

haupt mit grosser Leichtigkeit, denn nur zu häufig musste ich bei meinen Versuchen die Beobachtung machen, dass neben der Schwefelverbindung des betreffenden Alkaloïds und bisweilen auch vor deren Abscheidung, Schwefel in schönen Krystallen an den Wänden der lose verstopften Gefässe anschoss, sowohl in octaëdrischer Gestalt, als auch in fast zolllangen, durchsichtigen Prismen, die allerdings schon nach kurzer Zeit in erstere Modification übergingen.

Lässt man gleichzeitig Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff auf Strychnin und Brucin in alkoholischer Lösung einwirken (CS_2 allein bewirkt keine Veränderung), so findet entweder sofort oder nach einiger Zeit die Abscheidung gelber, krystallinischer Körper statt, über deren Natur die Versuche noch nicht zum Abschluss gelangt sind.

Ich behalte mir vor, über diese Verbindungen, sowie über den weiteren Verlauf vorstehender Untersuchung nähere Mittheilungen zu machen.

Universitätlaboratorium Halle a. S., September 1875.

374. Ernst Schmidt: Ueber das Aloïn der Barbados-Aloë.

(Eingegangen am 17. October; verlesen in d. Sitzung von Hrn. Liebermann.)

In der Absicht, den Bittersaft der Aloë, das Aloïn, mit einigen anderen Bitterstoffen bezüglich seines Verhaltens gegen Agentien zu vergleichen, bezog ich durch Vermittlung von Hrn. Tromsdorff in Erfurt circa 100 Grm. dieses Präparats aus einer englischen Fabrik. Da in England hauptsächlich die Barbados-Aloë sowohl als solche, als auch das daraus isolirte Aloïn arzneiliche Verwendung finden, so lag wohl die Vermuthung nahe, dass das betreffende Präparat, zum Unterschiede von dem Soccotrina-, Natal- und Zanzibar-Aloïn, welche man nach ihrer Abstammung und namentlich auf Grund der Abweichungen, welche die über diese Körper vorliegenden analytischen Daten zeigen, unterscheidet, als ein Barbados-Aloïn zu betrachten sei. Obschon dieses Aloïn nach der Umkrystallisation aus Alkohol in seinen physikalischen Eigenschaften mit den von Stenhouse¹⁾ über das Aloïn des Barbados-Aloë gemachten Angaben übereinstimmten, zeigten jedoch die davon ausgeführten Analysen wesentliche Differenzen. Ich veranlasste daher Herrn Liebelt, behufs eines weiteren Versuchs, diesen Bitterstoff aus einer Aloë, welche durch ihre äussere Merkmale sich als eine echte Barbados-Aloë charakterisirte, darzustellen und ihn in seinen Eigenschaften näher zu präcisiren.

¹⁾ Annal. d. Chemie 77, p. 208.

Von den verschiedenen Methoden, welche zur Darstellung des Aloïns empfohlen sind, erwies sich die von Tilden¹⁾ angegebene, wonach die Aloë mit schwefelsäurehaltigem Wasser extrahirt wird, als die geeignetste.

Nach wiederholtem Umkrystallisiren des Rohproduktes aus Alkohol wurde das Aloïn in Gestalt von schön ausgebildeten, gelben, nadel-förmigen Krystallen erhalten, welche in Wasser und Alkohol ziemlich leicht, schwer dagegen in Aether löslich sind. Die Krystalle besitzen nicht den safranartigen Geruch der Aloë, dagegen den intensiv bitteren Geschmack, welcher dieses Harz auszeichnet.

Der Schmelzpunkt ist ein verschiedener, je nachdem das Aloïn in wasserhaltigem oder wasserfreiem Zustande zur Verwendung kommt; während ersteres bei 70—80° erweicht, schmilzt letzteres erst gegen 146—148°, (Stenhouse 150°).

Das Aloïn enthält Krystallwasser, welches es bei längerem Stehen über Schwefelsäure oder beim Trocknen bei 100° vollständig verliert. Die Wassermengen sind jedoch keine constanten, denn nicht nur bei den verschiedenen Darstellungen differirten sie ganz bedeutend, sondern sogar bei demselben Material schwankten sie je nach der Concentration und Temperatur der Lösungen. Es wurden gefunden 7—14pCt.

Die Analysen der bei 100° getrockneten Substanz ergaben auch hier, übereinstimmend mit dem aus England bezogenen Aloïn 58.50 C und 5.50 H (Mittel von 12 Analysen), Zahlen, die mit der Formel $C_{15}H_{16}O_7$, welche 58.50 C und 5.19 H erfordert, übereinstimmen. Stenhouse ertheilt dem wasserfreien Aloïn die Formel $C_{17}H_{18}O_7$ (60.6 C und 5.6 H).

Es stimmen dagegen diese Zahlen mit dem Aloïn der Soccotrina-Aloë, für welches Sommaruga und Egger²⁾ ebenfalls die Formel $C_{15}H_{16}O_7$ aufstellen, überein; so dass die bisher angenommene Verschiedenheit in der Zusammensetzung dieser beiden Körper nicht existirt. Ob dieselben indessen identisch oder nur isomer sind, lässt sich vorläufig noch nicht mit Sicherheit entscheiden.

Bringt man das Aloïn in wässriger Lösung mit Bromwasser, im Ueberschuss zusammen, so erhält man sofort, wie auch bereits Stenhouse beschreibt, einen reichlichen, gelben Niederschlag, welcher nach dem Abfiltriren, Auswaschen und Trocknen durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht schön ausgebildete, gelbe Nadeln liefert. Dieses Bromid ist jedoch kein einheitlicher Körper, denn dasselbe scheint neben Tribromaloïn, welches ausser Bromwasserstoff jedenfalls das Hauptprodukt der Einwirkung ist, noch geringe Mengen Brom-

¹⁾ Jahresber. d. Fortschr. d. Pharm. etc. 1871. p. 15.

²⁾ Chem. Centr. Bl. 1874, p. 422.

ärmerer Substanzen zu enthalten, die der gleichen Löslichkeit wegen nur schwierig von jenem zu trennen sind.

Obschon bei mehreren Darstellungen, namentlich bei dem Eintragen der Aloïnlösung in überschüssiges Bromwasser, ein Material erhalten wurde, welches auch nach häufigem Umkrystallisiren seine Zusammensetzung nicht änderte und genau mit der Formel $C_{15}H_{13}Br_3O_7$ übereinstimmte, so ergab sich doch auch bisweilen unter den nämlichen Bedingungen ein Produkt, welches $\frac{1}{2}$ —1 pCt. Kohlenstoff mehr und dem entsprechend Brom weniger enthielt, eine Zusammensetzung die auch durch systematisches Umkrystallisiren kaum wesentlich verändert wurde. In keinem Falle stimmten jedoch die erhaltenen Zahlen mit den von Stenhouse für diesen Körper erhaltenen überein.

Durch Einwirkung von Chlor auf Aloïn konnten keine einheitlichen Körper erhalten werden, gleichgültig, ob dasselbe in Gasform oder gelöst als Chlorwasser zur Anwendung kam.

Das Verhalten des Aloïns gegen Salpetersäure ist bereits von Tilden¹⁾ studirt worden und als Einwirkungsprodukte Pikrinsäure, Chrysaminsäure und Oxalsäure aufgefunden worden. Ich kann diese Angaben nur bestätigen.

Auch über die Einwirkung von Zinkstaub auf Aloïn in der Hitze liegen bereits Angaben von Graebe und Liebermann²⁾ vor, welcher den dabei resultirenden Kohlenwasserstoff als Anthracen charakterisirte. Da jedoch die Angaben fehlen, mit welcher der bisher unterschiedenen vier Aloïnsorten diese Operation ausgeführt wurde, so habe ich dieselbe mit dem Barbados-Aloïn wiederholt und gefunden, dass der hieraus erhaltene Kohlenwasserstoff im Wesentlichen aus Methylantracen besteht.

Der Schmelzpunkt ergab sich bei 201—202°. Die Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung lieferte neben in Ammoniak löslicher Anthracenmonocarbonsäure (Schmelzpunkt der nach der Sublimation erhaltenen weissen Nadeln 281°), noch geringere Mengen eines die bekannte Anthrochinonreaction gebenden Körpers, der nach der Sublimation gelbe, dem Anthrachinon in ihrem Aeusseren täuschend ähnliche Nadeln lieferte. Der Schmelzpunkt derselben war jedoch trotz ihres einheitlichen Aussehens kein constanter (210—240°); und lag daher wohl die Vermuthung nahe, dass man es hier mit einem homogenen Gemenge von Anthrachinon und Methylanthrachinon zu thun habe. In der That liess bei der Umkrystallisation, so weit dieselben mit den mir zu Gebote stehenden Mengen ausführbar war, sich dieses Gemenge in einen niedrigen schmelzenden (circa 190°, Methyl-

¹⁾ Jahresber. d. Fortschr. d. Pharm. etc. 1872, p. 27.

²⁾ Diese Ber. I, 105.

anthrachinon 161^o) und einen höher schmelzenden Theil (circa 250^o Anthrachinon 273^o) zerlegen.

Ob nun das so allem Anschein nach gebildete Anthrachinon als ein Zersetzungsprodukt des Methylanthracens oder als ein directes Oxydationsprodukt geringer Mengen von Anthracen, welche neben dem Methylanthracen bei der Behandlung des Aloïns mit Zinkstaub entstanden, anzusehen ist, liess sich vorläufig nicht entscheiden.

Die Mengen des Methylanthracens, welche sich so aus dem Barbados-Aloïn erhalten lassen, sind sehr minimale (200.0 Aloïn lieferten etwas über 1.0 reinen Kohlenwasserstoff), so dass ich kaum glaube dass dieses Bitterstoff als ein directer Abkömmling des Methylanthracens zu betrachten ist.

Kalihydrat liefert eine in Wasser mit blutrother Farbe lösliche Schmelze, aus der durch Säuren reichliche Mengen einer Säure ausgeschieden werden. Ich habe dieselbe jedoch bisher nicht weiter untersucht, ebenso wenig wie die Oxydations- und Einwirkungsprodukte von Acetyl und Benzoylchlorid auf Aloïn, da mir Hr. E. v. Sommeruga freundlichst mittheilte, dass er mit einer vergleichenden Untersuchung der verschiedenen Aloïne beschäftigt sei.

Universitätslaboratorium Halle a. d. S., September 1875.

375. Paul Vieth: Zur Kenntniss der β -Naphtoëssäure.

(Eingegangen am 17. October; verlesen in d. Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Von den beiden isomeren Monocarboxylderivaten des Naphtalins, welche als α - und β -Naphtoëssäure bezeichnet werden, ist bisher nur die α -Säure in ihren Abkömmlingen und zwar von A. W. Hofmann näher untersucht, während sich von der β -Naphtoëssäure nur Mittheilungen über die Säure selbst und einige Salze derselben vor Merz und Mühlhäuser finden. Auf Veranlassung des Hrn. E. Schmidt unternahm ich es, durch Darstellung verschiedener Derivate die β -Naphtoëssäure näher zu charakterisiren; die erhaltenen Resultate theile ich in Folgendem mit.

Zur Darstellung der β -Naphtoëssäure verfuhr ich nach der von Merz und Mühlhäuser (Zeitschr. f. Ch. VI, pag. 396) mitgetheilten Methode in der Weise, dass ich concentrirte Schwefelsäure auf Naphtalin bei 150—160^o acht Stunden lang einwirken liess. Es bildet sich bei dieser Temperatur im Wesentlichen β -Naphtalinschwefelsäure, die in das Natronsalz verwandelt wurde. Dieses Salz mit Cyankalium oder besser noch mit entwässertem gelben Blutlaugensalz in einem binförmigen Destillationsgefässe, welches mit einem weiten Condensations-