schmp. 232—234°, der aus dem Acetyl derivat erhalten wurde. Durch die Analyse wurde die Substanz als Tetrabenzoylderivat erkannt.

0.1976 g Sbst.: 0.5312 g CO<sub>2</sub>, 0.0678 g H<sub>2</sub>O. — 0.2012 g Sbst.: 0.5386 g CO<sub>2</sub>, 0.0703 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>43</sub>H<sub>26</sub>O<sub>10</sub>. Ber. C 73.50, H 3.70.

Gef. » 73.32, 73.0, » 3.8, 3.8.

#### B. Die Oxydation des Aloins mit Hydroperoxyd in Essigsäure.

##### Methyl-tetraoxy-anthrachinon.

Eine Lösung von 10 g Aloin in 50 g Eisessig wird mit 50 g Hydroperoxyd (Perhydrol »Merck«) versetzt und am Wasserbade erwärmt oder kurz am Rückfluß gekocht. Aus der erkalteten Lösung scheidet sich ein roter, krystallinischer Niederschlag ab, der abgesaugt

und mit verdünnter Essigsäure ausgewaschen wird. Die Menge des erhaltenen Oxydationsproduktes beträgt bis zu 25% des angewandten Aloins. Einigemal aus Xylool umgelöst, schmilzt die Substanz bei 195°. Löslich in heißem Xylool, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff, Eisessig, unlöslich in Petroläther und Ligroin gibt die Verbindung mit Alkalien violette Lösungen, Schwefelsäure wird rotviolett gefärbt.

Die Eigenschaften der Substanz und ihres Acetylterivates sind die gleichen wie die des in Eisessig leichter löslichen Oxydationsproduktes des Aloins bei Verwendung von Caroscher Säure, auch die Analysen sprechen für eine Identität dieser beiden Verbindungen.

0.1520 g Sbst.: 0.3498 g CO<sub>2</sub>, 0.0498 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 62.9, H 3.5.

Gef. » 62.8, » 3.6.

Molekulargewicht, bestimmt in Äthylenbromid:

0.0800 g Sbst., 69.9 g Äthylenbromid, 0.024° Siedepunktserhöhung. — 0.0931 g Sbst., 69.9 g Äthylenbromid, 0.028° Siedepunktserhöhung. — 0.1347 g Sbst., 69.9 g Äthylenbromid, 0.047° Siedepunktserhöhung. — 0.1600 g Sbst., 69.9 g Äthylenbromid, 0.055° Siedepunktserhöhung.

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>. Mol.-Gew. Ber. 286. Gef. 304, 303, 261, 265.

#### Acetylterivat des Methyl-tetraoxy-anthrachinons.

Aus der Tetraoxyverbindung, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid in gleicher Weise wie das Derivat aus dem Oxydationsprodukt durch Carosche Säure gewonnen. Aus Essigäther oder Chloroform-Ligroin umgelöst, bildet das Acetylterivat ein gelbes, krystallinisches Pulver vom Schmp. 199—201°. Die Eigenschaften waren die gleichen, wie die des oben genannten Produktes.

0.0729 g Sbst.: 0.1622 g CO<sub>2</sub>, 0.0260 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>O<sub>10</sub>. Ber. C 60.79, H 3.96.

Gef. » 60.7, » 3.99.

Molekulargew., bestimmt in Benzol:

0.0527 g Sbst., 14.0 g Benzol, 0.043° Depression. — 0.0446 g Sbst., 14.0 g Benzol, 0.035° Depression. — 0.0751 g Sbst., 14.0 g Benzol, 0.060° Depression.

C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>O<sub>10</sub>. Mol.-Gew. Ber. 454. Gef. 448, 464, 456.