

drische Körper aus elaidinsaurem Heptylamin auf Zusatz einer 20-procentigen Salzlösung sofort unter lebhafter Bewegung zu kugelförmigen, leicht filtrirbaren Aggregaten zusammen, deren Oberfläche ziemlich regelmässige Polyëder aufweist. Man hat hier zugleich eine schöne Vorführung des praktisch wichtigen Aussalzungsprocesses.

Die colloidalen Hohlkörper aus Heptylaminseifen — und eben solche erhält man aus sehr zahlreichen anderen Salzen von ähnlicher Zusammensetzung — sind, weil flüssig, höchst reactionsfähig und entziehen beispielsweise der umgebenden wässrigen Lösung diffusionsfähige Farbstoffe, wie Methylenblau, Malachitgrün oder Fuchsin, indem sie sich dabei in intensivster Weise färben. —

Bekanntlich hat Neubauer ähnliche Versuche mit ölsauren Alkalien angestellt; und diese sind häufig mit zahlreichen Varianten wiederholt worden: hierbei erhält man jedoch mit reinem Wasser, wegen der grossen Löslichkeit der betreffenden Oleate, keine stabilen Gebilde, wie sie mit den Salzen des an und für sich in Wasser schwer löslichen Heptylamins und ähnlichen Basen entstehen. Versuche, welche die Entstehung solcher zellenähnlichen Körper durch eine »Quellung leicht flüssig werdender Krystalle« in unzweideutiger Weise erklären, konnten daher früher nicht ausgeführt werden. — Im Wesentlichen stimmen die Erscheinungen bei allen Colloidsubstanzen überein, wenn sie auch nicht überall so leicht zu beobachten sind, wie bei den Heptylaminseifen.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

531. Eugen Seel: Ueber die Oxydation des Aloïns mit Kaliumpersulfat und mit der Caro'schen Säure.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. technol. Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule Stuttgart.]

(Eingeg. am 6. Nov. 1900; mitgeth. in d. Sitzung v. Hrn. R. Wolfenstein.)

Seit einiger Zeit bin ich mit der Untersuchung der Producte beschäftigt, die sich aus dem Aloïn der Barbadoes-Aloë bei der Oxydation mit Kalium- oder Ammonium-Persulfat und mit dem sogenannten Caro'schen Reagens bilden. Es schien mir wahrscheinlich, dass diese in neuerer Zeit von A. v. Baeyer und V. Villiger¹⁾ mit so vielen Erfolgen verwendeten Oxydationsmittel auch beim Aloïn zu fassbaren Reactionsproducten führen würden. Die bisher angeestellten Versuche, das Aloïn durch Oxydation mit Chromsäuregemisch oder mit Kaliumpermanganat abzubauen, scheinen wegen des wenig

¹⁾ Diese Berichte 32, 3625; 33, 124, 858, 1569, 2479, 2488.

glatten Verlaufes der Reaction keine einheitlichen Producte zu liefern. Mit der Caro'schen Säure lässt sich dagegen das Aloïn glatt und mühelos zu Tetraoxymethylanthrachinon oxydiren.

Meine Versuche sind zwar noch nicht abgeschlossen; aber mit Rücksicht darauf, dass das Caro'sche Reagens nun vielfach zu Oxydationszwecken verwendet wird, gebe ich schon jetzt von den wichtigsten Resultaten meiner Untersuchung Kenntniss, um mir die ungestörte Fortsetzung derselben zu sichern.

Graebe und Liebermann¹⁾ haben das Aloïn zuerst als ein Anthracenderivat erkannt; von den für seine empirische Zusammensetzung aufgestellten Formeln kommen nur die von E. Schmidt²⁾, übereinstimmend mit Tilden³⁾, mit $C_{16}H_{18}O_7$, und die von Groenewald⁴⁾ und Leger⁵⁾ mit $C_{16}H_{16}O_7$ in Betracht.

Bei der Einwirkung von Kaliumpersulfat auf Aloïn (beide in Wasser gelöst) habe ich je nach der Menge des angewandten Persulfates verschiedene Producte erhalten; durch überschüssiges Persulfat entsteht ein hellrother Körper in fast quantitativer Ausbeute. Derselbe scheint nach seinem gesammten Verhalten und seiner Aehnlichkeit mit dem von Schaer⁶⁾ beschriebenen »Aloïnroth« ein locker gebundenes Additionsproduct von Aloïn und Sauerstoff zu sein, worüber noch weitere Untersuchungen anzustellen sind.

Dieser Körper entsteht auch in überwiegender Menge bei der elektrolytischen Oxydation des Aloïns in sehr verdünnter Schwefelsäure sowie bei Anwendung von Kaliumpercarbonat als Oxydationsmittel, doch geht die Reaction mit Kaliumpersulfat am glattesten vor sich.

Ein besser charakteristisches Oxydationsproduct wurde bei Verwendung des sogenannten Caro'schen Reagenses gewonnen, sowohl mit dem aus Kaliumpersulfat und Schwefelsäure als auch mit dem aus Wasserstoffsperoxyd und Schwefelsäure nach v. Baeyer's⁷⁾ Vorschriften dargestellten Reagens. Sie ergaben ein braunrothes Pulver, aus welchem durch Extraction mit Chloroform ein rother Körper isolirt werden konnte; dieser lieferte nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig und Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff bei der Analyse Zahlen, die auf ein Tetraoxymethylanthrachinon stimmen

$C_{15}H_{10}O_6$. Ber. C 62.93, H 3.49.
Gef. » 62.46, 62.30, 62.65, » 3.80, 3.72, 3.74.

¹⁾ Diese Berichte 1, 105.

²⁾ Arch. d. Pharm. 214, 496.

³⁾ Arch. d. Pharm. 214, 501.

⁴⁾ Arch. d. Pharm. 228, 120.

⁵⁾ Compt. rend. 125, 185—188.

⁶⁾ Arch. d. Pharm. 238, 42 und 279.

⁷⁾ loc. cit.

Auch alle Eigenschaften dieses Productes sprechen dafür, dass ein Tetraoxymethylanthrachinon vorliegt, über das eine genaue Untersuchung durchgeführt werden soll. Hierzu habe ich unter Anderem auch die Caro'sche Säure auf einige, dem Aloïn nahestehende Anthrachinonderivate einwirken lassen.

Erwähnt sei noch, dass bis jetzt aus den Oxydationsproducten, welche aus Aloïn mit obigen Reagentien unter verschiedenen Bedingungen entstehen, nach keines isolirt werden konnte, das mit dem von Oesterle ¹⁾ aus Aloïn und Chromsäuregemisch dargestellten und als »Alochrysin« bezeichneten Körper identisch ist.

532. W. v. Miller und G. Rohde: Beiträge zur Kenntniss der Chinaalkaloïde ²⁾.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der kgl. techn. Hochschule zu München.]
(Eingeg. am 5. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Thoms.)

Als Cinchotoxin haben W. v. Miller und Rohde eine Verbindung bezeichnet, welche sich bildet, wenn man Cinchonin in essigsaurer Lösung ca. 36 Stunden am Rückflusskühler erhitzt ³⁾. Es stellt in reinem Zustand eine schön krystallisirte, bei 58—60° schmelzende Substanz dar, welche noch dieselbe empirische Zusammensetzung und auch dasselbe Molekulargewicht besitzt, wie das Cinchonin. In seinem chemischen und physiologischen Charakter weicht es dagegen gänzlich von diesem Körper ab und beweist nur dadurch seine nahen Beziehungen zu demselben, dass es wie dieser durch Oxydation mit Chromsäuremischung in Cinchoninsäure und Cincholeuponsäure gespalten wird ⁴⁾, den Piperidin- und Chinolin-Kern des Cinchonins also noch unverändert enthält.

¹⁾ Arch. d. Pharm. 237, 88.

²⁾ Die im Folgenden mitgetheilten Ergebnisse wurden zum Theil noch bei Lebzeiten meines hochverehrten Lehrers, des Hrn. Prof. Dr. Wilhelm v. Miller, erhalten, mit dem mich 11-jähriges gemeinsames Schaffen innig verband. Ich erachte es daher für meine Pflicht, diese Mittheilung noch unter gemeinschaftlichem Namen zu veröffentlichen, und möchte hier zugleich dankbar der vielen Anregungen und Förderungen gedenken, die ich in der gemeinsamen Arbeit mit dem Dahingeschiedenen gefunden habe. Rohde.

³⁾ W. v. Miller und Rohde, diese Berichte 27, 1279; 28, 1256 u. ff.

⁴⁾ Nach unveröffentlichten Versuchen von Rohde.