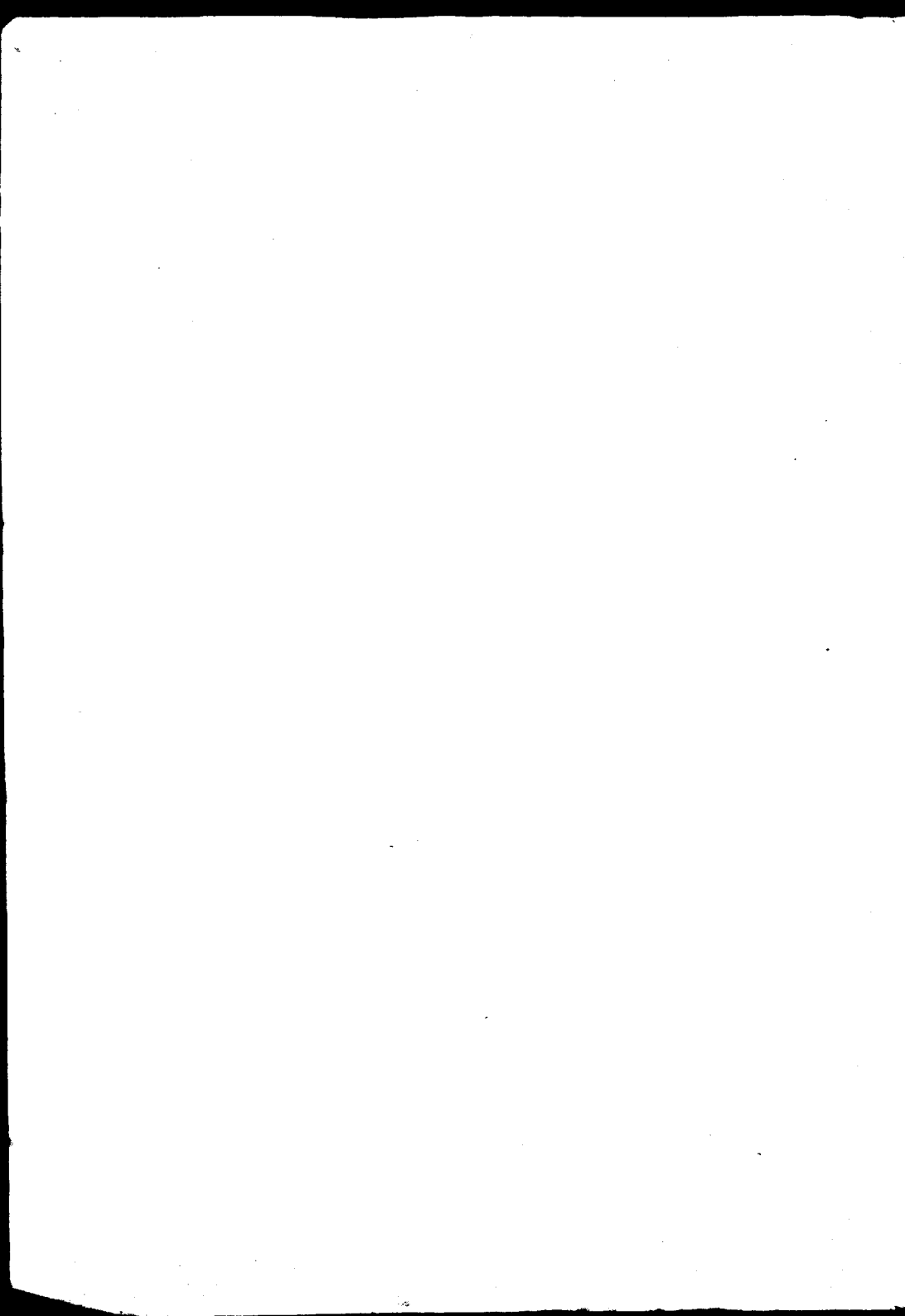


101 36



Beiträge
zur
Kenntniss der Aloe.

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Magisters der Pharmacie

verfasst und mit Genehmigung

Einer Hochverordneten medicinischen Facultät der Kaiserlichen
Universität zu Dorpat
zur öffentlichen Vertheidigung bestimmt

von

Carl Treumann.

Ordentliche Opponenten:

Docent Mag. E. Masfing. — Prof. Dr. S. Koerber. — Prof. Dr. C. Dragendorff.

Dorpat 1880.

DRUCK VON H. LAAKMANN'S BUCH- UND STEINDRUCKEREI.

Gedruckt mit Genehmigung der medicinischen Facultät.
Dorpat, den 15. Mai 1880.

Nr. 156.

Deean: Boehm.

Meiner Mutter

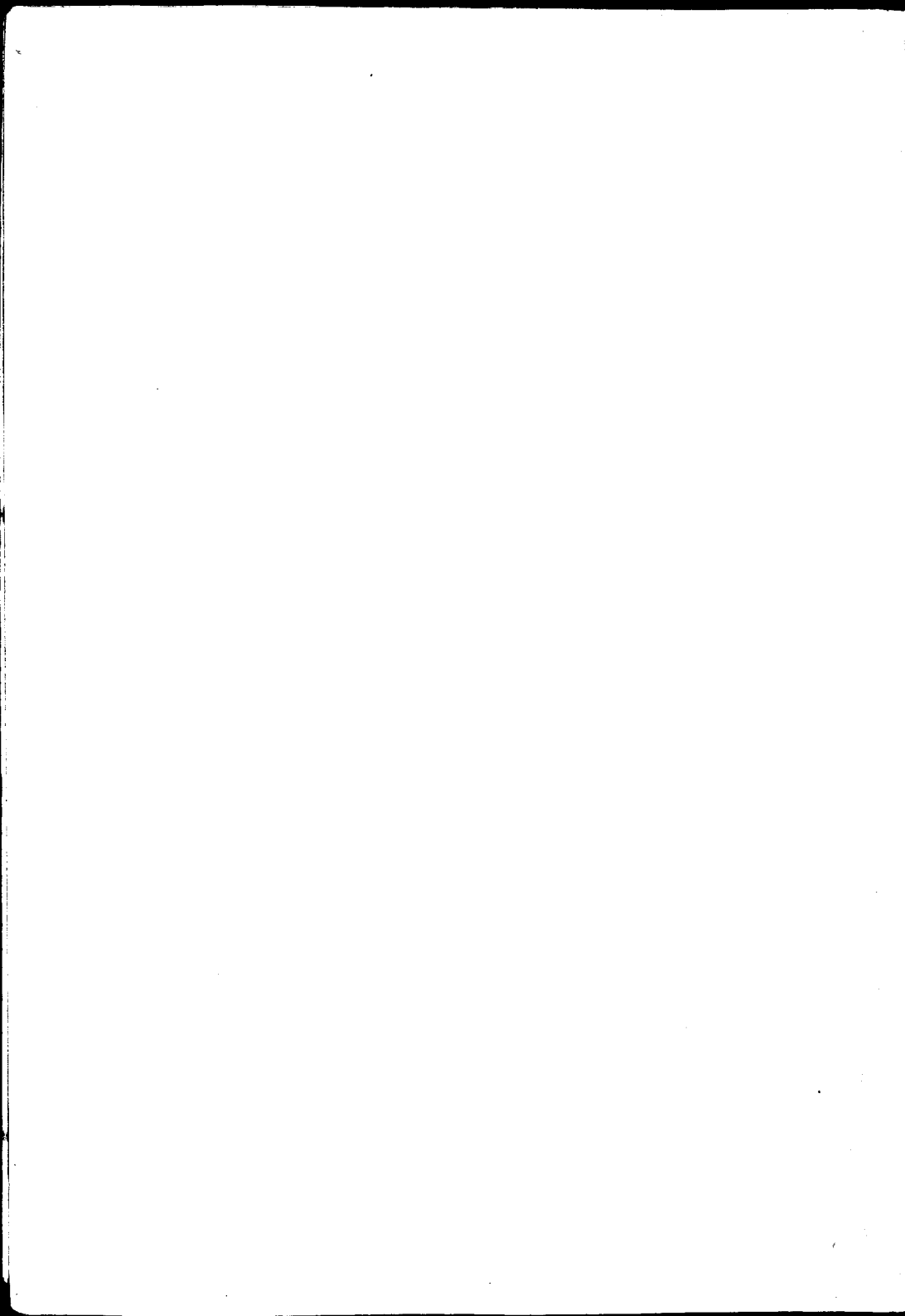
sowie

meinem Oheim

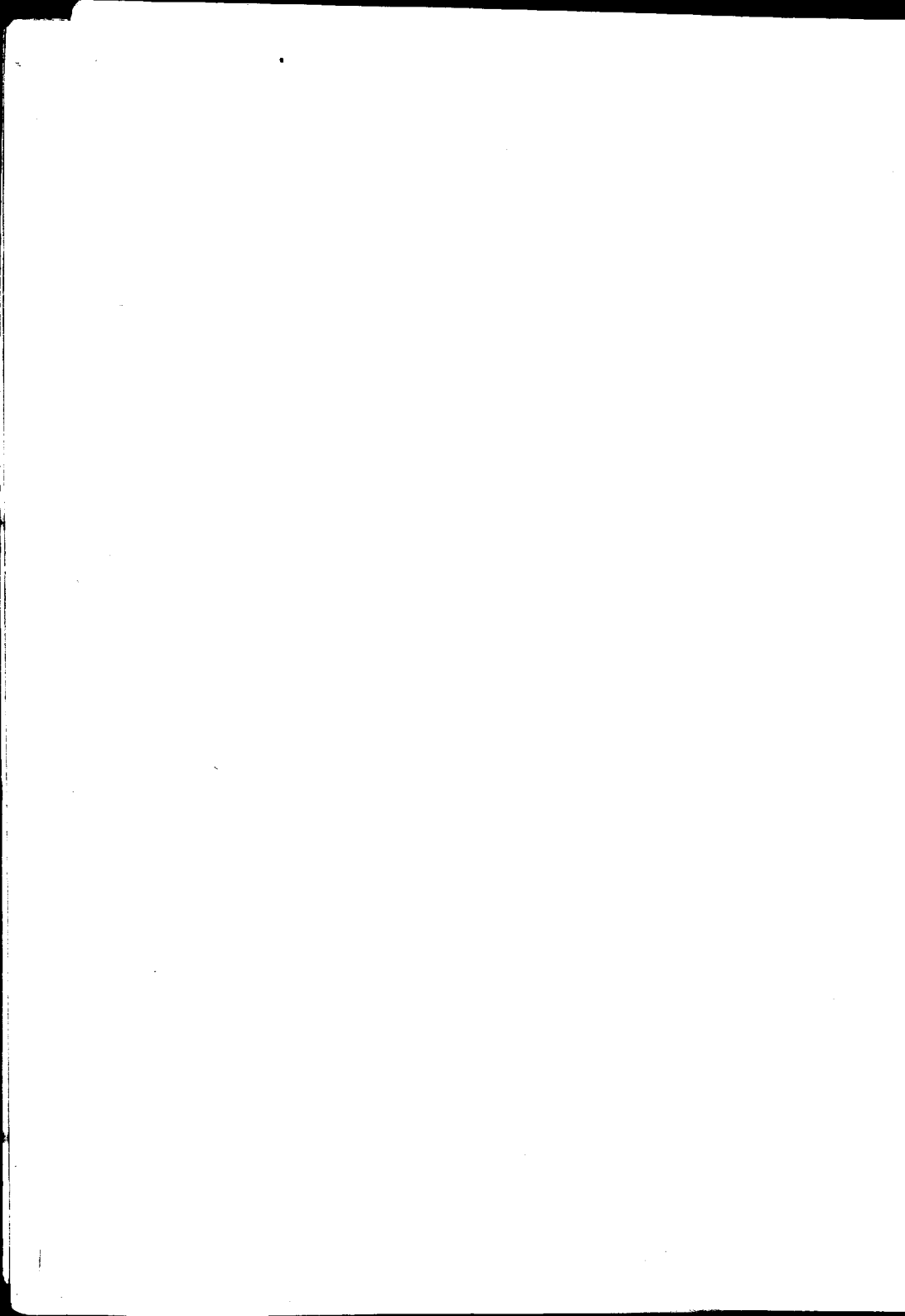
Theodor Friedrichson

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.



Mit Freuden ergreife ich die Gelegenheit allen meinen hochverehrten Lehrern an der hiesigen Hochschule, in's Besondere Herrn Professor Dr. Dragendorff, unter dessen Leitung diese Arbeit im pharmaceutischen Institute ausgeführt wurde, meinen herzlichen Dank auszusprechen.



Geschichte.

Die Zeit, in welcher die Aloe in Gebrauch kam, können wir nicht mit Bestimmtheit angeben, es scheint jedoch, dass sie und ihre heilsame Wirkung im letzten Jahrhundert v. Chr. in Europa bekannt wurden. Die ersten Aufzeichnungen rühren von Dioscorides ¹⁾ her, während Theophrast, Aristoteles und Hippokrates die Aloe gar nicht erwähnen. Eine Erzählung des Geographen Edrisi ²⁾ (XII. Jahrh.), die aber von anderer Seite als Fabel ³⁾ erklärt wird, deutet darauf hin, dass die Aloe schon vor Alexander des Grossen Zeit bekannt gewesen ist. Letzterer habe, von Aristoteles auf die Pflanze aufmerksam gemacht, griechische Colonisten nach Sokotora nach Vertreibung der früheren Einwohner gesandt, damit sie dort die Aloe anbauten. Sollte diese Erzählung wahr sein, so würden wir sicher eine Notiz darüber in Aristoteles Werken finden.

Es scheinen allerdings griechische Colonisten den Bau der Aloe auf Sokotora betrieben zu haben, aber wohl in späterer Zeit. Mohammedanische Reisende ⁴⁾ des IX. Jahrhundert und

1) Dioscorides Cap. XXII. Lib. III.

2) Geographie d'Edrisi traduite par P. A. Jaubert, Paris I. 1836 p. 47. — Dr. A. Petermann: Mitth. aus J. Pertes Geograph. Anstalt. Band für 1861. Heuglin's: Skizze der Inselgruppe v. Sokotora p. 149. — Kondracky Inaugural-Dissert. Dorpat 1873 p. 5.

3) Marco Paolo II. 343.

4) Avicennes Relations des Indes de la Chine de deux Voyageurs Mohammedans, qui y allèrent dans le neuvième siècle, traduites de l'Arabe Paris 1718, 113.

Masudi⁵⁾ (X. Jahrh.) erzählen, dass jene auf dieser Insel die Pflanze cultivirten, sie aber in dem nahen Arabien nicht angepflanzt werde.

Vergleicht man diese Angaben mit den früherer Autoren, wie Dioscorides, Plinius und Galen⁶⁾, die von der Sokotora-Aloe nichts zu wissen scheinen und neben anderen Ländern auch Arabien als Vaterland der Aloepflanze anführen, so findet sich darin ein Widerspruch und man könnte einerseits daraus schliessen, dass in jenem Lande eine Abnahme ihrer Cultur stattgefunden habe, oder dass andererseits die unter dem Namen „arabische Aloe“ in den Handel kommende Drogue von den benachbarten Inseln stammte, unter denen Sokotora nachher den ersten Rang einnahm. Die späteren Schriftsteller unterschieden die Sokotora-Aloe von der arabischen und schrieben ihr die grösste Wirksamkeit zu.

Auf der östlichen Hälfte des asiatischen Continents wird wohl die Aloe nicht heimisch gewesen sein. Den Chinesen ist sie zwar bekannt, doch scheint ihr ältester Name — „Lah-wei, Lü-wei“ nur für die Zunge dieses Volkes zugestutzt zu sein. Nach Pen Ts'au⁷⁾ soll die Mutterpflanze in Canton vorkommen.

Während die ersten europäischen Schriftsteller der indischen Aloe stets lobend gedenken, scheint der Werth derselben in ihrem Vaterlande selbst nicht in dem Masse, wie in Europa anerkannt zu sein, wofür die seltene Erwähnung dieses Heilmittels in den alten indischen Schriften, wie des Susrutas⁸⁾, spricht.

In den dem Mittelmeere angrenzenden Ländern und auf dessen Inseln hat der Bau der Aloe in Griechenland, auf den

5) Les Prairies d'Or, texte et traduction par Barbie de Meynard et Pavet de Courteille B. III. p. 36.

6) Liber VI.

7) Port Smith: Contribution towards the Materia med. of China p. 9.

8) Aijurvedas. Lat. v. Webers Hessler. Erlangen 1813.

griechischen Inseln und in Spanien eine Zeit lang einige Bedeutung gehabt.

In Spanien muss eine gute Drogue gewonnen sein, denn Thome Pyres, Apotheker in Cochin⁹⁾, schreibt an König Manuel von Portugal 1516, dass nächst der Sokotora-Aloe die von Valencia die beste sei, während die von Cambaya so gut wie gar keinen Werth habe. P. A. Matthiolus¹⁰⁾ in seinem Com. zum Dioscorides tadelt dagegen das an den Küsten Spaniens gewonnene Heilmittel.

In Italien, ausgenommen Apulien, muss die Aloepflanze nur als Zierstrauch angewandt worden sein, wenigstens ist mir kein dagegen sprechendes Citat eines Schriftstellers bekannt, wohl aber ist die apulische Aloe für den medizinischen Gebrauch dargestellt worden, wird aber gleich der spanischen von P. A. Matthiolus verworfen.

Auf der Insel Elba wurde ebenfalls Aloe angebaut und bildete bis zum Anfang des XIX. Jahrh. einen Ausfuhrartikel. Nach Jobst hat der Export in der Mitte dieses Jahrhunderts aufgehört.

Wir sehen also, dass die Aloe im Süden schon am Ende der alten Zeit bekannt war; von einer Anwendung derselben im mittleren Europa haben wir die ersten Nachrichten aus dem X. Jahrh. nach Chr. und zwar erfahren wir zuerst über dieselbe in den angelsächsischen Arzneibüchern und in einem Briefe des Patriarchen Helias von Jerusalem an Alfred den Grossen¹¹⁾. In Deutschland dagegen verlautet um diese Zeit nichts über die heilsame Pflanze, und die dortigen Aerzte haben, wohl nur durch die arabischen Schriften veranlasst, davon Gebrauch gemacht. Das Verdienst der Einführung der Aloe

9) Buchn. Rep. f. Pharm. 1834. B. 49 p. 440.

10) P. A. Matthiolus. Opera omnia. 1674. p. 508.

11) Flückiger und Hanbury. Pharmacographia. p. 617.

in diesem Lande wird Albertus Magnus und den Salernitanern zugeschrieben.

An der Südost- und Südküste Afrikas kommt die Aloe wild vor, wird aber nach Thunberg¹²⁾ erst seit 100 Jahren zur Darstellung der Droge benutzt. Er sah sie während seines Aufenthaltes in Afrika im Jahre 1773 von einem Farmer, Peter Witt, anfertigen, und 7 Jahre später kam sie auf den Londoner Markt, daselbst in kurzer Zeit eine bedeutende Stelle einnehmend.

Früher als vom Caplande aus wurde der Arzeneischatz von Westindien her mit einer Aloe bereichert. Die Mutterpflanze ist entweder dort einheimisch oder schon sehr früh von den Spaniern hingebacht, da aus den ersten Nachrichten, die uns über ihre Auffindung zugegangen sind, hervorgeht, dass sie wild wachsend entdeckt sei. Es ist dieselbe Pflanze, die auch am Mittelmeer vorkommt, die Aloe vulgaris. In seiner History of Barbados, London 1673, pag. 98 giebt Ligon an, dass er bei seinem Aufenthalte daselbst, 20 Jahre nach Ankunft der ersten Colonisten, den Saft verarbeiten sah, während die Droge erst 1693 im englischen Handel¹³⁾ vorkommt. — Noch später wurde auf Curaçao eine Pflanzung zur Hebung des Wohlstandes der Insel angelegt. Von deutschen Gelehrten beschrieb die Curaçao-Aloe zuerst Buchner¹⁴⁾, der von Güttner aus Leipzig eine Kiste dieser Droge zugesandt erhielt; sie war ihm früher unbekannt. Die Holländer hatten sie schon 1837 eingeführt und 1842 wurde eine Commission von der Regierung ernannt, um ihren Werth zu prüfen.

So erstreckt sich jetzt das Gebiet, auf dem die Aloe cultivirt wird, vom Osten Asiens über Afrika bis nach Amerika,

12) Thunberg Travals in Europa, Asia and Afrika II. 49, 50.
Flückiger and Hanbury. Pharmacographia. p. 618.

13) Dale Pharmacologia 361 (1693).

14) Buchn. Rep. R. II. B. XLV. p. 246.

welches uns einen werthvollen Theil des Arzeneistoffes liefert und könnte die Production desselben noch bedeutend vermehrt werden, falls nur die nöthige Nachfrage eintritt.

Nicht zu verwechseln mit der Aloe ist das Aloeholz, dessen schon in der Bibel ¹⁵⁾ unter dem Namen Ahaloth Erwähnung geschieht, und welches im Orient, wie vor vielen Jahrhunderten, so noch heutigen Tages als kostbares Räuchermitel geschätzt, auch zu den Latwergen (Madschn) zusammen mit Edelsteinen u. s. w. von den Hakim verwandt wird und von *Aquilaria Agallocha* Roxburgh (*Aquulariaceae*) einem auf den Bergen von Cochin-China, Laos, Assam und Silhet häufig vorkommenden Baume stammt. Ebenso darf die Aloepflanze nicht mit der vor etwa 100 Jahren auf die Inseln des Mittelmeeres verpflanzten *Agave americana* verwechselt werden. Aus dem Saft dieser zu den Amaryllideen gehörigen Pflanze, die erst im achten Jahre blüht und dann abstirbt, wird ein berauschendes Getränk bereitet.

15) *Pharmacographia, History of the principal drog.*

Fr. Flückiger and Daniel Hanbury 1874. p. 616.

Peter Matthiolum: *opera omnia lib. I. p. 67.*

Kondracky, *Inaugural-Dissertation, Dorpat 1873 p. 1.*

Bibel, Ps 45, V. 9, Sprüche Salom. Cp. 7. V. 17, Hohe Lied C. 4, V. 14, Evang. Joh. C. XIX V. 39.

Chemischer Theil.

Selten findet man einen Körper, der so viel und so lange im Gebrauch und dabei doch in chemischer Hinsicht noch so wenig erkannt ist, wie die Aloe. Die Schuld liegt nicht in der geringen Zahl darüber gelieferter Arbeiten, im Gegentheil, es sind derer so viele in der Litteratur verzeichnet, dass es schwer fällt sich durch die Menge der früheren Versuche hindurchzuarbeiten. Der Hauptgrund ist die Zersetzlichkeit der die Aloe zusammensetzenden Bestandtheile. Bei der Frage, wie weit jetzt die Zusammensetzung der Aloe erforscht ist, müssen wir uns gestehen, dass der Fortschritt nicht sehr gross ist. Der einzige bedeutendere Schritt ist von T. und H. Smith durch Entdeckung des Aloins gemacht worden, dabei sind wir aber auch stehen geblieben, und ehe wir nicht die chemische Constitution des letzteren genau kennen, werden wir wohl kaum etwas Bedeutendes in dieser Hinsicht zu verzeichnen haben. Tilden, sowie v. Sommarunga und Eggers, die sich mit der Untersuchung dieses Körpers beschäftigten, versprachen darüber noch weiteres zu veröffentlichen; doch sind seit der Zeit mehrere Jahre verflossen, ohne dass sie solches ausgeführt. Es würde mich freuen, wenn folgende „Beiträge zur Kenntniss der Aloe“ sie zur Bekanntmachung ihrer Resultate bewegen würden.

Die ersten Arbeiten zur chemischen Kenntniss der Aloe führte Trommsdorff aus, ihm folgten Pfaff, Branconnot, Liebig,

Bouillon Lagrange und Vogel, Meissner, Winkler, Herberger und noch eine Anzahl Anderer.

Da schon Dioscorides, Plinius und Galen den bitteren Geschmack als Characteristicum der Aloe anführten und sie nicht für einen einheitlichen Körper hielten, lag es nahe einen Versuch zur Isolirung des bitteren Stoffes zu machen.

Trommsdorff¹⁾ führte dieses auch in der einfachsten Weise aus; er trennte den in Wasser löslichen Körper, Seifenstoff, von dem darin unlöslichen, Harz, und fand ausserdem noch Eiweissstoff und wollte ferner auch Spuren von Gallussäure nachgewiesen haben. Diese von allen übrigen Chemikern bestrittene Behauptung hielt Peretti aufrecht.

In ähnlicher Weise haben auch Pfaff,²⁾ Bouillon Lagrange und Vogel³⁾ und Branconnot⁴⁾ gearbeitet. Pfaff wich nur darin ab, dass er die Aloe vorher in Alcohol löste, die Lösung eindampfte und so die in letzterem Lösungsmittel unlöslichen Substanzen abschied, dann aber verfuhr er wie die übrigen.

Sie glaubten in dem im Wasser löslichen Theil den Bitterstoff isolirt zu haben; dagegen spricht aber schon die Angabe Pfaff's, dass durch Säuren etwas harzige Substanz aus der Lösung seines Bitterstoffes gefällt wird.

Bei der Analyse fällt es auf, dass in der glänzenden Sokotora-Aloe nie, stets aber in der Leberaloe Eiweiss gefunden wird; daher muss man auf verschiedene Bereitungsart derselben schliessen, wodurch entweder bei ersterer Eiweissstoffe entfernt werden, oder überhaupt das Hineinkommen derselben verhindert wird. Natürlich muss je nach der Bereitung und

1) Trommsdorff Journal B. 14, 1805, p. 27.

Journ. de Pharm. T. 14, p. 1—27, 1806.

2) Pfaff's Materia medica B. 111 III p. 48.

3) Anal. de Chim. T. LXVIII, p. 155.

4) Anal. de Ch. et Ph. T. LXVIII, p. 18; Trommsdorff J. B. XVIII, p. 150; Journ. de Phys. LXXXIV, p. 334, 1817.

dem Alter der Aloe und der Menge Wasser, die zum Extrahiren derselben genommen wird, das Resultat verschieden sein.

So erhielten aus der Sokotora-Aloe:

Trommsdorff: 74,4% Seifenstoff, 25% Harz, 0,6% Pflanzenfaser, Spuren von Gallussäure.

Bouillon Lagrange und Vogel: 68% Seifenstoff, 32% Aloeharz.

Winkler: 50% Seifenstoff, 50% Aloeharz.

Branconnot: 73% Seifenstoff, 26% Aloeharz, 1% Verunreinigungen.

Aus einer Barbados-Aloe:

Trommsdorff: 81,25% Seifenstoff, 6,25% Harz, 12,5% Pflanzeneiweiss.

Bouillon
Lagrange } 52% Seifenstoff, 42% Harz, 6% Pflanzeneiweiss.
und Vogel }

Winkler: 60% Seifenstoff, 35% Harz, 5% Pflanzeneiweiss.

Auch Bullock, Lewes und Andere erhielten verschiedene Resultate, darin stimmen aber fast Alle überein, dass durch grössere Wassermengen bis auf einen kleinen Rest alles gelöst werden kann.

Branconnot, der namentlich das Verhalten der Aloe gegen Reagentien untersucht hatte und aus der Bitterkeit auf Constitutionsgleichheit schloss, sprach die Meinung aus, dass der Bitterstoff der Aloe wohl der Grundstoff der bitteren Säfte der meisten Pflanzen sei, wie der Synantheren und Cinchoneen, wo er wohl mit einem Gerb- oder ähnlichen Stoffe verbunden sei. Dieses hat sich freilich nicht bestätigt und würde jetzt von Niemand behauptet werden. Branconnot hielt das Aloeharz für eine Verbindung des Aloebitter mit Farbstoff. Von dem-

selben Gedanken geleitet wandten dann auch Winkler⁵⁾ und Herberger⁶⁾ andere Methoden zur Reindarstellung des Aloebitters an, Meissner⁷⁾ will sogar ein basisch reagirendes Alkaloid in der Aloe entdeckt haben. Er hat eine Aloelösung mit Bleiacetat versetzt, den Niederschlag abfiltrirt und zum Filtrate Schwefelsäure hinzugesetzt, worauf er Krystalle erhielt. Der aus diesen durch Zerlegung mit kohlensaurem Baryt erhaltene Körper bläute Lackmuspapier, schmeckte bitter und machte neben einem zweiten basischen Körper dem nicht bitteren Harze und einem Farbstoffe, der mit letzterem verbunden ist, die Bestandtheile der Aloe aus. Ausser ihm stellte Niemand mehr diesen Stoff dar und er selbst hat nichts weiter darüber veröffentlicht. Vom Aloine Smith's sowie von Herberger's unterscheidet er sich jedenfalls durch die schon vorher erwähnte Eigenschaft.

Winkler⁸⁾ wandte zur Reindarstellung des Bitterstoffes Natronsulfat an, während Herberger⁹⁾ die Aloe mit Magnesia-sulfat und Kalk behandelte. Ersterer erhitzte 240 Gramm Aloe mit 2400 Grm. Glaubersalz und 3900 Grm. Wasser bis zur Lösung, liess absetzen, filtrirte das ausgeschiedene Glaubersalz und Harz ab, verdampfte das Filtrat auf dem Dampfbade und entzog dem Rückstande durch Alcohol den Bitterstoff. Er erhielt 97,5 Grm. Aloebitter. Aus dieser Quantität geht hervor, dass entweder eine schlechte Aloesorte angewandt wurde, oder sich viel Aloin bei dieser Bereitungsart zersetzt haben muss. Die Beschreibung des erhaltenen Präparates passt auf eine gute Aloe, die mit ihm auch fast gleich zusammengesetzt ist.

5) Schwarze Pharmacol. II. Ausg. 294.

Trommsdorf Journ. XXII 1, 76, XXXIX, 37.

6) Trommsdorff Journ. XXXIX 37.

7) Pfaff's Materia medica VII p. 171.

8) Centralblatt II. p. 264. Buchn. Rep. f. Ph. I. R. 39 B. 40 S.

9) Buchn. Rep. f. Ph. I. R. 39 B. 40 S.

Herberger, der der Meinung war, Aloeharz halte den Bitterstoff zurück, behandelte Rückstände der Aloeextractbereitung mit Kalk und concentrirter Magnesiasulfatlösung 12 Stunden hindurch in der Wärme, filtrirte das Gelöste vom Harz und Gyps ab, setzte zur Abscheidung der in Lösung gegangenen Magnesia sauren phosphorsauren Kalk hinzu und dampfte nach dem Filtriren die Flüssigkeit ein. Den durch Ausziehen mit 95% Weingeist aus dem Verdampfungsrückstande erhaltenen Bitterstoff hielt er für einen basischen, das Aloeharz für einen säurenartigen nicht bitteren Körper und meinte, dass Letzterer Spuren des Ersteren mit grösster Hartnäckigkeit zurückhalte. Durch die geringe Bitterkeit seines Rückstandes schloss er auf ziemliche Reinheit desselben. Die Art und Weise der Bereitung und seine Beschreibung zeigen uns jedoch, dass beides nicht so ist, wie er es sich vorstellt, denn Aloebitter ist kein reines Präparat und das Harz hat durch die Behandlung mit Kalk eine Veränderung erlitten. Auch Bley¹⁰⁾, der Aloeharz im Alcohol löste und mit Bleiacetat fällte, will, ohne Näheres dafür anzugeben, es in einen basischen und sauern Theil dadurch zerlegt haben.

Nach diesen in kurzer Aufeinanderfolge erschienenen Arbeiten wurden mehrere Jahre hindurch keine ähnlichen geliefert. Die meisten Chemiker, die sich mit der Aloe beschäftigten, untersuchten die Zersetzungsproducte derselben, worüber freilich eine ganze Anzahl von Aufsätzen erschien. Erst Robiquet¹¹⁾ nahm jene Arbeiten wieder auf und stellte einen Stoff dar, den er Aloetin nannte. Unter diesem versteht man jetzt amorphes Aloin, einen Körper, der, wie ich später zeigen werde, in dem Sinne, wie er bis jetzt verstanden wird, nicht existirt.

10) Trommsdorf Journ. XXIV S. 2.

11) Journ. de Pharm. et de Chim. Sept. u. Oct. 1846, X. p. 167, 241. Buchn. Rep. 3. Pharm. II R. 44 B. 383 S.

Robiquet zog Sokotora-Aloe mit kaltem Wasser aus, verdampfte die Lösung bis zu einem bestimmten Volumen, versetzte sie mit Bleiacetat, filtrirte die ausgefallte Bleiverbindung ab und setzte zum Filtrate Ammoniak hinzu. Es entstand jetzt ein orangegelber Niederschlag, der mit Schwefelwasserstoff behandelt wurde. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit hinterliess beim Verdampfen eine amorphe Masse, die aus 27,69 % C, 10,77 % H, 61,54 % O zusammengesetzt war. Er hält diesen Körper für wirksamer als die Aloe, da 8 Theile desselben sich ebenso verhielten, wie 10 Theile der letzteren oder wie 50 Theile Cap-Aloe.

Bedenkt man, dass Aloin (Smith's) aus concentrirter Lösung durch basisches Bleiacetat gefällt wird und der lösliche, also wirksamere Theil der von Robiquet gebrauchten Aloe 85 % beträgt, so ist gerade zwischen 8 und 8,5 Theilen kein grosser, durch physiologische Versuche kaum festzustellender Unterschied. Dagegen ist die Angabe, dass es ebenso wie 50 Theile Cap-Aloe wirke, mit Reserve aufzunehmen, da ja diese ein stärkeres Abführmittel als die Sokotora-Aloe ist. Er tritt der Meinung Perettis, der in der Aloe drei Farbstoffe annahm, entgegen und erklärt sie als verschiedene Oxydationsstufen des Aloetins. Hierdurch ist freilich nicht ausgeschlossen, dass letzteres dadurch zu Farbstoffen umgewandelt wird, vielmehr beweisen dieses seine mit Salpetersäure erhaltenen Zersetzungsprodukte. Zugleich behauptet er von Neuem das Vorkommen von Gallussäure, wogegen jedoch sofort Buchner¹²⁾, der in demselben Jahre einen grösseren Aufsatz über Aloe veröffentlicht, auftritt und die Färbung durch Eisenchlorid als der Aloe eigenthümlich erklärt. Buchner versuchte auch zuerst durch Fällen des Harzes aus einer alcoholischen Lösung vermittelt Aether und Verdunsten der Lösung das Aloebitter herzustellen.

12) Buchn. Rep. f. Pharm. 1846. II R. 44 B. 347 S.

Bei Versuchen dieses durch Kohle zu entfärben fand er, dass letztere allmählich alles absorbire. Aber auch durch Behandlung einer Aloelösung mit Alaun, Eindampfen des Filtrates und Ausziehen des letzteren mit Alcohol stellte er das Bitter dar. Aus allen seinen Untersuchungen schloss er, dass letzteres ein nicht krystallinischer Stoff sei.

Diese Ansicht bestätigte sich nicht. Einige Jahre später fanden T. und H. Smith¹³⁾ in der Barbados-Aloe einen krystallinischen Körper, den sie als das wirksame Princip derselben hinstellten, jedoch nicht ohne Opposition, die auch noch heute fortbesteht, zu erregen. Zur Darstellung desselben hatten sie die Aloe mit kaltem Wasser extrahirt und die Lösung dann im Vacuum bis zu einem bestimmten Volumen eingedampft. Nach 3—4 Tagen hatten sich Krystalle ausgeschieden, die zwischen Papier gepresst und aus höchstens 65° heissem Wasser umkrystallisirt wurden; diese Krystalle nannten sie Aloin.

Jetzt endlich war ein chemisch scharf differenzirter Stoff dargestellt und es lag die Frage nahe, wieviel ist davon in der Barbados-Aloe enthalten und kann es auch aus den anderen Aloesorten gewonnen werden. Die erste Frage konnte man sich natürlich nur durch Ueberführung des Aloins in eine beständigere Form erklären, denn nur seiner leichten Zersetzbarkeit ist die spät erfolgte Entdeckung zuzuschreiben. So versuchten verschiedene Forscher theils andere Methoden der Darstellung zu finden, theils den krystallinischen Stoff in den übrigen Aloesorten nachzuweisen.

Schon 1852 veröffentlichte Pereira¹⁴⁾, er habe von Herrn Horner eine Flüssigkeit erhalten, die aus dem nicht eingedampften Saft der Aloe bestehe und von den Arabern am

13) Chem. Gaz. 1851, 107. N. J. Pharm. 19, 275.

Liebig und Kopp. Jahrb. 1850, 545.

Phil. Magaz. (3) 37, 481, Anal. d. Ph. 77, 208.

14) Pharm. Journ. and. Trans. Vol. XI. 1851—52. p. 439.

Rothen Meere verkauft werde. (Diese Substanz hatte Pereira bereits 1850¹⁵⁾ in seiner „Materia medica“ beschrieben). Dieser Saft liesse 2 Schichten erkennen, einen festen Bodensatz und eine dunkler gefärbte Flüssigkeit. Unter dem Mikroskop zeigte der Bodensatz deutliche Krystalle. Pereira war auch der erste, der auf Grund seiner Untersuchung aussprach, dass Leberaloe sich von der glänzenden durch Anwesenheit von Aloinkrystallen unterscheidet und dieser Unterschied nur durch die Bereitungsweise hervorgebracht werde. Hiezu meint Kondracki¹⁶⁾, nicht jede Leberaloe verdanke diese Eigenschaft blos den Aloinkrystallen, es kämen auch andere Ursachen hinzu. Ich glaube, dass von Allen, die auch später über dieses Thema geschrieben haben, die Zeit die vom Sammeln des Saftes bis zum Eindampfen vergangen ist, nicht berücksichtigt wurde. Liefert der Saft, wie Pereira angiebt 62 $\frac{1}{2}$ % Aloe, so bedarf es nicht langer Zeit zur völligen Eintrocknung und die Aloe wird, falls Aloin vorher auskrystallisiert war, auch bei Anwendung künstlicher Wärme, eine hepatica, wie die Barbados-Aloe, die stets auf letzterem Wege eingedampft eine Leberaloe liefert, als Beweis dient. Freilich ist hier die Zersetzbarkeit des Aloins in Betracht zu ziehen. Cap-Aloesaft wird sich anders verhalten als der von Barbados. Eine jede gute Leberaloe ist jedenfalls durch Aloinkrystalle undurchsichtig.

Pereira behauptet, Alocharz sei modificirtes Aloin und die in verschiedenen Aloesorten enthaltenen Aloine seien einander gleich, welcher Ansicht sich auch Stenhouse¹⁷⁾, der eine von ersterem erhaltene Probe der Krystalle qualitativ geprüft hatte, anschloss. Diese Meinung ist nachher widerlegt, wie auch meine Untersuchungen dagegen sprechen.

15) Vol. II. 1, p. 1077.

16) Inaugural-Dissert. Dorpat, 1873.

17) Philos. Magaz. (3) XXXVII. 48. Ph. Journ. and Trans. Vol. XI. p. 458. 1851—52.

Professor Schroff¹⁸⁾ untersuchte Aloepflanzen und stellte aus dem Saft älterer Exemplare der Sokotora-Aloe Aloin dar, welches er aus jüngeren Pflanzen nicht erhielt. Dieses stimmt auch mit den Untersuchungen Hansteins¹⁹⁾ über die Milchsaftgefäße, in denen in der Jugend sich ein farbloser Saft befinden soll, überein.

Haaxmann²⁰⁾, der das Curaçao-Aloin in einer Partie des betreffenden Saftes, welchen ihm der Gouverneur, Baron Raders, zugesandt hatte, zuerst fand, bestätigte durch Versuche mit demselben Pareiras Ansicht über die Bildung der glänzenden und Leber-Aloe, die auf Curaçao beide nur durch ein verschiedenes Verfahren beim Eintrocknen dargestellt würden, so dass sich hieraus die Controverse Schroffs und Moëts²¹⁾, von denen der eine in Curaçao-Aloe kein Aloin nachweisen konnte, der andere es bis 15 % daraus abschied, erklärt. Moët sprach auch zuerst die Ansicht aus, dass nicht nur Licht und Wärme, wie Haaxmann meine, das Auskrystallisiren verhindere, sondern auch der Sauerstoff der Luft dabei eine bedeutende Rolle spiele.

Robiquet²²⁾ veröffentlichte eine andere Darstellungsmethode des Aloins. Er übergoss einen Theil Aloe mit 2 Theilen luftfreiem Wasser, liess eine Viertelstunde stehen, überschichtete die hierauf dancanthirte Flüssigkeit mit Aether und stellte sie so lange bei Seite, bis sich Krystalle ausgeschieden hatten (etwa einen Monat). Diese Krystalle sammelte er, wusch sie

18) Buchn. Repert. B. II. p. 49. 1853.

19) Die Milchsaftgefäße und die verwandten Organe der Rinde. Berlin 1864.

20) Tijdschrift voor wetensch. Pharm. 2. Ser. 3. Jahrg.
Buchn. N. Rep. B. V. p. 345.

21) Tijdschrift voor wetensch. Pharmacie. II. Ser. III. Jahrg. p. 353.

22) Journ. de Pharm. et de Ch. 1856 p. 241, Buchn. N. Reper. B. V. p. 345.

mit kaltem Wasser, darauf mit 65 % Weingeist und krystallisirte sie zuletzt 5—6 Mal aus 85 % Weingeist um. Er will auf diese Weise bessere Resultate als Smith erlangt haben. Späterhin hat Orlowsky²³⁾ diese Vorschrift dahin modificirt, dass er Barbados-Aloe mit $1\frac{3}{4}$, andere Sorten mit 2 Theilen Wasser übergoss, zu ersterer nach dem Erkalten noch $\frac{1}{4}$ Theil hinzufügte, und dann bei Zimmertemperatur der Verdunstung überliess.

Anders ging Groves²⁴⁾, der aus der Sokotora-Aloe das Aloin isolirte, vor. Er löste dieselbe in kochendem Wasser auf, setzte zur erkalteten Lösung Salzsäure, filtrirte und dampfte im Wasserbade ein. Nach 8—14 Tagen war die Krystallisation beendet.

Tilden wandte zur Lösung der Aloe 9 Theile Wasser an und verdampfte im Vacuum, sonst verfuhr er wie Groves.

Kondracki²⁵⁾ wandte zuerst statt Salzsäure schweflige Säure, von der richtigen Voraussetzung ausgehend, dass letztere den Sauerstoff an seiner Einwirkung hindere, als Zusatz an.

Aus der flüssigen Aloe empfahl Robiquet das Aloin in der Weise darzustellen, dass man den Saft mit Wasser, dem auf 1 Liter 10—12 Tropfen Ammoniak hinzugesetzt sind, vermischt, rasch filtrirt und das auf dem Filtrum zurückbleibende Aloin aus Alcohol umkrystallisirt. Er erhielt dadurch 4—5 % Aloin. Von früheren Arbeiten wären die von Kosmann²⁶⁾ noch zu erwähnen. Er hatte die Aloe durch Wasser in einen löslichen (A.) und in einen unlöslichen Theil (B.) geschieden, letzteren mit Schwefelsäure gekocht theilte er wieder in einen löslichen (B.a.) und einen unlöslichen Theil (B.b.). Die Schwefelsäure

23) Zeitschr. f. anal. Chem. Fresenius. 1866 p. 309.

24) Pharm. Journ. and Trans. Vol. 16 p. 128. 1857.

25) Inaugural-Dissert. Dorpat 1873.

26) Journ. de Ph. et de Chim. 1861 XI 177 u. Bullet. de la Soc. chim. de Paris 1863. 530. — [Wittstein's Viertelj. B. 11 p. 232, B. 13 p. 584.

entfernte er durch kohlelsauren Baryt, die Lösung B.a. reducirte alkalische Kupferlösung und lieferte, der Gährung mit Hefe unterworfen, Kohlensäure und Alcohol. B.b. löste er in kohlelsaurem Natron und fällte dann mit Schwefelsäure aus dieser Lösung ein gelbes Harz, welches sich zum Theil in Aether löste. Den löslichen Theil nannte er Aloeresinsäure, Aloysäure, den unlöslichen dagegen Aloeretinsäure, Oxyaloylsäuretrihydrat. — Den löslichen Theil A behandelte Kosmann ebenso wie B mit Schwefelsäure. Hierbei bildete sich ein Harz, von welchem sich ein Theil in Aether löste, den er mit dem Namen Aloeressäure, Oxyaloylsäurehydrat bezeichnete; den Rückstand band er an kohlelsaures Natron, behandelte ihn mit Alcohol und nannte den ungelösten Theil Aloeretin und die nach dem Eindampfen der Alkohollösung erhaltene Substanz Aloeretsäure, Oxyaloylsäure.

Der Auffassung, dass in der Aloe ein Glycosid vorhanden sei, hat sich nur Rochleder,²⁷⁾ der als Spaltungsproduct Rottlerin und Glycose bezeichnet, angeschlossen, während alle übrigen, die nachher darüber gearbeitet haben (Tielden, v. Sommaruga, Eggers und Kondracki), dieses bestritten. Merkwürdig ist es jedenfalls, dass Kosmann gegen 16% Glycose durch seine Untersuchung gefunden hat. Es wäre hier die Frage berechtigt, ob er diese Untersuchungen stets mit derselben Aloe angestellt oder bei verschiedenen Proben dasselbe Resultat erhalten hat. Die Substanzen, die er als Säuren hingestellt, müssen jedenfalls noch einer eingehenden Untersuchung unterworfen werden, ehe man sie als selbständige chemische Körper gelten lassen kann. Es wäre wünschenswerth gewesen, dass der Entdecker derselben seine Untersuchungen fortgesetzt hätte. Die jetzt folgenden Arbeiten

27) Sitzungsber. d. math. naturw. Cl. d. Wien. Acad. d. Wiss. B. 47, Abth. II. p. 119.

beschäftigen sich hauptsächlich mit dem Aloin und seinen Zersetzungsprodukten. Diese Körper bilden die Hauptbestandtheile der Aloe. Kondracky geht sogar so weit alles übrige auszuschliessen. Tilden, der sich viel mit der Aloe beschäftigt hat, veröffentlichte eine grössere Reihe von Arbeiten im Pharm. Journ. and Trans., auch wären noch Flückiger, Kondracky, v. Sommaruga und Eggers, E. Schmidt und Liebelt zu erwähnen. Diesen Arbeiten schliesst sich auch die meinige an. Während der Untersuchung über den abführenden Stoff der Aloe gelang es mir aus der glänzenden Cap-Aloe, aus dem vorher noch kein Aloin isolirt war, letzteres darzustellen. So unternahm ich es die elementare Zusammensetzung desselben zu bestimmen und that dieses dann auch mit den übrigen, von denen das der Curaçao-Aloe bis jetzt nicht analysirt war. Auch einige Zersetzungsprodukte des Aloin, sowie letzteres in verschiedener Reinheit, analysirte ich, um daraus die Art der Zersetzung zu erkennen.

Zur Darstellung des Aloin arbeitete ich nach verschiedenen Methoden, um zu sehen nach welcher man die besten Resultate erhält. Schon Liebelt hatte gefunden, dass die von Smith zuerst angegebene, von Stenhouse modificirte Darstellungsweise, bei welcher er die Aloe mit 9 Theilen siedenden Wassers übergoss, 24 Stunden absetzen liess, filtrirte und das Filtrat im Vacuum bis zum 2fachen Gewicht der ursprünglichen Substanz eindampfte, die besten Resultate liefert. Auch ich muss mich diesem Urtheile anschliessen, da die nach jener Methode erhaltenen Krystalle nicht nur viel reichlicher, sondern auch weniger mit amorph ausgeschiedenen Oxydationsprodukten verunreinigt sind. Nach dem Lösen der Aloe setzte

ich stets ein wenig schweflige Säure hinzu, dampfte nachher die Lösung der Barbados-Aloe bis zu $1\frac{1}{3}$, der Cap- und Sokotora-Aloe bis zu $1\frac{1}{2}$ des Gewichts der genommenen Substanz ein und liess die eingedampfte Masse unter einer Aetherschicht auskrystallisiren. Wenn mir auch Anfangs die Darstellung auf diese Weise nicht immer gut gelang, so wurden doch durch später von mir angewandte Vorsichtsmassregeln die Resultate befriedigend. Auch die Robiquetsche Methode und diese mit Orłowsky's Modificationen lieferten mir brauchbare Resultate bei der Barbados-Aloe, bei der vom Cap und aus Sokotora gelang es mir nicht durch diese Behandlung Aloin zu erhalten, wohl aber aus dem als Rückstand hinterbleibenden Harze einer Cap (?) Aloe*). Bei Curaçao-Aloe erhielt ich bessere Resultate nach der zuletzt erwähnten Methode, als nach der von Smith und Stenhouse. Leichter gelang mir die Darstellung des reinen Aloins, dadurch dass ich die Curaçao-Aloe mit etwa 2 Theilen $60-70^{\circ}$ heissen luftfreien Wassers übergoss, nach einer halben Stunde decanthirte und den Rückstand mit heissem, schwefelige Säure enthaltenden Wasser behandelte. Die meisten Krystalle hatten sich dabei das erste Mal nicht gelöst, wie sie denn überhaupt in kochendem Wasser leicht, in kaltem dagegen schwer sich auflösen. Doch werde ich nochmals die Smith und Stenhouse'sche Methode bei dieser Sorte versuchsweise anwenden. Jedenfalls ist sie stets zu empfehlen, falls man eine dunkle, einer Aloe lucida gleichende Curaçao unter Händen hat. Die leberfarbene von Krystallen stark durchsetzte Aloe habe ich dagegen mehrere Mal auf die zuerst angegebene Weise mit gutem Erfolge verarbeitet.

Natal-Aloin habe ich nach Flückigers²⁸⁾ Darstellungsweise gewonnen, nämlich: durch Entfernen des amorphen Theiles mit 80 % Weingeist und nachherigem Umkrystallisiren des

28) Pharm. Journ. and Tr. Vol. II. Ser. 3. p. 193--196.

*) Die später mit Cap-Aloe 2 bezeichnete.

rückständigen Aloin aus Methyl- oder Aether-Alcohol. Aus Aether-Alcohol erhielt ich zwar ein schöneres Präparat, doch ist Methyl-Alcohol bequemer und liefert, falls man die heiss gesättigte Lösung der freiwilligen Verdunstung überlässt, sehr gut ausgebildete Krystalle. Durch sehr allmähliches Verdunsten entstanden $2\frac{1}{2}$ —3 mm. im Durchmesser enthaltende Tafeln. Aus Zanzibar-Aloe gelang es mir ein wenig krystallinische Substanz so spät darzustellen, dass ich vorläufig verzichten musste sie zu verwerthen. Sehr wichtig ist es, um rasche Krystallisation einzuleiten, einige Krystalle der betreffenden Substanz in die Lösung hineinzulegen, weil dann die sonst oft erst nach Tagen, ja Wochen beginnende Krystallisation meist schon nach ein paar Stunden eintritt. Der Zanzibar-Aloe und Aloe lucida versuchte ich das Aloin durch Essigäther und Aether zu entziehen, erhielt aber nach dem Verdampfen der Lösungsmittel eine ganz andere nicht krystallinische, in Wasser kaum, in Alcohol leicht lösliche, nicht abführend wirkende Substanz, die bei der Elementaranalyse 58,761 % C. 6,313 % H. lieferte.

Cap Aloin, welches bisher noch nicht dargestellt war, gelang mir zuerst auf die oben angegebene Weise aus einem Harze und aus einer im Vacuum eingetrockneten Aloe lucida nach der Smith und Stenhouse'schen Methode zu gewinnen. Späterhin habe ich es noch aus 5 von verschiedenen Handlungen bezogenen Proben der Cap-Aloe isolirt. Während beim ersten Mal die Krystallisation nach 8 Monaten begann und sehr langsam fortschritt, erhielt ich bei Zusatz von ein wenig krystallisirtem Aloin zur Flüssigkeit, die unter Druckverminderung abgedampft war, schon an demselben Tage eine geringe Anzahl von Krystallen, die sich im Laufe einer Woche bedeutend vermehrten, so dass sie $\frac{2}{3}$ — $\frac{3}{4}$ des Volumen der Substanz in compacter Masse ausmachten. Ein paar Mal erstarrte fast die ganze Masse zu einem Krystallbrei. Von der Sokotora-

Aloe muss ich dasselbe wiederholen. — Die einzige jetzt folgende Schwierigkeit bei der Aloindarstellung liegt in der Entfernung der Mutterlauge. Steht dem Arbeiter eine gute Centrifugalmaschine zu Gebote, so kann er sehr leicht eine bedeutende Menge Aloin erhalten. In Ermangelung einer solchen wusch ich die Krystalle, da bei Anwendung reinen Wassers stets eine Menge sich amorph ausscheidender Theile das Präparat verunreinigen, mit einer Mischung von möglichst wenig Alcohol mit Wasser, die ich in jedem Falle nach erst durch besondere Versuche festgesetzten Verhältnissen bereitete. Je nach der Alocart und je nach der Menge gelöster oxydirter Substanz variirte dieses zwischen 4 : 96 und 8 : 92. Auf diese Weise erhält man in kurzer Zeit ein sehr schönes, rein gelbes Aloin, das höchstens zum analytischen Gebrauch noch umkrystallisirt werden muss. Eine Barbados-Aloe lieferte, so behandelt, 23 % Krystalle, wobei gewiss eine noch grössere Menge beim Auswaschen in Lösung ging, da die eingedampfte Mutterlauge sich fast völlig zu einem Krystallbrei umwandelte. Leider habe ich keine quantitativen Versuche damals angestellt, glaube aber, dass mindestens 60 % vom Gewichte der Aloe askrystallisirt war und die 20—25 % gelöste Substanz noch enthaltende Mutterlauge zum Theil unverändertes Aloin enthielt.

Der grösste Theil einer guten Barbados-Aloe besteht also aus nicht verändertem Aloin; im löslichen Theile können meiner Meinung nach nur 5—10, im äussersten Falle 20 % schon oxydirter Theile enthalten sein; ich sage absichtlich nicht amorphe Substanz, denn eine solche existirt in einer wässerigen Lösung der Cap-, Barbados- und Sokotora-Aloe nicht, wohl aber erhält man durch rasches Eindampfen einen amorphen festen Körper. Wird dieser Process langsam ausgeführt, so enthält die Masse noch einen Theil in Krystallform ausgeschiedene Substanz. Beim Auflösen in wenig heissem Weingeist erstarrt die ganze Masse nach dem Erkalten zu einem Krystall-

brei. Bei grösseren Quantitäten dauert das Eindampfen längere Zeit, wobei andere Veränderungen hinzutreten.

Mit heissem Wasser bereitete und nach dem Erkalten filtrirte Lösungen von Barbados-, Cap- und Sokotora-Aloe unterwarf ich der Analyse; sie hinterliessen zuletzt eine nur wenig gefärbte, nicht bitter schmeckende Flüssigkeit im Dialysator. Auch diese war noch diffusionsfähig. Da das Wasser im unteren Gefäss das erste Mal nicht oft genug gewechselt war, so dass sich zuletzt Schimmelpilze eingefunden hatten, so wiederholte ich den Versuch nochmals mit Barbados- und Cap-Aloe und mit ersterer noch zum dritten Male; hierbei wechselte ich das unten befindliche Wasser täglich und erhielt dieselben Resultate.

Mithin existirt ein amorphes Aloin in einer so bereiteten Lösung nicht und ist folglich dieser oft gebrauchte Ausdruck in dem früheren Sinne nicht anwendbar.

Aus der Cap-Aloe habe ich 8—9% der Aloe und mehr Aloin auf dieselbe Weise, wie aus der Barbados-Aloe gewonnen. Aus der Mutterlauge schied sich beim Eindampfen eine dem Aussehen nach fast ebenso grosse Krystallmenge aus, die beim Waschen mit alcoholhaltigem Wasser aber noch mehr, als die erste Krystallisation an letzteres abgab, so dass ich dieses Mal nur 6% der Aloe erhielt. Die Waschwasser dampfte ich, und zwar die zuerst und die später abgelaufenen besonders ein, dabei erhielt ich aus allen Krystallisationen, namentlich erstarrte das zuletzt abgelaufene beim Eindampfen vollständig. Ich muss also auch für Cap-Aloe dasselbe, was ich von der Barbados-Aloe gesagt habe, gelten lassen. Bei Curaçao- und Zanzibar-Aloe möchte ich es nicht so strikt ansprechen, glaube es aber analog dem Vorigen annehmen zu können, während bei Natal-Aloe das Verhältniss ein anderes ist. Bei dieser lässt sich das Aloin leicht isoliren, es liefert aber keinen so grossen Procentsatz.

Durch das Vorhergehende erhält die Ansicht Kondracky's, Aloin sei alleiniger Bestandtheil des Aloesaftes, eine grössere Stütze, als sie früher besass. Doch kann ich ihm nur in sofern beistimmen, als das Aloin und seine Zersetzungsprodukte die Hauptmasse desselben ausmachen. Einige andere Bestandtheile sind in jeder Aloe nachzuweisen und Kondracky's Ausspruch, dass in den besseren Sorten fast kein Eiweiss vorhanden sei, hat nur auf die glänzenden Geltung. Auch der Aschengehalt ist keineswegs unbedeutend; er beträgt im Minimum 1,75 %, geht aber selbst bei unverfälschten Sorten bis auf 3,58 % hinauf, während der in 95 % Alcohol unlösliche Theil 3,14 und mehr Procent betragen kann. Doch kommen auch andere in Alcohol lösliche Stoffe vor, die möglicherweise zugleich mit dem Aloin gebildet sind, wie z. B. die durch Essigäther aus der Zanzibar-Aloe extrahirte Substanz. Die von Jundzill durch Benzin aus der mit Schwefelsäure erwärmten Aloe ausgeschüttelte, beim Verdunsten in Krystallform zurückbleibende Substanz bildet sich nicht bei einer gleichen Behandlung des Aloin. Auch kann Kondracky's Ansicht, das in der Pflanze schon gebildete Harz sei vielleicht nur amorph ausgeschiedenes Aloin, nach dem Vorhergehenden keine Berechtigung haben. Dasselbe gilt von der Meinung, ein Ferment führe das Aloin beim Kochen in den amorphen Zustand über.

Tilden behauptet, dass die Vorsichtsmassregeln, die Smith angiebt (Vermeidung von Siedhitze etc etc.) unnöthig seien, doch möchte ich dagegen anführen, dass ich wohl 12 Mal Barbados Aloe zu Aloin verarbeitet und wiederholt umkrystallirt und dabei erkannt habe, dass es wichtig ist das Wasser siedend zum Lösen zu nehmen, da sonst zu grosse Quantitäten gebraucht werden müssten, dann aber die Lösung nach 24 stündigem Stehen bei möglichst niedrigem Drucke einzudampfen. Es ist mir vorgekommen, dass dieselbe Lösung in 2 Partien unter einem Drucke von 300—320 und 400—430 mm. einge-

dampft im ersten Falle nach einigen Tagen zu einem völligen Krystallbrei erstarrte, im zweiten dagegen erst nach Wochen auszukrystallisiren begann. Jedenfalls wird durch die höhere Temperatur eine grössere Menge von Oxydationsprodukten gebildet, die das Auskrystallisiren des Aloin hindern. Aus diesem Grunde empfehle ich auch den Zusatz der von Kondracky zuerst angewandten schwefligen Säure, die vor anderen Säuren durch ihre Geneigtheit zur Oxydation vorzuziehen ist. Auch die Ueberschichtung mit Aether bildet ein Mittel, durch welches die Aloelösung vor der Einwirkung des Sauerstoffes geschützt ist. Ich habe Aloelauge mit auskrystallisirtem Aloin in dieser Art 10 Monate stehen lassen, ohne die geringste Veränderung wahrzunehmen, während bei Hintansetzung dieser Vorsichtsmassregel sich die Flüssigkeit in kurzer Zeit dunkler färbte und das schon auskrystallisirte Aloin seine krystallinische Struktur verlor, sich zu einer amorphen Masse umwandelte. Ganz ebenso verhielt sich reines in Wasser suspendirtes Aloin, während letzteres im trockenen Zustande sich scheinbar fast gar nicht verändert: ich sage scheinbar, denn in Wirklichkeit ist dieses bei dem Barbados-Aloin nicht der Fall, sondern findet eine langsame, erst nach Monaten bemerkbare Oxydation statt, die sich durch eine leichte Bräunung des Präparates offenbart. Bei den übrigen Aloinen ist letzteres nicht bemerkbar. Das oxydirte Aloin hat die Eigenschaft einen grossen Theil des nicht oxydirten in Lösung zu erhalten. So indifferent sich Aloin meist verhält, muss es mit dem Harze eine, wenn auch nur lockere Verbindung eingehen. Dieses ist erkennbar durch das Ausscheiden des Harzes aus einer Lösung nach Säurezusatz und kann hier meine bei Cap-Aloe gesammelte Erfahrung als Beweis dienen. Das nach dem Robiquet'schen Verfahren aus derselben ungelöst gebliebene Harz behandelte ich längere Zeit mit kaltem Wasser und zwar 6 Mal, jedes Mal 14 Stunden mit 2--3 Liter unter häufigem Umrühren. Die

drei ersten und drei letzten Auszüge dampfte ich auf dem Dampfapparate ab, ohne ein Vacuum anzuwenden; überschichtete die Flüssigkeit mit Aether und erhielt nach 6 Wochen in jedem Gefäss ansehnliche Krystallisationen. Aus der ersten Lösung der Aloe erhielt ich nach 4 Monaten Krystalle und zwar 25 grm. (Ich hatte 450 grm. in Arbeit genommen.) Dieses steht in keinem Verhältnisse zu der zu erwartenden Menge. Die Harzauszüge lieferten mir jeder einzeln 20 grm. Aloin. Hier muss ich ebenfalls bemerken, dass mehr als 2 Mal so viel auskrystallisirt war, aber beim Waschen der eine Theil wieder in Lösung ging. Ich hatte mithin fast 10 % Aloin aus dem Harze extrahirt. Die ganze Harzmasse betrug 30 % der Aloe; bei längerer Behandlung mit Wasser konnte beinahe der ganze Rest in Lösung gebracht werden, wie ich durch 3 Versuche mit verschiedenen Cap-Aloeproben mich überzeugt habe.

Aus den späteren Harzauszügen konnte ich kein Aloin darstellen, so dass ich annehmen muss, letzteres sei durch die 6 malige Extraction völlig oder fast völlig entfernt. Man könnte einwerfen, das Harz hielte einen Theil der Aloelösung zurück und in diesem sei das nachher gewonnene Aloin gelöst enthalten gewesen, oder ein Theil des Aloin sei gar nicht in Lösung gegangen. Sollte es wirklich möglich sein? Nehmen wir an, 135 grm. Harz hielten 250 grm. Lösung zurück (soviel war es,) so enthält die abgeessene Lösung 650 grm. Wasser plus 315 grm. Aloe, mithin bleiben 90 grm. des gelösten Theiles im Harz zurück. Nun hatte ich im Ganzen 40 grm. Aloin erhalten, während 50 grm. oder mehr beim Auswaschen wieder in Lösung gegangen waren. Es muss also ein Theil des Aloin vom Harz gebunden gewesen und durch Wasser eine Spaltung herbeigeführt sein. Auch das negative Resultat bei der Behandlung des Zanzibar-Aloin mit Essigäther zur Aloindarstellung spricht dafür, indem das reine Aloin sich in diesem Lösungsmittel leicht löst.

Um auf die Veränderungen des Aloin zurückzukommen, ist von Einigen Oxydation derselben durch den Sauerstoff der Luft, von Anderen reine Dehydratisation angenommen. Oxydation des Aloe bitter durch den Sauerstoff der Luft hatte schon Branconnot²⁹⁾ nachgewiesen durch Aufbewahren einer Lösung von Aloe in ganz, halb und zu ein Viertel gefüllten Flaschen, wobei die erste nach 2¹/₂ Monaten noch unverändert war, während die beiden anderen sich gefärbt hatten und von ihnen der Inhalt der bis zu einem Viertel gefüllten Flasche schleimig geworden war und mit Gerbsäure stärkere Niederchläge, als die Aloe gab.

Branconnots Versuche hatte auch ich vor dem Lesen seiner Arbeit wiederholt und dabei dieselben Resultate erhalten. Robiquet³⁰⁾ meint, die Wärme allein verwandle das Aloin in das Aloetin; Haaxmann will bei Curaçao Aloin beobachtet haben, dass letzteres durch Wasserzusatz in Harzkügelchen zerfalle und auch Wärme dasselbe leiste. Tielden³¹⁾ jedoch glaubt, dass Aloin durch Sauerstoff und Wärme, theils zu verändertem Aloin, theils zu Aloe harz umgewandelt werde; man könne Aloinlösung völlig eindampfen und bis zum Schmelzen erhitzen, beim Lösen erhalte man wieder Krystalle und die ganze Masse sei dadurch wenig verändert, nur etwas schwerer löslich geworden; die eingedampfte amorphe Substanz enthalte Aloinanhydrid. Späterhin behandelte Tielden³²⁾ Aloe harz mit kochendem Wasser und einigen Tropfen Essigsäure und führte dieses dadurch in einen, in heissem Wasser löslichen und einen, in demselben unlöslichen Theil über. Beide Theile erhitze er nachher in zugeschmolzenen Glasröhren auf 140° und ana-

29) Trommsdorff Journ. B. 18 p. 150.

30) Journ. de Phys. et de Ch. 1856 p 241.

31) Ph. Journ. and Trans. III. S. Vol. I. 1870 p. 375.

32) Pharm. Journ. and Trans. III. S. Vol III. p. 234 (1872.)

lysirte sie auch nach vorherigem Reinigen durch Lösen in Alcohol. Für den löslichen Theil erhielt er bei Barbados-Aloeharz

1)	61,60 % C	5,65 H	Theorie
2)	60,46 „	C 5,42 H	61,91 C = 5,31 H

bei Sokotora 60,46 „ C 5,69 H.

Für den unlöslichen Theil

bei Barbados Aloeharz	1)	62,18 C	5,66 % H
	2)	61,27 C	5,63 „ H
Socotora Aloe		61,94 C	5,64 „ H.

Der durch Kochen mit säurehaltigem Wasser in Lösung gebrachte Theil des Aloeharzes lieferte mit Salpetersäure behandelt viel Chrysaminsäure, auch Oxal- und Pikrinsäure. Der zurückgebliebene unlösliche Theil, ebenso behandelt, ergab viel weniger von diesen Produkten. Daraus schliesst Tielden, das erste sei ein Produkt der Condensation, durch Wasser entziehende Mittel auch darstellbar, während der zweite Theil durch einen zusammengesetzten Process sich bildet. Kondracky dagegen glaubt, dass eine Spaltung des Aloin in Aloebitter und Aloeharz eintrete, ersteres sei wasserreicher, letzteres wasserärmer als die Muttersubstanz, und veröffentlicht zur Bekräftigung dieser Ansicht eine Anzahl Analysen. —

Ehe ich weiter auf diese Punkte eingehe, will ich die Analysen des reinen und unreinen Aloin, sowie einiger Zeretzungsprodukte anführen und an der Hand derselben jene kritisch beleuchten. Die Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung führte ich durch Verbrennung der Substanz im Sauerstoffströme mit Kupferoxyd aus.

Die Substanzen trocknete ich, falls nicht anderes angegeben ist, über Schwefelsäure.

Barbados-Aloin.

Das zu dieser Analyse verwandte Aloin hatte ich 8 Mal zuerst aus schweflige Säure enthaltendem Wasser, nachher aus Alcohol umkrystallisirt und darauf bei 110° zwei Wochen getrocknet. Jetzt analysirte ich einen Theil, den anderen trocknete ich so lange bei derselben Temperatur, bis im Laufe eines Tages kein Gewichtsverlust stattfand und habe die Wassermengen bei den einzelnen Analysen in Abrechnung gebracht.

Die Substanz enthielt 0,721 % Wasser. 0,5075 grm. H₂O leeres Aloin hinterliess 0,006 = 1,182 % Asche.

A)	Substanz.	H ₂ O freie Subst.	aschenfr. Substanz.	CO ₂	H ₂ O
	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
1)	0,3609	0,3583	0,3541	0,7619	0,201
2)	0,3751	0,3724	0,3680	0,8004	0,2066
3)	0,2688	0,2666	0,2634	0,5699	0,1528
	C.	H.	C %	H %	O %
	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
1)	0,2078	0,0223	58,687	6,3076	35,0054
2)	0,2183	0,0230	59,3181	6,238	34,444
3)	0,1554	0,0170	59,998	6,444	33,558
	Mittelzahl		59,334	6,3299	34,3361
	Berechnet = C ₄₈ H ₆₀ O ₂₁ .				

Diese Zahlen weichen von denen, die Stenhouse erhalten hatte, ab und veranlassten mich das Aloin über Schwefelsäure zu trocknen. Dieser Process dauerte 5 Monate, worauf ich es analysirte. 0,4821 Grm. Substanz hinterliessen beim Verbrennen 0,0039 Grm. Asche = 0,809 %.

	H ₂ O freie Subst. Grm.	aschenfr. Substanz. Grm.	CO ₂ Grm.	H ₂ O Grm.	C. Grm.	H. Grm.
3)	0,27945	0,2772	0,5963	0,1475	0,1626	0,0164
4)	0,286	0,2837	0,6106	0,1498	0,1665	0,0166

In Procenten

	C.	H.	Mittelzahl
3)	58,670	5,913	C. 58,685
4)	58,701	5,867	H. 5,890
			O. 35,425

Berechnet = C₄₈ H₅₈ O₂₁.

Hierauf analysirte ich ein Präparat, das mehrere Mal umkrystallisirt und einige Tage im Vacuum getrocknet worden war. Die zurückgebliebene Feuchtigkeit bestimmte ich in einem Theil derselben durch längeres Erhitzen auf 100° und berechnete die gefundenen Zahlen auf wasserleere Substanz.

C) 0,3649 Grm. Substanz hinterliess beim Verbrennen 0,0017 Grm. Asche = 0,466 %.

	Substanz. Grm.	H ₂ O freie Subst. Grm.	aschenfr. Substanz. Grm.	CO ₂ . Grm.	H ₂ o. Grm.
5)	0,3501	0,3485	0,3415	0,7621	0,1925
6)	0,3067	0,3053	0,2991	0,6508	0,1603
7)			0,2139	0,4711	

Auf Procente berechnet

	C.	H.	Mittelzahl
5)	60,862	6,263	C. 60,090
6)	59,342	5,955	H. 6,109
7)	60,067	H.	O. 33,801

= C_{47,96} H_{57,86} O₂₀ oder C_{16,79} H_{20,25} O₇.

Ebenso analysirte ich unreines Aloin, theils wie A. bei 110° getrocknet, theils wie B. über Schwefelsäure.

Ersteres enthielt noch 0,674 % H₂O und 0,5911 Grm. der wasserleeren Substanz hinterliessen 0,0077 1,303 % Asche.

	Substanz.	H ₂ O	aschenfr.	CO ₂	H ₂ O
	Grm.	freie Subst. Grm.	Substanz. Grm.	Grm.	Grm.
8)	0,4039	0,4013	0,396	0,8525	0,1968
9)	0,494	0,4907	0,4843	1,0373	0,2398

Die zu den folgenden Verbrennungen gebrauchte Substanz enthielt 2,282% Asche.

	Substanz.	aschenfreie	CO ₂	H ₂ O
	Grm.	Substanz. Grm.	Grm.	Grm.
10)	0,5495	0,537	1,1563	0,2632
11)	0,4004	0,3913	0,8398	0,1362
12)	0,7933	0,7752		0,3855

Auf Procente berechnet

	C.	H.	Mittelzahl.
8)	58,716	5,552	C. 58,566
9)	58,416	5,502	H. 5,527
			O. 35,907

C. 48 H. 54 O 22 = Aloin — 4 H + 20.

10)	enthält 58,730	5,446	58,634
11)	58,538	5,461	5,716
12)		5,525	35,660

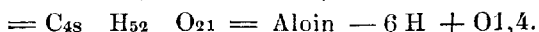
C₄₈ H₅₆ O₂₂ = Aloin — 2 H + 2 O

E) Aloeharz aus der Mutterlauge von Aloin erhalten, zum sechsten Male auskrystallisirt, wurde wie B. behandelt.

0,685 hinterliessen 0,02 Grm. Asche = 2,92%

	Substanz.	aschenfr.	CO ₂	H ₂ O	C.	H.
	Grm.	Substanz. Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
13)	0,3767	0,3656	0,7963	0,1777	0,2172	0,0197
14)	0,2977	0,2890	0,6367	0,1366	0,1736	0,0152
13)	59,402% C. 5,401% H.					
14)	60,082% C. 5,252% H.					

Im Mittel 59,742 % C. 5,327 % H. 34,931 % O.



F) Barbados-Aloin hatte ich im Wasser suspendirt stehen lassen. Nach 3 Monaten hatte es sich zum Theil mit brauner Farbe gelöst, zum Theil in eine amorphe Masse verwandelt. Bei 100° getrocknet ergab der in Lösung gegangene Theil folgende Zahlen: 0,532 Grm. hinterliessen 0,0053 Grm. Asche = 1 %.

	Substanz.	aschenfr. Substanz.	CO ₂ .	H ₂ O.
15)	0,2632 Grm.	0,2606 Grm.	0,556 Grm.	0,12735 Grm.
	= 0,15169 C 0,01415 H = 58,189 % C. 5,430 % H. 36,381 % O.			
	= C ₄₈ H ₅₄ O ₂₂ = Aloin - 4 H + O ₂ .			

Der ungelöste Theil

	Substanz.	aschenfr. Substanz.	CO ₂	H ₂ O
16)	0,2471 Grm.	0,2446 Grm.	0,5312 Grm.	0,12745 Grm.
	= C 0,1449 H 0,0142 = 59,228 % C 5,789 % H			
	C ₄₈ H ₅₆ O ₂₁ = Aloin - 2 H + O.			

G) Aus Barbados-Alocharz mit Wasser extrahirte Substanz wurde nach dem Eindampfen in Alcohol gelöst, eingetrocknet und bei 100° getrocknet. 0,9771 Grm. hinterliessen 0,0326 Asche = 3,336 %.

17)	Substanz 0,2985 Grm.,	aschenfreie Substanz 0,2885	lieferte 0,6208 CO ₂	0,148 H ₂ O = 0,169 C	und 0,0172 H.
	In Procenten C 58,677 H 5,969.				
18)	0,3542 Grm. Subst.	0,3424 Grm. aschenfr. Subst.	lieferten		
	0,7434 „	CO ₂ = 0,2027 „	C = 59,216 %		
	0,1817 „	H ₂ O = 0,0202 „	H = 5,897 „		
	Mittel aus beiden Analysen C 58,947 H 5,933 %.				
	C 48 H 58 O 21,4 = 2 Aloin + O ₃ .				

H) Durch Kochen der wässrigen Lösung und nachherigem Eindampfen amorph erhaltenes Aloin getrocknet lieferte beim Verbrennen 1,4179 Grm. = 0,0074 Grm. Asche = 0,522 %.

- 19) 0,4257 Grm. Subst. = 0,4235 Grm. aschenfr. Subst. gaben
 0,9209 „ CO₂ = 0,251 „ C = 59,306 %
 0,0213 „ H₂O = 0,024 „ H = 5,589 „
- 20) 0,4117 Grm. Subst. = 0,4096 Grm. aschenfr. Subst. gaben
 0,8904 „ CO₂ = 0,2428 „ C = 59,294 %
 0,2023 „ H₂O = 0,0225 „ H = 5,488 „
- 21) 0,4062 Grm. Subst. = 0,4041 Grm. aschenfr. Subst. gaben
 0,8747 „ CO₂ = 0,2380 „ C = 59,037 %
 0,200 „ H₂O = 0,0222 „ H = 5,499 „

Mittel der Analysen 59,212 C 5,525 H 35,463 O

C₄₇ H₅₄ O_{21,5} = 2 Aloin — 8 H + 3 O.

Ausserdem hatte ich auch ungereinigtes Aloeharz analysirt und dabei aus zwei Analysen als Mittel 63,109 % C 6,315 % H das zweite Mal aus 2 Analysen als Mittel 63,284 % C 6,116 % H erhalten. Doch enthielt dieses Harz auch in Alcohol unlösliche Theile; die Analyse hat zur Beurtheilung des Aloin keinen Werth.

Nehme ich die Formel C₄₈ H₅₈ O₂₀, da C₁₇ H₂₀ O₇ nicht so gut mit meinen analytischen Resultaten stimmt, an, so würde A 1 H₂O, B 1 O zu viel enthalten. Stenhouses Analyse liefert als Mittel C 59,315 H 5,88 O 34,805, bei 100° getrocknete Substanz C 60,51 H 5,57 O 33,92.

Für die erste Analyse erhielt er also C₄₈ H₅₇ O₂₁

Für die zweite Analyse erhielt er C₄₇ H₅₃ O₂₁

Das Plus von H in der ersten Analyse kann ich mir nur durch einen Fehler entstanden erklären; ich hatte nicht berücksichtigt, dass auch ein längere Zeit hindurch getrockneter Korken während der Verbrennung Wasser abgibt, wie ich

mich später stets durch Abwägen desselben überzeugt habe. In beiden Fällen ist jedenfalls durch das lange Trocknen eine Oxydation eingetreten. Dasselbe ist auch bei Stenhouse, wie aus der Analyse ersichtlich, der Fall, da der H Gehalt im Verhältniss zum O Gehalt mehr abgenommen hat. Aufmerksam wurde ich darauf, als ich Herrn E. Schmidt's Artikel über das Barbados-Aloin las, von dem ich durch Zufall nicht früher als gegen Ende meiner Arbeit Einsicht bekommen konnte. Auch Liebelt hatte andere Zahlen als Stenhouse erhalten und schloss daraus, dass Stenhouse kein richtiges oder reines Barbados-Aloin in den Händen gehabt habe. Ersteres ist kaum anzunehmen, denn die Barbados-Aloe ist von den anderen nicht schwer zu unterscheiden; so könnte Letzteres der Fall sein, oder ein anderer Grund dieses verursachen. Es könnten möglicherweise verschiedene Aloine in derselben Drogue enthalten oder wie E. Schmidt, dem ich mich anschliesse, glaubt, eine Oxydation eingetreten sein. Zur Motivirung meiner Abweichung bei Berechnung der Formel führe ich an, dass die Zersetzungsprodukte jedenfalls eine höhere Formel als diese erfordern. Hauptsächlich that ich dieses, um die in Procenten deutlich erkennbaren Unterschiede der einzelnen Analysen nicht bei der Berechnung der Formel verschwinden zu lassen. Auch die Zersetzungsprodukte werden bei diesen Zahlen übersichtlicher.

Cap-Aloin.

Zu den Analysen verwandte ich aus hier käuflicher Cap-Aloe und aus einer von Gehe & Comp. bezogenen, im Vacuum getrockneten Aloe, bereitetes Aloin an. Ausserdem jedoch noch ein Präparat aus einer Drogue, die äusserlich einer Cap-

Aloe sehr ähnlich war, dessen Aloin aber einige andere Reactionen gab. Ich werde letzteres stets mit Cap-Aloin 2 bezeichnen.

A) Das Aloin der von Gehe bezogenen Aloe lieferte über Schwefelsäure getrocknet folgende Zahlen: 0,521 Grm. hinterliess 0,0058 Asche = 1,113 %.

- 22) 0,1687 Grm. Subst. = 0,1668 Grm. aschenfr. Subst. gaben
 0,3636 „ CO₂ = 0,099 „ C = 59,443 %
 0,092 „ H₂O = 0,0102 „ H = 6,129 „
- 23) 0,2555 Grm. Subst. = 0,2527 Grm. aschenfr. Subst. gaben
 0,5503 „ CO₂ = 0,150 „ C = 59,402 %
 0,1393 „ H₂O = 0,0155 „ H = 6,126 „

Mittel dieser Analysen C 59,422% H 6,127% O 34,451%.

Aloin aus hier käuflicher Cap-Aloe wurde, nachdem es einige Tage über Schwefelsäure gestanden, analysirt und die zurückgehaltene Wassermenge in einer besonderen Portion bestimmt.

B) 0,7390 Grm. hinterliessen 0,003 Grm. Asche = 0,406%.

- 24) 0,3253 Grm. Subst. = 0,3240 Grm. aschenfr. Subst. gaben.
 CO₂ 0,7035 Grm. = 0,1919 Grm. C = 59,217 %
 H₂O 0,1753 „ = 0,0195 „ H = 6,012 „

Die Formel, die sich aus diesen 3 Analysen ergibt, ist C₄₆ H₅₆ O₂₀.

Cap-Aloin II.

C) 0,7366 Grm. hinterliessen 0,002 Grm. Asche = 0,272%.

- 25) 0,2495 Grm. Subst. = 0,2488 Grm. aschenfr. Subst. gaben.
 CO₂ 0,5396 Grm. = 0,147 Grm. C = 59,144 %
 H₂O 0,1304 „ = 0,0145 „ H = 5,823 „
- 26) 0,3379 Grm. Subst. = 0,3370 Grm. aschenfr. Subst.
 CO₂ 0,7275 Grm. = 0,198 Grm. C = 58,878 %
 H₂O 0,1732 „ = 0,0192 „ H = 5,710 „

- 27) 0,2501 Grm. Subst. = 0,2494 Grm. aschenfr. Subst.
CO₂ 0,5380 Grm. = 0,1467 Grm. C = 58,832 %
H₂O 0,1311 „ = 0,0146 „ H = 5,840 „
- 28) 0,2504 Grm. Subst. = 0,2497 Grm. aschenfr. Subst.
H₂O 0,1389 Grm. = 0,0154 Grm. H = 6,180 %.
- 29) 0,3184 Grm. Subst. = 0,3175 Grm. aschenfr. Subst.
CO₂ 0,6939 Grm. = 0,189 Grm. C = 59,598 %.

Mittelzahl 59,112 C. 5,888 H. 34,954 O.

daraus berechnet sich C₄₅ H₅₄ O₂₀.

D) Aus derselben Aloe aus dem Harze durch Auslaugen mit kaltem H₂O gewonnenes Aloin

- 30) 0,263 Grm. Subst. = 0,262 Grm. aschenfr. Subst.
CO₂ 0,5691 Grm. = 0,1552 Grm. = 59,1758 %
H₂O 0,1403 „ = 0,0156 „ = 5,9435 „
- 31) 0,2912 Grm. Subst. = 0,2902 Grm. aschenfr. Subst.
CO₂ 0,6299 = 0,1718 C = 59,155 %
H₂O 0,1582 = 0,0176 H = 6,053 „

Mittel C 59,165 % H 5,998 % O 34,817 %

also gleichfalls C₄₅ H₅₄ O₂₀.

E) Aus dem zweiten Wasserauszuge desselben Harzes erhaltene Aloin-Krystalle 0,808 Grm. hinterliessen 0,003 Grm. Asche = 0,371 %.

- 32) 0,2597 Grm. Subst. = 0,2587 Grm. aschenfr. Subst.
CO₂ 0,561 = 0,1530 C = 59,134 %
H₂O 0,1353 = 0,0150 H = 5,810 „

Soll ich hier nicht ein anderes Aloin annehmen, so muss ebenfalls eine Oxydation während des Trockuens über Schwefelsäure eingetreten sein. Ersteres ist wahrscheinlicher, da die späteren aufgeführten Reactionen dafür sprechen.

Die folgenden Analysen hatte ich mit aus diesem Aloin dargestellten Zersetzungsprodukten angestellt, weshalb ich sie auch auf die mit ihm erhaltenen Zahlen berechnen werde.

F) Aloin, das ebenso wie Barb-Aloin H durch Kochen der Lösung und Eintrocknen amorph erhalten war.

0,8443 Grm. hinterliessen 0,0071 Asche = 0,841 %

0,3854 Grm. Subst. = 0,3822 Grm. aschenfr. Subst.

33) CO_2 = 0,8254 Grm. = 0,2251 Grm. C = 58,905 %

H_2O = 0,1853 „ = 0,02059 „ H = 5,388 „

34) 0,2755 Grm. Subst. = 0,2731 Grm. aschenfr. Subst.

CO_2 = 0,5889 Grm. = 0,1606 Grm. C = 58,792 %

H_2O = 0,1383 „ = 0,0154 „ H = 5,625 „

35) 0,3984 Grm. Subst. = 0,3950 Grm. aschenfr. Subst.

H_2O = 0,1937 Grm. = 0,0215 Grm. H = 5,448 %

G) Aloc-Mutterlunge wurde eingedampft, in Alcohol gelöst, filtrirt, und bei 100° getrocknet.

0,9772 Grm. hinterliessen 0,0087 Grm. Asche = 0,890 %

36) 0,4798 Grm. Subst. = 0,4755 Grm. aschenfr. Subst.

CO_2 1,0175 Grm. = 0,2775 Grm. C = 58,356 %

H_2O 0,2153 „ = 0,0239 „ H = 5,031 „

36) 0,3012 Grm. Subst. = 0,2985 Grm. aschenfr. Subst.

CO_2 0,6398 Grm. = 0,1745 Grm. C = 58,452 %

H_2O 0,1338 „ = 0,0149 „ H = 4,980 „

Im Mittel = C 58,404 %, H 5,005 %.

Hieraus berechnet sich $\text{C}_{45} \text{H}_{46} \text{O}_{21}$.

H) Eine andere Mutterlauge ebenso wie G behandelt.

38) 0,2906 Grm. Subst. = 0,2873 Grm. aschenfr. Subst.

0,9007 Grm. hinterliessen 0,0101 Grm. Asche = 1,121 %

CO_2 0,6056 Grm. = 0,1652 C = 57,494 %

H_2O 0,1385 „ = 0,0154 H = 5,356 „

O = 36,150 „

Demnach $\text{C}_{45} \text{H}_{50} \text{O}_{21}$.

J) Nach mehrmaligem Auskochen mit Wasser zurückgebliebenes Harz wurde wie G in Alcohol gelöst und ebenso behandelt.

0,3192 Grm. aschenfr. Subst. lieferten beim Verbrennen:

39) CO_2 0,7985 Grm. = 0,2178 C = 68,221 %

H_2O 0,1607 „ = 0,0179 H = 5,595 „

$\text{C}_{45} \text{H}_{44} \text{O}_{13}$.

Aus einer *Aloe lucida* (1) war durch Kochen mit Essig-Aether, durch welches ich das Aloin zu isoliren hoffte, eine amorphe in Wasser nicht in Alcohol leicht lösliche Substanz aufgelöst worden, die in Gaben von 0,2—0,3 grm. keine abführende Eigenschaft zeigte, sehr hartnäckig das Lösungsmittel zurückhielt und nicht bitter schmeckte.

Bei der Analyse gab sie, nach dem Trocknen über Schwefelsäure folgende Zahlen:

0,3118 Grm. Substanz lieferten

C_2O 0,6718 Grm. = 0,1821 C = 58,761 %

H_2O 0,1773 „ = 0,197 H = 6,313 „

O = 34,926 „

auf 48 C berechnet würde diese Substanz die Formel $\text{C}_{48} \text{H}_{62} \text{O}_{21}$ besitzen, also eine dem Aloin sehr ähnliche Zusammensetzung haben.

Curaçao-Aloin.

A) Wurde über Schwefelsäure 5 Monate getrocknet.
0,5643 grm. hinterliessen nur Spuren von Asche.

40) 0,3267 grm. Substanz lieferten

0,7014 CO_2 = 0,1913 C = 58,553 %

0,1597 H_2O = 0,0177 H = 5,431 „

- 41) 0,2958 Grm. Substanz lieferten
0,6387 CO₂ = 0,1742 C = 58,888 %
0,1465 H₂O = 0,0163 H = 5,503 „
Das Mittel C 58,721 %, H 5,457 %, O 35,812
ergiebt C₄₄ H₄₉ O₂₀.

B) Ebenso behandeltes unreines Curaçao-Aloin, gab beim Verbrennen von 0,7022 = 0,0012 Asche = 0,171 %.

- 42) 0,27105 Grm. Substanz gaben 0,2706 aschenfreie Substanz.
H₂O 0,131 = 0,0146 = 5,379 % H.
43) 0,2747 Grm. Subst. = 0,2742 Grm. aschenfr. Subst.
CO₂ 0,5848 = 0,1595 C = 58,159 %
H₂O 0,1357 = 0,0151 H = 5,498 „
Das Mittel C 58,159 %, H 5,439 %, O 36,402.
Berechnet C₄₄ H₄₉ O₂₀.

Die Sauerstoffzunahme ist hier sehr gering. Auf 3 Molecule Aloin 1 O.

C) Frisch umkrystallisiertes Aloin wurde einige Tage im Vacuum getrocknet, dann analysirt. Der Wassergehalt wurde in einer besonderen Portion durch Trocknen bei 100° bestimmt.

- Aschengehalt 0,270 %.
- 44) 0,2813 Grm. Subst. = 0,2805 aschenfr. Subst.
CO₂ 0,6069 Grm. = 0,1645 Grm. C = 59,000 %
H₂O 0,1411 „ = 0,0157 „ H = 5,627 „
- 45) 0,4339 Grm. Subst. = 0,427 Grm. wasserfr. Subst.
0,4258 aschenfr. Substanz.
CO₂ 0,9135 Grm. = 0,2491 C = 58,507 %
H₂O 0,2094 „ = 0,0233 H = 5,464 „
- 46) 0,3165 Grm. Subst. 0,3115 H₂O fr. Subst. 0,3106 aschenfr. S.
CO₂ 0,6650 Grm. = 0,1814 C = 58,389 %
Das Mittel. C 58,632 %, H 5,545 %, O 35,823 %.
entspricht C₄₄ H₄₉ O₂₀.

- D) Curaçao Aloin ebenso wie Cap. Aloin II, F. behandelt:
0,874 Grm. hinterliessen 0,005 Asche = 0,572 %
47) 0,3478 Grm. Substanz = 0,3458 aschenfreie Subst.
CO₂ 0,7451 Grm. = 0,2032 Grm. C = 58,763 %
H₂O 0,1677 " = 0,0186 " H = 5,888 "
O = 35,849 "

ergibt C₄₄ H₄₃ O₂₀.

Natal-Aloin.

A) Ueber Schwefelsäure getrocknet und verbrannt hinterliess es 0,06 % Asche.

- 48) 0,2702 Grm. Subst. = 0,270 Grm. aschfr. Subst. lieferte:
CO₂ 0,5787 Grm. = 0,1578 Grm. C = 58,455 %
H₂O 0,1447 " = 0,0161 " H = 5,955 "
49) 0,3117 Grm. Subst. = 0,3115 aschenfreie Subst. lieferte:
CO₂ 0,67 Grm. = 0,1827 Grm. C = 58,660 %
H₂O 0,1708 " = 0,0171 " H = 6,092 "
50) 0,3749 Grm. Subst. 0,37475 aschenfr. Subst. lieferte:
CO₂ 0,8112 Grm. = 0,2212 Grm. C = 59,036 %
H₂O 0,2005 " = 0,0223 " H = 5,944 "
51) 0,3248 Grm. Subst. 0,3246 Grm. aschenfr. Subst.
CO₂ 0,71 Grm. = 0,1936 Grm. C = 59,654 %
H₂O 0,1829 " = 0,02032 " H = 6,261 "
52) 0,5278 Grm. = 0,5276 Grm. aschenfreie Substanz.
CO₂ 1,139 Grm. = 0,3106 Grm. C = 58,874 %

Die Mittelzahl C 58,936 H 6,016 O 35,048

giebt berechnet C₄₅ H₅₅ O₂₀ oder C₁₈ H₂₂ O₈.

B) Frisch umkrystallisiertes Natal-Aloin bei 100 ° getrocknet. 0,7177 Grm. hinterliess 0,0015 Grm. Asche = 0,209 %

- 53) 0,3126 Grm. Substanz = 0,3119 Grm. aschenfreie Subst.
CO₂ 0,6761 Grm. = 0,1844 Grm. C = 59,119 %
H₂O 0,165 „ = 0,0183 „ H = 5,881 „

C) Natal-Aloin wie Cap.-Aloin II F behandelt:

0,5742 Grm. hinterliess 0,0053 Grm. Asche = 0,923 %;
es enthielt 0,662 % Wasser.

- 54) 0,3005 Grm. Subst. = 0,2985 Grm. Trockensubstanz
= 0,2957 aschenfreie Substanz.
CO₂ 0,6522 Grm. = 0,1779 Grm. C = 60,1557 %
H₂O 0,1551 „ = 0,0172 „ H = 5,827 „

- 55) 0,303 Grm. Substanz = 0,3014 Grm. Trockensubstanz
= 0,2986 aschenfreie Substanz.
CO₂ 0,6483 Grm. = 0,1768 Grm. C = 59,203 %
H₂O 0,1557 „ = 0,0173 „ H = 5,793 „

- 56) 0,3951 Grm. Substanz = 0,393 Grm. Trockensubstanz
= 0,3⁹⁴ aschenfr. Substanz.
CO₂ 0,8610 Grm. = 0,2348 Grm. C = 60,299 %
H₂O 0,2052 „ = 0,0228 „ H = 5,855 „

- 57) 0,3589 Grm. Substanz = 0,35705 Grm. Trockensubstanz
= 0,3537 aschenfreie Substanz.
H₂O 0,1856 Grm. = 0,020622 Grm. H = 5,830 %

Der Mittelzahl C 59,779 %, H 5,826 %, O 34,395 %

entspricht C₄₅ H_{53,5} O_{19,7}.

Flückiger, der das Nat-Aloin zuerst dargestellt hatte, erhielt bei der Analyse C 59,56 %, H 6,1 % nahm aber bei der Berechnung 59,47 % C und 5,54 % H an; wesshalb er den Wasserstoffgehalt so verringert, während derselbe bei den Analysen sehr gut stimmt, lässt sich nur durch den Wunsch, es dem Barb Aloin isomer zu stellen, erklären. Ebenso verfuhr Tilden der 59,56 % C und 5,965 % H erhielt und vom letzteren bei der Berechnung 5,55 % H annahm. Flückigers

Analyse stimmt auch die Formel $C_{45} H_{57} O_{20}$ oder $C_{51} H_{62} O_{22}$ (nicht H_{56}). Tildens $C_{46} H_{55} O_{20}$.

Sokotora-Aloin.

Aus schwachem Weingeist umkrystallisiertes Aloin stand einige Tage im Vacuum, wurde dann analysirt und die Feuchtigkeit in einem Theile bestimmt.

0,4535 Grm hinterliess 0,006 Grm. = 0,132 %

58) 0,3317 Grm. Subst. = 0,3313 Grm. aschenfreie Subst.

CO_2 0,7195 Grm. = 0,1962 Grm. C = 59,236 %

H_2O 0,1712 „ = 0,0190 „ H = 5,742 „

59) 0,3256 Grm. Subst. = 0,3252 aschenfr. Subst.

CO_2 0,709 Grm. = 0,1934 Grm. C = 59,466 %

H_2O 0,1669 „ = 0,0185 „ H = 5,703 „

Mittel C 59,350 H 5,722 O 34,928.

$C_{54} H_{52} O_{20}$.

B) Sokotora Aloin, das 5 Monate über Schwefelsäure getrocknet war.

0,3491 Grm. hinterliess 0,0019 Grm. Asche = 9,544 %.

60) 0,3135 Grm. Subst. = 0,3118 Grm. aschenfr. Subst.

CO_2 0,6802 Grm. = 0,1855 Grm. C = 59,497 %.

H_2O 0,1544 „ = 0,0172 „ H = 5,502 „

61) 0,3962 Grm. Subst. = 0,3940 Grm. aschenfr. Subst.

H_2O 0,1890 Grm. = 0,021 Grm. H = 5,3293 %.

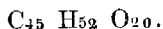
62) 0,2796 Grm. Subst. = 0,2781 Grm. aschenfr. Subst.

CO_2 0,6032 Grm. = 0,1645 Grm. C = 59,159 %.

H_2O 0,1395 „ = 0,0155 „ H = 5,574 „

63) 0,258 Grm. Subst. = 0,2566 Grm. aschenfr. Subst.
 CO₂ 0,5600 Grm. = 0,1527 Grm. C = 59,521 %.
 H₂O 0,129 „ = 0,0143 „ H = 5,586 „

64) 0,3121 Grm. Subst. = 0,3104 Grm. aschenfr. Subst.
 CO₂ 0,6763 Grm. = 0,1844 Grm. C = 59,422 %.
 H₂O 0,1716 „ = 0,0191 „ H = 6,143 „
 Mittelzahl 59,397 % C 5,627 % H.

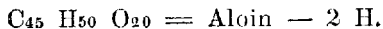


C) Wie Cap-Alcin II. F. behandeltes Sokotora-Alcin.
 0,8226 Grm. hinterliess 0,0091 Grm. Asche = 1,006 %.

65) 0,3261 Grm. Subst. = 0,3225 Grm. aschenfr. Subst.
 CO₂ 0,7043 Grm. = 0,1921 Grm. C = 59,562 %
 H₂O 0,1587 „ = 0,0176 „ H = 5,468 „

66) 0,3960 Grm. Subst. = 0,3916 Grm. aschenfr. Subst.
 CO₂ 0,8536 Grm. = 0,2328 Grm. C = 59,445 %.
 H₂O 0,1939 „ = 0,02154 „ H = 5,501 „

67) 0,3376 Grm. Subst. = 3339 Grm. aschenfr. Subst.
 CO₂ 0,7280 Grm. = 0,1985 Grm. C = 59,4687 %.
 H₂O 0,1663 „ = 0,0185 „ H = 5,534 „
 Mittelzahl C 59,492 % H 5,501 O 35,007.



Zwischen dem bei 100° getrockneten und dem 5 Monate über Schwefelsäure gestandenen Alcin ist kein Unterschied, wohl aber ist bei den letzten Analysen eine Wasserstoffabnahme zu bemerken.

Alle mit reinem Material dargestellten Zersetzungsprodukte zeigen ein Minus von H. und ein Plus von O. In welcher Weise hier der H. entfernt ist, ob durch Condensation mit gleichzeitigem Wasseraustritt, nach begonnenem Oxydationsprocesse, oder durch letzteren Process allein, kann durch diese Analysen

nicht entschieden werden. Wohl aber geht aus ihnen hervor, dass die in der Mutterlange gelöst bleibenden Zersetzungsprodukte kein Plus von H., und die amorphen Rückstände ebenso kein Minus von O. aufweisen können. Auch ich habe die Mutterlange von Cap-Aloc analysirt und dabei keine grössere Wasserstoffmenge, als sie das Aloin besitzt, nachweisen können.

Hierbei will ich bemerken, dass das Harz die letzten Wassertheile sehr schwer abgibt und, um dieses zu erzielen, es einige Wochen hindurch getrocknet werden muss.

Von der vorher erwähnten Mutterlange Cop. Al. G. hatte ich nach einwöchentl. Stehen über Schwefelsäure einen Theil untersucht. Ich erhielt damals 2% H. mehr als späterhin; berücksichtige ich aber den Wasserverlust in der Zwischenzeit, so liefert die Analyse 58,45 % C., 5,34 % H., 36,21 % O, wodurch auch hier eine in der Zwischenzeit stattgefundene Oxydation dargelegt wird.

Auch die letzten in Wasser unlöslichen Rückstände der von mir untersuchten Barb.- und Cap-Aloc entsprachen der oben erwähnten Ansicht bis auf Cap. Harzst. Durch diese sowie auch durch die von Kondracki angeführten Analysen geht deutlich die variable Zusammensetzung der Aloerückstände hervor. Dieses erhellt genügend, dass solche Stoffe nicht zur Stütze von Hypothesen dienen können; deshalb muss ich auch die von Kondracki angenommene Spaltung bestreiten, ebenso die Meinung Tildens, dass Condensationsprodukte sich bilden, wenigstens sprechen nicht einmal seine eigenen Analysen dafür. Der in Wasser lösliche Theil zeigt ein Minus von 6 H. und nur 1 O, der unlösliche von 4 H. und nur $\frac{1}{2}$ O, es muss also auch hier ein Oxydationsprocess stattgefunden haben, falls man diese Analysen als Belege für die Zersetzung des Aloin annehmen will. Ein Gleiches zeigen die Analysen Kosmanns. Der in Wasser lösliche so wie der unlösliche Theil enthalten beide mehr H. als das Aloin, der erste 4, der andere 3 Atome,

beide aber ein Plus von 7 O. Von den 5 von ihm dargestellten Präparaten sind 4 wasserstoffärmer, aber sauerstoffreicher und nur eins zeigt ein anderes Verhältniss ($+ 21 \text{ H}$ und $+ 42 \text{ O}$).

Durch rasches Eindampfen einer Lösung amorph erhaltenes Aloin sieht einer Aloe lucida ähnlich und zeigt bei der Analyse, dass hier auch der Oxydationsprocess schon angefangen hat und in der erwärmten feuchten Masse leicht fortschreitet. So langsam dieser Vorgang bei gewöhnlicher Temperatur von Statten geht, so tritt er doch immer ein, wesshalb es empfehlenswerth ist die Aloe niemals in Pulverform, sondern stets in compacten Massen aufzubewahren. Dass Sauerstoff sicher den ersten Anstoss zur Zersetzung giebt, zeigt schon Braconnot's Versuch. Ich brachte ausser Aloe noch Barb., Cap- und Natal-Aloin in erkaltetes, durch Kochen von Luft befreites Wasser und verschloss das Gefäss mit einem Kautschoukpfropfen. Nach monatelangem Stehen waren die Flüssigkeit und das suspendirte Aloin unverändert hellgelb, während ebenso behandeltes Aloin bei Vorhandensein von Luft an der Oberfläche sich zu bräunen begann und zuletzt im ungelösten Theil keine Krystalle mehr erkennbar waren. Eine dritte Probe machte ich, indem ich das unverändert gebliebene Aloin in den vorhin erwähnten Flaschen in einem Becherglase mit destillirtem Wasser, das die Flasche völlig bedeckt, auf dem Dampfbade längere Zeit stehen liess. Auch hier blieb das Aloin unverändert und färbte sich erst, als etwas Luft hinzukam, dann aber ging der Zersetzungsprocess rasch vor sich. Also kann Siedhitze allein nicht blos bei Barbados- und Natal-, sondern auch bei Cap-Aloin, falls Luft von ihrer Lösung abgeschlossen ist, keine Veränderung hervorrufen.

Auch das Zersetzungsprodukt des Aloin, welches mit Gerbsäure Niederschläge erzeugt, wie Kondracki gefunden, ist ein durch Oxydation gebildetes. Doch ist es nicht amorph, da die Dialysate verschiedener Aloesorten dieselbe Reaction

zeigen und ein amorpher Stoff nicht diffundirt. Ich hatte alle 5 Aloine, mit denen ich arbeitete, 6 Stunden hindurch gekocht, ohne die Reaction sowohl in der Zwischenzeit als auch am Ende zu erhalten. Auch nach darauf folgenden 12, 24 und 36-stündigem Trocknen erhielt ich sie nicht. Nur einmal trat dieselbe bei einer, durch geringes Erwärmen bereiteten Lösung ein, die ein paar Tage stand. Nachher hatte ich mehrere, ebenso dargestellte Lösungen stehen lassen, konnte aber das Eintreten der Gerbsäurereaction nicht wieder constatiren. Auch das bei Luft-Abschluss tage- und wochenlang erhitzte Barb- und Natal-Aloin gab die Reaction nicht. Ferner nach Zutritt von Luft und weiterem Erhitzen, so wie nach längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur in offenem Gefässe, wobei die Lösung dunkelbraun gefärbt wurde, blieb sie aus. Es ist also anzunehmen, dass der Stoff, der diese Reaction giebt, ein krystallinisches Zersetzungsprodukt des Aloin ist, das aber niemals zur Werthbestimmung der Aloe benutzt werden kann, wenn man beobachtet, dass das Harz von der Cap Aloe mit kaltem Wasser behandelt, an dasselbe, so lange noch etwas gelöst wird, einen, diese Reaction liefernden Körper abgiebt. Versuche, wieviel Gerbsäurelösung, 1:10 bereitet, bis zum Verschwinden der Trübung in diesen Auszügen verbraucht würden, zeigten mir wohl eine allmähliche Abnahme für dieselbe Quantität von Flüssigkeit, doch enthielt diese auch weniger gelöste Substanz, so dass der letzte Auszug bei Berücksichtigung der Substanzmenge ebenso die Reaction gab wie der erste. Bringt man die Menge der gelösten Substanz in Rechnung, so erhält man dieselben Zahlen, wie sie Kondracki für reine Aloe gefunden hat, ja sogar noch grössere.

Fasse ich nun das Resultat der Analysen der reinen Aloine zusammen, so muss ich, falls ich alle mit gleichem Sauerstoffgehalt in Rechnung bringen will, mich für die Formel mit 20 O entscheiden und gebe mithin dem

Barb.-Aloin	$C_{48} H_{58} O_{20}$	erfordert	60,373 % C,	6,08 % H.
Cap-Aloin 1.	$C_{46} H_{56} O_{20}$	=	59,483 % C	— 6,034 % H.
Cap-Aloin 2.	$C_{45} H_{55} O_{20}$	=	59,016 „ C	— 6,011 „ H.
Sok.-Aloin	$C_{45} H_{52} O_{20}$	=	59,320 „ C	— 5,702 „ H.
Nat.-Aloin	$C_{45} H_{55} O_{20}$	=	59,016 „ C	— 6,011 „ H.
Curaçao-Aloin	$C_{44} H_{50} O_{20}$	=	58,797 „ C	— 5,568 „ H.

Auf 7 O berechnet:

Barbados-Aloin	$C_{17} H_{29} O_7$	=	60,714 % C	— 5,952 % H.
Cap-Aloin 1.	$C_{16} H_{20} O_7$	=	59,259 „ C	— 6,173 „ H.
Cap-Aloin 2.	$C_{16} H_{19} O_7$	=	59,443 „ C	— 5,882 „ H.
Sok.-Aloin	$C_{16} H_{18} O_7$	=	59,628 „ C	— 5,590 „ H.
Nat.-Aloin	$C_{16} H_{19} O_7$	=	59,443 „ C	— 5,882 „ H.
Curaçao-Aloin	$C_{15} H_{17} O_7$	=	58,220 „ C	— 5,502 „ H.

Ebenso gut, wie vorhergehende Formel würde für Barb.-Aloin auch $C_{14} H_{17} O_6$ passen, während für Cap-Aloe $C_{23} H_{28} O_{10}$, für Sok.-Aloin $C_{34} H_{39} O_{15}$, für Nat.-Aloin $C_{18} H_{22} O_8$ und für Curaçao-Aloin $C_{29} H_{33} O_{14}$ gebraucht werden kann. Jedenfalls geht aus den Analysen deutlich hervor, dass die Aloine nicht alle einander isomer sind, wie Tilden³³⁾ behauptet hat. Auch Liebelts³⁴⁾ Ansicht, Sok-, Zanz- und Barb.-Aloin seien identisch, ist durch meine Untersuchungen als nicht stichhaltig befunden. Nur Nat.- und Cap-Aloin 2 könnten möglicherweise einander isomer sein, doch werde ich diese späterhin nochmals vergleichend untersuchen. Curaçao-Aloin hat den niedrigsten C-gehalt, den höchsten Barb-

33) Th. Journ. and Trans. 3 S. VI. Vol. p. 208. N. 272.

34) Inaugur.-Dissert. Jena 1875. p. 27.

Aloin; in der Mitte stehen die übrigen. Schon v. Sommaruga und Eggers³⁵⁾ hatten das Sok.-, Natal- und Barb.-Aloin in eine homologe Reihe gebracht und hier zuerst die Formel für Sok-Aloin aufgestellt. Leider war mir der Wiener Anzeiger nicht zugänglich und konnte ich deshalb nicht die von ihnen analytisch erhaltenen Zahlen mit den meinigen vergleichen, da unsere Formeln für denselben Stoff verschieden sind. Wohl aber stimmen meine analytisch erhaltenen Zahlen mit denen Flückigers³⁶⁾ überein, d. h. mit denen die er für seine Formel als nöthig aufstellt, 59,47 % C, 5,54 % H, 34,99 % O und ich könnte darauf hin dem Stoff auch die Formel $C_{34} H_{39} O_{15}$ geben, ziehe aber zur Erleichterung der Uebersicht die schon früher angeführte vor. Mit den von Tilden³⁷⁾ für H_2O freies Zanz-Aloin veröffentlichten Analysen stimmen meine bis auf 0,1 % überein (Mittel 59,42 % C, 5,80 % H); mit Flückigers analytisch erhaltenen Zahlen 59,2 % C, 5,9 % H verglichen, differiren die meinigen mit einem Plus von fast 0,2 C und einem Minus von 0,2 H, was sehr leicht erklärlich ist, da Flückigers Aloin, nur 3 Tage über Schwefelsäure getrocknet, nicht H_2O frei sein konnte. Für seine Analyse stimmen am besten die Zahlen $C_{36} H_{43} O_{16}$, so dass er wohl nur im Glauben an einen etwaigen Wassergehalt diese Formel nicht angenommen, denn seine Zahlen, auf 34 C berechnet, würden 4 H mehr liefern. Die Zahlen 58,84 % C 5,38 % H, die Tilden vom Acetyl-derivate erhalten hat, würden nun freilich bei der Annahme, dass 5 Acetyl-complexe eingetreten seien (dies erfordert 58,82 % C 5,52 % H) für den H gehalt nicht gut stimmen; doch ist dasselbe auch bei der Formel

35) Wien. Anzeig. 1874 p. Chem. Centralbl. 1874 p. 422.

36) Schweiz. Woch. 1070. p. 331.

Ph. Journ. and Trans. S. III. Vol. II. p. 193—196.

37) Pharm. Journ. and Trans. S. III. Vol. VI. Nr. 272. p. 208.

$C_{16} H_{18} O_7$ der Fall und kann dieses nur den bei jeder Analyse vorkommenden Fehlerquellen zugeschrieben werden.

Somit kann ich mich der von Hanbury zuerst geäußerten Meinung, Zanzibar-Aloe sei aus dem abgestandenen, viele Krystalle enthaltenden Theile des Sokotora-Saftes dargestellt, nur anschließen. Zu berücksichtigen ist noch, dass die Sokotora-Aloe nach Zanzibar geschifft wird und von dort in den Handel kommt. Auch enthielt von mir untersuchte Zanzibar-Aloe, die sonst alle Kennzeichen einer guten Sorte hatte, gegen 15—18% in Alcohol unlösliche Substanz.

Wiederhole ich kurz die Resultate so habe ich gefunden:

- 1) Amorphe Körper kommen in der wässrigen Lösung der Aloe nicht vor.
- 2) Siedhitze allein zersetzt Aloin nicht.
- 3) Der Sauerstoff giebt den ersten Anstoss zur Zersetzung des Aloin.
- 4) Gerbsäure-Reaction ist bedeutungslos.
- 5) Der Stoff, der die Gerbsäure-Reaction giebt, ist krystallinisch und entsteht bei der Oxydation des Aloin.
- 6) Die Aloine sind einander homolog.

Verhalten des Aloin gegen Brom.

Mit Brom habe ich mit allen Aloesorten Fällungen erhalten, auch mit Natal-Aloin, aus dem Flückiger und Tilden keine Bromderivate darstellen konnten. Ich goss die Aloin zu einer Brom-Lösung, der ich späterhin noch Brom zusetzte, so dass letzteres stets im Ueberschuss vorhanden war. Nat. Brom-Aloin unterschied sich von anderen bedeutend durch eine lebhaft orange Farbe, während Barbados einen grünlichen An-

flug hatte. Cap-, Sokotora- und Curaçao-Brom-Aloin sehen gleichmässig gelb aus. Mit Kondracki stimme ich darin überein, dass durch Brom der wirksame Stoff und das Aloin gefällt wird, wirksam ist aber auch das Aloeharz und wird, sobald eine wässrige Lösung desselben mit Brom versetzt ist, gefällt. Stützen kann ich meine Ansicht durch Versuche, die ich mit Wasserauszügen aus Cap-Aloeharz, ebenso mit Lösungen der Cap-, Barbados-, Sokotora-, Curaçao- und Natal-Aloe angestellt. Die amorphen Theile der Natal-Aloe geben ebenfalls Bromverbindungen. Eine Lösung von Brom in Bromkalium scheint sich zum Aloin nicht analog einer reinen Bromlösung zu verhalten. Ich fand, dass verdünnte Lösungen des Aloin oft erst nach längerem Stehen Niederschläge bildeten. Doch auch bei Anwendung von Brom erhält man nicht immer dieselben Resultate. Ein Ueberschuss desselben scheint einen Theil der Aloe Verbindung in Lösung zu halten, so dass die Resultate mit derselben Drogue variiren, wenn nicht die gleiche Menge Brom und Wasser genommen wird. Der durch Brom fällbare Theil einer in 40 Theile Wasser gelösten Sokotora-Aloe betrug bis 7%, der Cap-Aloe 2, — 2%, einer im Vacuum eingetrockneten Aloe lucida bis 5%, einer Barbados-Aloe 2% und einer Curaçao-Aloe 15%. Hierbei ziehe ich den bei Behandlung mit 40 Theilen Wasser ungelöst gebliebenen Theil der Aloe nicht in Betracht, sondern nur den in Lösung gegangenen.

Zur Darstellung der Brom-Aloine goss ich, wie gesagt, eine Lösung dieser zu überschüssigem Bromwasser, dem ich noch Brom hinzusetzte. Kam ungelöstes Brom mit Brom-Aloin zusammen, so bildete es eine dunkelrothe rasch erstarrende Flüssigkeit. Die Analyse dieser letzteren Verbindungen zeigte jedoch nicht immer einen grösseren Bromgehalt. Die Bestimmungen führte ich nach der von Hugo Schiff in Liebig's Annalen 195, 293 veröffentlichten Methode aus, durch Glühen der Substanz mit

Soda und Kalk. Die in Salpetersäure gelöste Mischung brachte ich durch Wasserzusatz auf $\frac{1}{2}$ Liter und versetzte 50 oder 100 Ccm. mit titrirter salpetersaurer Silberlösung, setzte Eisenoxydsulfat und Schwefelsäure hinzu und bestimmte den Ueberschuss des Silbers durch Rhodanammonium. Bei der Berechnung nahm ich das Mittel aus 3—5 Titirungen, die übrigens nur in der zweiten Decimalstelle um 1—3 differirten.

Es ist mir nicht gelungen einen einheitlichen Körper darzustellen, da mir meine Zeit nicht länger erlaubte mich mit der Trennung der Substitutionsprodukte zu beschäftigen.

Jede Zahl ist das Mittel aus 2 Analysen. Die Substanz wurde über Schwefelsäure getrocknet.

1. Natal-Brom-Aloin.

0,2030 Substanz = 0,0824 Br. = 40,591 % Br.

0,2392 „ = 0,1016 Br. = 42,057 „ Br.

$C_{45} H_{47} Br_8 O_{20}$ = 41,370 % Br.

$C_{16} H_{16} Br_3 O_7$ = 42,857 „ Br.

2. Cap-Brom-Aloin I.

0,2441 Substanz = 0,1548 Br. = 44,987 % Br.

0,1903 „ = 0,0880 Br. = 46,243 „ Br.

$C_{46} H_{46} Br_{10} O_{20}$ = 46,566 % Br. $C_{16} H_{17} Br_3 O_7$ = 46,429 % Br.

$C_{46} H_{47} Br_9 O_{20}$ = 43,929 „ Br.

3. Cap-Brom-Aloin II.

0,2225 Substanz = 0,072 Br. = 32,809 % Br.

0,3409 „ = 0,13480 „ = 39,572 „ Br.

4. Auszug aus dem Harz von Aloe Capensis mit Brom gefällt.

0,3199 Substanz = 0,1392 Br. = 43,514 % Br.

5. Barbados-Brom-Aloin.

0,3468 Substanz = 0,1444 Br. = 41,638 % Br.

0,1757 „ = 0,0728 Br. = 41,434 „ Br.

0,3039 „ = 0,1368 Br. = 45,015 „ Br.

$C_{48} H_{48} Br_8 O_{20} = 40,395 \% Br.$ $C_{17} H_{17} Br_3 O_7 = 41,668 \% Br.$

$C_{48} H_{48} Br_{10} O_{20} = 45,779 \% Br.$ $C_{17} H_{16} Br_4 O_7 = 48,855 \% Br.$

6. Sokotora-Brom-Aloin.

0,3370 Substanz = 0,1554 Br. = 46,172 % Br.

$C_{45} H_{42} Br_{10} O_{20} = 47,004 \% Br.$ $C_{16} H_{15} Br_3 O_7 = 42,934 \% Br.$

$C_{45} H_{43} Br_9 O_{20} = 44,091 \% Br.$

7. Curaçao Brom-Aloin.

0,4938 Substanz = 0,1272 Br. = 25,759 % Br.

0,4378 „ = 0,1704 „ = 38,908 „ Br.

0,2356 „ = 0,08752 „ = 38,984 „ Br.

$C_{44} H_{46} Br_4 O_{20} = 26,359 \% Br.$ $C_{15} H_{15} Br_2 O_7 = 34,147 \% Br.$

$C_{44} H_{45} Br_7 O_{20} = 38,509 \% Br.$ $C_{15} H_{14} Br_3 O_7 = 43,956 \% Br.$

Wegen der starken Differenz der zu verschiedenen Malen dargestellten Bromverbindungen ist ein Schluss auf die Constitution des Aloin nicht möglich.

Liebelt, der eine Reihe von Analysen mit Barb.-Brom-Aloin gemacht hat, führt an, er habe bromreichere und bromärmere Verbindungen dargestellt. Letztere seien leichter löslich und kämen der von Stenhouse dargestellten gleich. Ich lege, wie ich schon erwähnt habe, keinen grossen Werth auf diese Analysen, ehe man nicht die einzelnen Substitutionsprodukte scharf trennen kann, mag der Bromgehalt auch noch so gut zur angenommenen Formel des Aloin passen.

Das von Liebelt dargestellte Präparat kann den Anspruch auf Reinheit nicht machen, dazu hätte er die zuerst erhaltenen

Krystalle mehrere Male umkrystallisiren und die einzelnen Krystallisationen mit einander vergleichen müssen. Dieses Verfahren hat Prof. E. Schmidt³⁸⁾ eingeschlagen und ist dabei zu Zahlen gekommen, die mit der Formel $C_{48} H_{49} O_{20} Br$ übereinstimmen. — Auffallend ist es, dass alle Aloine am leichtesten Verbindungen liefern, die etwa 42 % Brom enthalten, also auf gleich leichten Austausch bestimmter Wasserstoffatome schliessen lassen, worauf als nächste Zahl 46 % zu kommen scheint, also ein Austausch von 8 resp. 10 H stattfindet. Nur Curaçao-Aloin liefert niedrigere Zahlen, so dass hier wahrscheinlich 4 resp. 7 Atome als Maximum vertreten sind. Auch bei letzterem hatte ich einen bedeutenden Ueberschuss von Brom angewandt. Aehnlich verhält sich Cap-Aloin II.

Krystallwassergehalt der Aloine.

Zur Bestimmung des Krystallwassergehaltes hatte ich einige Proben verwandt, diese längere Zeit über Schwefelsäure stehen gelassen und nachher bei 100° getrocknet; sie verloren dabei etwas an Gewicht und zwar:

Barb.-Aloin 3,2486 Grm. verloren 0,3173 Grm. $H_2O = 9,77\%$
 $= C_{48} H_{58} O_{20} + 6,2 \text{ aq.}$

Cap-Aloin 2. 1,5745 Grm. verloren 0,1489 Grm. $H_2O = 9,46\%$
 $= C_{46} H_{58} O_{20} + 6 \text{ aq.}$

Cap-Aloin 2,3568 Grm. verloren 0,2319 Grm. $H_2O = 9,84\%$
 $= C_{46} H_{58} O_{20} + 6,1 \text{ aq.}$

Cap-Aloin 2,2473 Grm. verloren 0,2030 Grm. $H_2O = 9,002\%$
 $= C_{46} H_{58} O_{20} + 6 \text{ aq.}$

Sok.-Aloin 2,5772 Grm. verloren 0,2666 Grm. $H_2O = 10,34\%$
 $= C_{45} H_{52} O_{20} + 6 \text{ aq.}$

38) Arshiv für Pharm. 1876. Band CCVIII pag. 496.

Flückiger hatte für Zanz.-Aloin 11,59 % H_2O erhalten und schliesst daraus auf $C_{34} H_{36} O_{16} + 5 \text{ aq.}$ Dieser Verlust an H_2O würde nach meiner Formel 7 aq. entsprechen. Tilden fand beim Trocknen im Vacuum einen Verlust von 13,9 und 14,06, bei 115—120° von 14,46—15,98 % aq. und folgert, dass die letzteren höheren Zahlen durch Zersetzung des Aloins entstanden seien. Bei Natal-Aloe entstanden beim Trocknen nur sehr geringe Differenzen, so dass man hier keine Verminderung durch Krystallwasser annehmen kann. Um zu sehen, ob die über Schwefelsäure getrockneten Substanzen durch Stehen an der Luft wieder Krystallwasser aufnehmen, stellte ich mehrere vollständig wasserfreie Proben in offenen Uhrgläsern hin. Eine Probe Curaçao-Aloin nahm 6,2 % aq. auf, eine zweite 6,30 % und eine dritte 5,124 %, die erste Portion Barb.-Aloin nahm 6 %, die zweite 5,46 % und die dritte 5,5 % aq. auf, Sokotora-Aloin nahm 6,79 %, Natal-Aloin $\frac{1}{2}$ %, ein Cap-Aloin 6,79 % aq. auf; alle verloren diesen Procentgehalt an Krystallwasser beim Trocknen über Schwefelsäure. Berechnet würde, für Barbados-Aloin 4 aq., für Sokotora-Aloin ebenso viel, für Cap- und Curaçao-Aloin 5 H_2O zu setzen sein.

Von Reactionen, die ich mit Aloinen anstellte, sind einige schon früher veröffentlicht, aber nicht im Zusammenhange und stimmen nur zum Theil mit den meinigen überein. Bemerken will ich, dass alle Reactionen mit sehr reinem Material vorgenommen wurden.

Ich liess Eisenchlorid, Schwefelsäure, Schwefelsäure mit Salpetersäure, Ammoniak, Chromsaures Kali mit Schwefelsäure, Kalilauge und Salzsäure auf die festen Substanzen einwirken, die übrigen Reagentien, von denen ich 0,3 Ccm. nahm, brachte ich mit 2 Ccm. der Aloelösungen (1: 50) zusammen (nur Natal-Aloin wurde in gesättigter Lösung angewandt).

Eisenchlorid: Alle Aloine wurden sofort grünlich schwarz, bis auf Natal-Aloin, das nur allmählich diese Farbe annahm.

Basisches Bleiacetat (4:10 gelöst): Bei Cap-Aloin tritt sofort eine gelbe Fällung ein, bei den übrigen entstand sie erst nach einigen Minuten, dann nahm sie allmählich zu und zwar war sie bei Barb.- und Nat.-Aloin grünlich braun, bei Sokotora-Aloin bräunlich gelb und bei Curaçao-Aloin gelbbraun. Nach 24 Stunden waren alle Flüssigkeiten dunkelgrünlich braun, der Niederchlag aber unverändert.

Platinchlorid: Barb.-Aloin wird dunkler, nimmt ein in Violett schlagendes Roth an, das sich nach 5 Minuten in Violett verändert und erscheint nach 24 Stunden röthlich braun. Curaçao-Aloin wird auch dunkler, sodann roth in Violett schlagend, aber nach 5 Minuten braunviolettroth, nach 15 Minuten braunroth und nach 24 Stunden grünlich braun. Sokotora- und beide Cap-Aloine färben sich schmutzig grünlich braun, nach 5 Minuten dunkler und nach 24 Stunden grünlich braun, Natal-Aloin ebenso, nur etwas heller und mehr gelblich.

Goldchlorid. Curaçao-, Barbados- und Cap-Aloin I werden zuerst himbeerroth; die Färbungen, die nachher eintreten, variiren, und zwar wird Cap-Aloin schmutzig violettbraun, nach 10 Minuten schwärzlich und nach 24 Stunden grünlichgelb, Curaçao-Aloin dunkelt schnell, erscheint nach 10 Minuten violett, nach 20 Minuten schmutzig violett, nach 30 Minuten schwärzlich und nach 24 Stunden rothgelb. — Barbados-Aloin dunkelt noch schneller als das letztere; nach 10 Minuten stellt sich eine violette Farbe ein und nach 24 Stunden ist die Flüssigkeit roth mit einem violetten Ton. Natal-Aloin wird langsam himbeerroth, nach 10 Minuten violett und bleibt so 24 Stunden unverändert. Sokotora-Aloin wird ein wenig violettroth, dann schmutzig röthlich braun, nach 10 Minuten schmutzig schwärzlich, wie Cap-Aloin 1. Cap-Aloin 2 wird zuerst bräunlich gelb, färbt sich nach 40 Minuten etwas bräunlich, dann schmutzig violett und nach 24 Stunden grüngelb.

Starke Salzsäure bringt nur bei Natal-Aloin nach 12 Stunden eine violette Färbung hervor.

Basisches Bleiacetat: Barb.- und Curaçao-Aloin werden dunkler, alle übrigen etwas heller.

Quecksilberchlorid hat keine Wirkung.

Salpetersaures Quecksilberoxydul: Nur Barb.- und Curaçao-Aloin werden etwas röthlich gefärbt, nach 24 Stunden finden sich bei allen Aloinen Niederschläge.

Salpetersaures Silber (1: 5): Curaçao,- Barb.- und Sok.-Aloin werden dunkler, braunschwarz, nach 24 Stunden erscheint das erste rothgelb, das zweite roth und das letztere braungelb. Beide Cap-Aloine bleiben hell, nach 24 Stunden wird die Flüssigkeit derselben gelb. Natal-Aloin bleibt unverändert.

Bei allen Aloinen findet Reduction des Silbers statt.

Chromsaures Kali + Schwefelsäure: Alle Aloine werden grünlich gelb und dann olivengrün. Auf Zusatz von mehr chromsaurem Kali violett, darauf bräunlich und zuletzt grün: bei Barb.- und Curaçao-Aloin hält sich violett am längsten. 0,3 Ccm. 3 % Chlorkalklösung wurde ebenso mit 2 Ccm. der Aloinlösung zusammengebracht und färbten sich alle braun ausser Natal- und Cap-Aloin 1 und 2 die schnell gelb werden. Curaçao,- Barb- und Sok.-Aloin wurden grünlich gelbbraun und nach 24 Stunden dunkelgrünbraun, während Cap-Aloin 1 und 2. ein grünlich gelbes Aussehen erhielten.

Mit 0,6 Ccm. der Chlorkalklösung versetzt, wurden Barb.- und Curaçao-Aloin dunkel olivengrün, Cap-Aloin 1 und 2 und Sok.-Aloin nur grünlich gelb; bei allen entstanden gelbe Niederschläge. Nach 24 Stunden war die Färbung aller gelb, bis auf Cap.Aloin 2 das braun wurde.

Schwefelsäure: Natal-Aloin wurde gelbräunlich, die übrigen orange. Nach 24 Stunden erschienen alle gelbbraun.

Salpetersäure + Schwefelsäure: Natal-Aloin wird violett, dann braunroth, bald dunkel gelblichroth und schliesslich prachtvoll dunkel gelbroth. Alle übrigen Aloine färben sich gelbroth. Barbados-Aloin wird schnell heller, Curaçao-Aloin erst nach einer Stunde.

Salpetersäure: Sok.-Aloin und Cap-Aloin 2 werden zuerst hellgelblich, nach 10 Minuten gelbroth. Cap-Aloin 1 wird dann nach einer Stunde schön gelbroth, Sok.-Aloin und Cap-Aloin 2 hell gelbroth, nach 12 Stunden sind alle hell gelbroth. Nat.-Aloin wird bräunlich hochroth, dann dunkel gelbroth und nach 12 Stunden prachtvoll rosenroth, Curaçao-Aloin bräunlich roth, darauf gelbroth rasch heller werdend, Barb.-Aloin violettroth, bald gelb, dann dunkel gelbroth.

Ammoniak: Alle Aloine werden erst hellgelb, darauf erscheinen Nat., Barb.- und Curaçao-Aloin rothgelb, Cap-Aloin 1 und 2 grünlich, Sok. olivengrün, später werden erstere röthlich, letzteres rothgelb.

Kalilauge: Es tritt eine helle, etwas gelbliche Färbung aller Aloine, bis auf Barb.-Aloin, das hellgelb wird, ein, nach 12 Stunden erhalten alle, bis auf Nat.- und Barb.-Aloin, ein bräunliches Aussehen, von diesen wird das erstere graubraun, das letztere röthlichgelb.

Durch diese Reactionen ist es wohl möglich die einzelnen Aloine zu erkennen, nur bei Curaçao- und Barb.-Aloin ist es etwas schwieriger, obgleich sich dem geübten Blicke schon äusserlich deutliche Unterschiede zeigen.

Zuletzt muss ich noch erwähnen, dass meiner Ansicht nach, alle Vorgänge in der Aloe nur sehr unvollkommen und auf zeitraubendem Wege erkannt werden können, so lange man nicht die Constitution der Aloine bestimmt hat.

Pharmacologischer Theil.

Je nach dem Stande der immer weiter fortschreitenden medicinischen Wissenschaften und der Kenntniss der Arzneimittel wird sich die Anwendung eines derselben bald steigern bald verringern. Ebenso wie in den vierziger Jahren des 18. Jahrhunderts die schweisstreibenden, so wurden späterhin die abführenden Mittel Mode. Wie Wedekind anführt, konnte man unter 10 Recepten 9 finden, die Purgativa enthielten. So hat denn auch zu der Zeit die Aloe eine grosse Rolle gespielt, und wir brauchen nur in Jourdans Pharmacopoea Universelle von 1828 die Vorschriften zu Aloe Präparaten, welche 27 Seiten einnehmen, zu lesen, um zu dieser Erkenntniss zu gelangen. Doch auch in früherer Zeit ist sie recht viel im Gebrauch gewesen und auch noch jetzt sehr geschätzt. Letzteres zeigt jedenfalls ihre Bedeutung, denn bei dem gegenwärtigen Stande der Pathologie und Physiologie kann sich nur ein Arzneimittel halten, das wiederholt angewandt, stets dieselbe Wirkung hatte, ohne schädliche Nebeneinflüsse auf den Organismus auszuüben.

Bei der Beurtheilung der Wirkung eines Stoffes wird man stets die Frage stellen:

1. Ist der Stoff ein einfacher oder zusammengesetzter, und falls letzteres der Fall, ob alle oder nur einzelne Theile, aus denen er besteht, wirksam sind? Diese werden dann wenn möglich isolirt angewandt.

So werden eine Menge Mittel von unnöthigem Ballast befreit und viel sicherer wirkende Medicamente dargestellt.

2. Welche Constitution hat der Stoff, welche Zersetzung erleidet derselbe durch Reagentien?

3. Auf welche Art und auf welche Theile wirkt er im Körper?

Von diesen Fragen wollte ich die ersten Beiden zu beantworten suchen. Die zweite wurde bereits im vorigen Abschnitte besprochen. Die Arbeiten die zur Darstellung der wirksamen Stoffe unternommen wurden, habe ich ebenfalls angeführt und dabei des noch jetzt eine grosse Rolle in den Artikeln über Aloe spielenden Aloetin's gedacht.

Beim Vergleiche der Analyse des von Robiquet dargestellten Aloetin's mit dem Aloin erkennt man deutlich, dass bedeutende Differenzen in der Zusammensetzung der beiden bestehen, folglich ersteres nicht die amorphe Modification des Letzteren sein kann, wie Robiquet angiebt; wahrscheinlich ist es ein Gemisch verschiedener Körper.

Robiquet behauptete 8 Theile wirkten soviel wie 10 Theile Sokotora oder 50 Theile Cap-Aloe. Ersteres will ich zugeben, Letzteres aber bestreiten. Es ist mir überhaupt unerklärlich, wie er der Cap-Aloe so schwache purgirende Eigenschaften zuschreiben konnte, da dieselbe doch damals in Frankreich allgemein statt der von Sokotora im Gebrauch war, und kaum anzunehmen ist, sie könnte jetzt andere Eigenschaften haben als damals. Gegenwärtig wird sie jedenfalls als die Drastischste angesehen. Die stärkere Wirkung des Aloetin's im Vergleich zur Aloe erklärt sich aus der Abwesenheit des weniger purgirenden Harzes.

Nach Entdeckung des Aloin's durch T. und H. Smith wurde dieses in England häufig statt der Aloe angewandt, und als das wirksame Princip derselben angenommen, während auf dem Continente es bis auf den heutigen Tag keine Bedeutung erlangt hat.

Die Ursache des Letzteren ist der noch immer herrschende Streit, ob krystallinisches oder amorphes Aloin das wirksame Princip sei. Robiquet war der erste der Letzteres annahm, wonach beide Ansichten sich bis auf den heutigen Tag erhalten haben und noch immer einander gegenüber stehen. Beide

werden durch Experimente zu stützen gesucht, welche bald für die eine, bald für die andere sprechen. Smith hat für sich eine grosse Anzahl von Versuchen, die englische Aerzte angestellt haben, während die entgegengesetzten Resultate meist nur bei einzelnen Personen und durch einzelne Versuche erlangt waren. Sind aber dazwischen zahlreichere für diese Ansicht sprechende Versuche veröffentlicht worden, so sind dabei die näheren Angaben über Grösse der Gabe und Zeit der Wirkung in den einzelnen Fällen fortgelassen, und auch die Immunität der einzelnen Personen gegen Aloe nicht berücksichtigt worden.

Ich will hier kurz die einander widersprechenden Angaben der Beobachter für und wider Smith anführen und dann meine eigenen Untersuchungen hinzufügen.

Robiquet hatte 1,0 Aloin (welches ?) eingenommen, ohne eine Wirkung zu verspüren, während dieselbe Menge vorher durch Erhitzen auf 100° amorph gemacht, nach 8 Tagen eingenommen, sehr kräftig purgirte. Auch Dr. Vigla hat auf seine Veranlassung Aloin in 23 Fällen von 0,25 bis 1,0 angewandt, (Er führt die einzelnen Fälle nicht auf, weshalb sie auch bedeutend an Beweiskraft verlieren) und nur in 2 Fällen starke, in 5 Fällen schwache (welche Gabe?) Wirkung beobachtet. Daraus schliesst Robiquet, dass das krystallisirte Aloin nicht, wohl aber das amorphe, wirksam sei, zieht aber trotzdem die krystallhaltige Leberaloe als das kräftigste und keine Schmerzen erregende Präparat, der glänzenden amorphen vor.

Nach Th. Smith soll das Aloin in Gaben von 0,03 bis 0,12, nach Schroff ebenso, nach Kendrick ¹⁾ zu 0,1 im Laufe von 18 Stunden wirken. Auch erklärt ersterer 0,125—0,25 Aloin für ebenso wirksam wie 0,56—0,94 Aloe. Das Harz sei unwirksam.

1) Edinbourgh-med. Journ. 1872.

Tilden²⁾ bestätigt Letzteres, bestreitet aber Ersteres. Cube³⁾ dagegen hat bei 1,25 Grm. Harz noch breiige Stühle erzielt. Die stärkste Wirkung beobachtet derselbe, nach fractionirtem Fällen einer alcoholischen Lösung der Aloe mit Aether an dem gelöst gebliebenen Theile.

0,38 Grm. Aloe bewirkte Durchfall. 0,38 und 0,5 Grm. des ersten Praecipitates durch Aether bewirkte leichtes Kollern, aber keinen Stuhlgang, 0,5 Grm. des zweiten Praecipitates kurz nach einander nach 8—10 Stunden zwei flüssige Stühle. Der Aetherrückstand in Gaben von 0,38 Grm. hatte nach 8 Stunden einen breiigen, 2 Stunden später einen flüssigen Stuhl, bei 0,5 Grm. nach 10 Stunden 3 flüssige Stühle mit vorhergehenden Kolikschmerzen zur Folge.

Als Vertheidiger Smith's gegen Tilden trat Craig⁴⁾ auf. Er glaubt auch die kolikerregende Kraft einer Verunreinigung der Droge zuschreiben zu müssen, nicht aber dem Aloeharz, zu welcher Meinung er durch seine und Dr. Gorrods Versuche beim Einnehmen von Aloeharz gekommen ist. Er hatte mit Kaninchen experimentirt und zwar sowohl mit durch Alcohol gereinigtem als auch mit aus einer Aloinlösung ausgeschiedenem Aloeharz. Die Resultate seiner Untersuchung veranlassten ihn das letztere als wirksam, das erstere als unwirksam zu erklären. Er hält sowohl das krystallisirte als auch das veränderte Aloin für wirksam, Aloeharz für unwirksam, und nennt Tildens Ansicht absurd. Wodurch unterscheidet sich nun seine Meinung von der Tilden's? Doch nur dadurch, dass auch dem krystallinischen Aloin die Wirkung zugeschrieben wird.

2) Pharm. Journ. and Tr. (1870). III. Ser. Vol. I. p. 375.

3) Disquisitiones Pharmacol. de Aloë. Dorpat 1859.

4) Pharm. Journ. and Tr. 1875. 3. Ser. Vol. 5. p. 827.

Eigenthümlich ist jedenfalls die Behauptung Craig's, Aloe-harz sei kein verändertes Aloin, weil es Asche enthalte und nicht purgire. Enthält denn Pflanzensaft nur einen Stoff, kann nicht nebenbei ein anderer, wenn auch in geringer Quantität vorhanden sein? und kann nicht das veränderte Aloin einen säureartigen Charakter besitzen und so schon in der Pflanze an Basen gebunden vorkommen? Seine Experimente mit Kaninchen können nicht viel nützen, da diese Thiere hierzu wenig geeignet sind. Auch ist das Verhältniss der Fäces und des Urin's schon im normal gefütterter Thiere zu unregelmässig. Ein weiterer Fehler seinerseits ist das Appliciren der Aloe durch Injection in's Blut, wie durch schon frühere Versuche Cube's gezeigt worden ist. Auch ich habe mich davon überzeugt.

Weiter trat Charles L. Mitchell ⁵⁾ für die Wirksamkeit des Aloin in Gaben von 0,068—0,187 ein, bemerkt aber zugleich, dass diese Eigenschaft nur der reinen, nicht aber der Handelsdrogue zukommt. Am Besten soll das Barb-Aloin wirken, dagegen Natal-Aloin noch nicht in Gaben von 0,94—1,25 Grm. Ebenso soll sich Curaçao verhalten. Nelson und Dobsen ⁶⁾ die Aloin in 50 Fällen angewandt haben, sahen die Wirkung nicht immer nach einer Gabe von 0,063—0,13, wohl aber nach 0,13 und darüber eintreten. Natal- und Sokotora-Aloin halten sie für gleich wirksam.

1,25 Zanzibar-Aloin brachten 2 schwache Stühle hervor, Natal dagegen in gleicher Gabe 2, 3 und 4, dazwischen aber auch keinen. 0,12 Grm. desselben brachten bei einem jungen Mädchen keine Wirkung, 0,38 Grm. am nächsten Tage 3 Stühle hervor. Jedenfalls meint er, Barbados-Aloin purgire am stärksten und schon in Zeit von $2\frac{1}{2}$ —15 Stunden. Berücksichtigt man diese Versuche zu denen nach Smith eine grössere

5) American. Journ. of Pharm. Vol. 48. Nr. 81. p. 24.

Pharm. Journ. and. Tr. Vol. VI, Ser. 3. Nr. 295. p. 675.

6) Pharm. Journ. and. Tr. Vol. VII. Nr. 321. p. 155.

Anzahl ihm bekannter englischer Aerzte hinzukommt, so müsste man sich doch dazu entscheiden, das Aloin sei wirksam. Jedenfalls entsteht auch im andern Falle der wirksame Stoff aus ihm. Darin stimmen alle überein. Verändert wird die Sachlage etwas durch die Untersuchung Kondracki's; er hatte 27 Mal krystallinisches Aloin und zwar Barbados-, Natal- und Sokotora (an Stelle des letzteren ist, wie Herr Prof. Dragendorff mir mittheilte, aus Versehen Cap-Aloin genannt) in Gaben von 0,05—0,06 4 Mal, 0,1—0,18 5 Mal, 0,3—0,36 11 Mal und in Gaben von 0,36—0,60 7 Mal eingegeben, ohne irgend eine Wirkung erzielt zu haben. Schade, dass er nicht angiebt, wie viel dieser Versuche und in welcher Gabe auf Sok.- resp. Natal- oder Barb.-Aloin kommen. Das Harz von Barbados-Aloe hatte 4 Mal in Gaben von 0,36, 5 Mal in Gaben von 0,5 Grm. eingenommen, ausser leichtem Kollern keine Wirkung hervorgebracht. Hieraus schliesst Kondracki, Aloin sei nicht die purgirende Substanz, diese gehe aus ihm vielmehr hervor und sei das amorphe Aloin. Zur Charakteristik dieses Körpers dient die Eigenschaft mit Gerbsäure und Brom Niederschläge zu geben, während krystallinisches Aloin nur letztere besitzt. Zu ersterer Folgerung wurde er durch das Auftreten und Schwinden der Reaction beim Kochen veranlasst, wobei zugleich die einen Niederschlag gebende, kurze Zeit gekochte Substanz wirksam war, die länger gekochte dagegen nicht mehr purgirte.

Wie ich im vorigen Abschnitt schon gezeigt, ist die Annahme eines amorphen Körpers in Lösung gar nicht zulässig; die Veränderungen, die die Aloe erleidet, ist keine physikalische, sondern eine chemische, ein Oxydationsprocess. Es könnte also nur ein solches, dann entstandenes Product, vielleicht stärker als das Aloin wirken. Die Meinung, dass ein amorpher wirksamer Körper beim Kochen entstehe, war durch die äusserst stark purgirende Kraft der Aloe lucida, bei der man kein

krystallinisches Aloin gefunden hatte, gestützt, wie auch Kondracki sie als Ausgangspunkt bei seiner Gerbsäurereaction annimmt.

Durch meine vorhergehenden Versuche habe ich jene Ansicht dieser Stütze beraubt, denn im Magen wird die Aloe gelöst und dann natürlich ebenso wirken, wie die aus reinem krystallisirten Aloin bereitete Lösung, falls ausser diesem nicht andere, mehr oder weniger stark wirkende Substanzen in ihr vorkommen. Ich hatte mithin bei meiner Untersuchung mein Augenmerk auf folgendes zu richten:

- 1) ob das Aloin wirkt,
- 2) ob nicht andere Stoffe dabei in Betracht zu ziehen sind,
- 3) ob ein wirksamer Stoff aus dem Aloin dargestellt werden kann, wenn es keine Wirkung zeigt.

Zu diesen Experimenten gebrauchte ich reines Aloin, das ich eine Stunde gekocht und 24 Stunden lang auf dem Dampfbade getrocknet hatte mit der Mutterlauge, die nach der Auskrystallisation das Aloin zurückblieb dem aus der Aloe nach dem Ausziehen vermittelst Wasser restirenden, sowie auch dem beim Umkrystallisiren des Aloins gebildetem Harz stellte ich Versuche an.

Zuerst benutzte ich zu meinen Versuchen Kaninchen, die mit Rüben und Kohl gefüttert wurden, gab ihnen Curaçao Aloe 9 Mal zu 0,06—0,15 ohne eine Wirkung zu erzielen, ebenso 9 Mal Curaçao-Aloe zu 0,125 Grm., 3 Mal Aloe lucida zu 0,06 Grm., 3 Mal Cap-Aloin zu 0,06 Grm., 3 Mal Barb.-Aloin zu 0,06 Grm. Darauf gab ich es auf mit Kaninchen zu experimentiren und nahm Katzen, welche regelmässig drei Mal täglich mit Fleisch und Milch gefüttert wurden.

Wirkung bei der 1. Katze :

0,063	Grm. Aloe lucida	— ohne Wirkung,
0,125	" " "	ein Theil der Excremente flüssig,
0,188	" " "	kaum bemerkbare Wirkung,
0,071	" " "	Excr. etwas flüssig,
0,078	" " "	Excr. halb flüssig,
0,063	" " "	ohne Wirkung,
0,078	" Aloin "	ohne Wirkung,
0,141	" " "	Excr. flüssig,
0,078	" " "	Excr. halb flüssig,
0,071	" " "	Excr. halb flüssig,
0,063	" " "	Wirkung sehr schwach,
0,126	" Barb. - Aloe	2 flüssige Ausleerungen,
0,078	" " "	schwache Wirkung, bloss etwas weicher Stuhl,
0,078	" " "	schwache Wirkung, bloss etwas weicher Stuhl,
0,078	" " "	Excr. weicher als sonst,
0,126	" Barb.-Aloin	2 flüssige Ausleerungen,
0,063	" " "	Excr. zu $\frac{1}{3}$ flüssig,
0,071	" " "	Excr. zu $\frac{1}{2}$ flüssig,
0,126	" Mutterlauge	von Barb.-Aloe, aloinhaltig, Wirkung, sowie bei $1\frac{1}{4}$ Gr. Aloin: Beginn von flüssig. Excr.

Wirkung bei der 2. Katze.

0,063	Grm. Barb.-Aloe	— Excr. nur etwas weicher,
0,078	" " "	geringe Wirkung
0,071	" " "	Excr. weicher als sonst,
0,063	" Barb.-Aloin	Excr. weicher, Spuren von Verflüssigung,
0,078	" " "	Excr. halb flüssig,
0,071	" " "	Excr. weicher als sonst,
0,026	" Harz von Barb.-Aloin,	das zum 6. Mal umkrystallisirt wurde, entstanden, ergab keine Wirkung.

Wirkung bei der 3. Katze.

0,126	Grm. Cap-Aloe	— die ganze Masse halb flüssig in einigen Ausleerungen.
0,078	" " "	$\frac{2}{3}$ flüssig, $\frac{1}{3}$ feste Excr.,
0,078	" Aloin Capensis	Excr. ein Mal theilweise flüssig, ein paar Ausleerungen mehr als sonst,
0,063	" " "	ohne Wirkung,
0,063	" Barb. - Aloe	halb flüssige Excr.

0,063 Grm. Barb.-Aloin flüssige Excr.
 0,031 " " " keine Wirkung,
 0,120 " Harz aus Barb.-Aloin, das zum 6. Mal umkrystall-
 wurde, entstanden, ergab 2 Mal ein-
 gegeben keine Wirkung.

Wirkung bei der 4. Katze.

0,126 Grm. Cap - Aloe — Excr. flüssig,
 0,078 " " " Excr. wenig flüssig,
 0,071 " " " Excr. weicher als sonst,
 0,126 " Mutterlauge davon halbflüssige Excr.,
 0,078 " " " Excr. etwas weicher als gewöhnlich,
 0,141 " Cap - Aloin Excr. stark flüssig,
 0,126 " " " Excr. flüssig,
 0,071 " " " Excr. weicher als sonst,
 0,25 Gran Harz aus Barb.-Aloin, das zum 6. Male umkrystalli-
 sirt wurde, entstanden, ergab keine
 Wirkung.

Wirkung bei der 5. Katze.

0,188 Grm. Cap - Aloe — Excr. etwas flüssig,
 0,048 " " " Excr. $\frac{1}{3}$ fest, $\frac{2}{3}$ dickflüssig,
 0,141 " " Aloin Excr. flüssig,
 0,078 " " " 1 Mal $\frac{1}{4}$ flüssig, $\frac{3}{4}$ fest,
 0,126 " Mutterlauge von Cap-Aloe — Excr. $\frac{2}{5}$ flüssig,
 0,078 " " " " " " Excr. theilweise flüssig ($\frac{1}{3}$).
 0,188 " Harz vom erwähnten Präparat — halb flüssige, halb
 feste Excr.

Aus diesen Experimenten sieht man, obwohl die Wir-
 kung nicht in allen Fällen gleich ist, dass die purgative Kraft
 des Aloins die der Aloë übertrifft, so wie die des beim Um-
 krystallisiren des Aloins gebildeten Harzes. Die Mutterlauge
 wirkt nur um ein geringes schwächer als die Aloë.

Die Versuche mit den Kaninchen und Katzen hatten mich
 mehrere Monate aufgehalten, ohne zu einem entscheidenden
 Resultate zu führen. Es war mir damals noch nicht gelungen
 den Barb.-Aloeauszug fast völlig in krystallinische Substanz
 umzuwandeln und man musste natürlich auf das Vorhandensein
 mehrerer gleich stark wirkender Stoffe gefasst sein.

In der Zwischenzeit hatte ich selbst zu wiederholten Malen
 Aloë eingenommen und die Wirkung derselben beobachtet;

nachher habe ich sie noch bei anderen Personen angewandt und so ist es mir möglich geworden eine grössere Reihe vergleichender Versuche auszuführen. — Ich betone hier „vergleichender,“ denn nur dadurch kann bestimmt werden, ob der eine oder andere Körper stärker wirke. Erst nachdem die geringste purgirende Gabe der Aloe bestimmt war, wurde das Aloin eingenommen, hierauf eine Stunde lang gekochtes und nachher bei 100° getrocknetes Aloin (zersetztes Aloin bezeichnet.) zuletzt die Mutterlauge.

N a t a l - A l o e .

K.	erhielt	0,38	Grm.	Aloin,	die	ohne	Wirkung	blieben
„	„	0,62	„	Aloe	„	„	„	„
„	„	0,88	„	„	„	„	„	„
„	„	1,25	„	„	„	„	„	„
L.	„	0,38	„	Aloe	H ₂ O-	auszug	„	„
„	„	0,62	„	„	„	„	„	Stuhl breiig.
„	„	0,62	„	„	„	„	keine	Wirkung.
„	„	0,94	„	„	„	„	„	„
„	„	1,25	„	„	„	„	„	„
„	„	0,38	„	Aloin	„	„	„	„
„	„	0,62	„	„	„	„	„	„
„	„	0,94	„	„	„	„	„	„
„	„	1,25	„	„	„	„	„	„

Vom im Spiritus löslichen Theile wurde durch Wasserzusatz ein Theil herausgefällt und 50 Ccm. des Filtrates eingenommen, es enthielt einen Grm. Substanz und blieb ebenfalls ohne Wirkung.

M. erhielt 0,38, 0,62, 0,94, 1,12 Grm. Aloe die nicht wirkten.

„ 0,62, 0,94, 1,25, „ Aloin „ „ „

„ 0,38, 1,12 Grm. Aloin, mit H₂O eine Stunde gekocht und dann 24 Stunden getrocknet. Es brachte ebenfalls keine Wirkung hervor.

N. war obstruirt und erhielt 6 Mal alle 2 Stunden zu 0,75 Grm. Aloin, das einen normalen Stuhlgang hervorbrachte, bei abermaliger Obstruction wirkten 0,12 Grm. in gleicher Weise, nachdem sie alle 2 Stunden 3 Mal genommen waren.

Die Natal-Aloe wirkt selbst in Gaben von 1,25 Grm. nicht, ebenso der in Wasser und Alcohol lösliche Theil. Ich hatte aus diesem durch wochenlanges Erhitzen auf 100° in Röhren, die viel Luft enthielten, theils mit reinem Wasser oder unter Zusatz von einigen Tropfen Kalilauge oder Salzsäure, theils mit Alcohol und denselben Zusätzen, ein wirksames Präparat darzustellen versucht. Es war mir nicht gelungen. In Folge dessen gab ich die Experimente mit Natal-Aloe und Aloin auf und untersuchte die übrigen Sorten.

Die meisten Versuche stellte ich mit einer Aloe Capensis und dem aus ihr bereiteten Aloin an.

C a p . - A l o e .

- A. erhielt 0,19 Grm. Aloe, die nach 15 Stunden wirkten, — Stuhl breiig.
„ 0,19 Grm. Aloin, die nach 12 Stunden wirkten, — Stuhl breiig.
ebenso zum II. Mal nach 6 Stunden — Stuhl breiig.
„ 0,19 Grm. zersetzten Aloin, die nach 15 Stunden wirkten — Stuhl breiig.
- B. erhielt 0,06 Grm. Aloe lucida keine Wirkung.
„ 0,12 „ „ „ Wirkung nach 24 Stunden — Stuhl breiig.
„ 0,09 Grm. Aloin, Wirkung nach 19 Stunden — Stuhl breiig.
- C. „ 0,19 Grm. Aloe, Wirkung nach 14 Stunden — Stuhl flüssig.
„ 0,12 Grm. Aloin, Wirkung nach 19 Stunden — Stuhl breiig, fast flüssig.
„ 0,16 Grm. Aloin, Wirkung nach 7—8 Stunden — zum II. Mal nach 16 Stunden — Stuhl flüssig.
„ 0,16 Grm. zersetzten Aloin Wirkung nach 16 Stunden — Stuhl flüssig.
- D. „ 0,19 Grm. Aloe, Wirkung 2 Mal flüssig.
„ 0,16 „ Aloin, Wirkung 2 Mal „
„ 0,16 „ Aloin, Wirkung 2 Mal „
- E. „ 0,19 Grm. Aloe, starke Wirkung nach 12 Stunden, 2½ Stunden vorher starke Blähungen.
„ 0,38 Grm. Aloe, Wirkung nach 20 Stunden, Stuhl stark flüssig,

- E. wiederholte sich nach 10 Stunden, Stuhl stark flüssig.
- „ 0,12 Grm. Aloin Wirkung nach 17 Stunden, — Stuhl stark flüssig.
- „ 0,12 Grm. Aloin, Wirkung nach 14 Stunden, — Stuhl stark flüssig, wiederholte sich nach 3 Stunden, — Stuhl stark flüssig.
- „ 0,12 Grm. Aloin, Wirkung nach 9 Stunden, — Stuhl stark flüssig, wiederholte sich zum 2 Mal nach 12 Stunden, — Stuhl stark flüssig.
- „ 0,19 Grm. Mutterlauge, Wirkung nach 14 Stunden, — schwach etwa wie durch 0,12 Grm. Aloe.
- F. erhielt 0,19 Grm. Aloe, die nach 24 St. wirkten — Stuhl weich
- | | | | | | | |
|-----------------------|---|---------------------------------|---|---|---|---------|
| zum II. Mal | „ | 2 ¹ / ₂ „ | „ | — | „ | „ |
| 0,19 Grm. Aloin „ | „ | 22 „ | „ | — | „ | breiig |
| zum II. Mal | „ | 5 „ | „ | — | „ | „ |
| 0,19 G. zers. Aloin „ | „ | 6 „ | „ | — | „ | „ |
| zum II. Mal | „ | 5 „ | „ | — | „ | „ |
| 0,19 G. zers. Aloin „ | „ | 20 „ | „ | — | „ | „ |
| zum II. Mal | „ | 7 „ | „ | — | „ | „ |
| 0,19 Grm. Aloin „ | „ | 14 „ | „ | — | „ | „ |
| zum II. Mal | „ | 6 „ | „ | — | „ | flüssig |
| 0,34 Grm. Mutterl. „ | „ | 34 „ | „ | — | „ | breiig |
- (0,19 Grm. in H₂O lösl. und 0,05 Grm. Harz).
0,437 Grm. (0,238 in H₂O lösl. und 0,064 Grm. Harz) wirkten — Stuhl breiig.
- G. erhielt 0,19 Grm. Aloe, die einmal schwach wirkten — Stuhl breiig.
- „ 0,19 Grm. Aloin, die Wirkung trat nach 10 Stunden ein — Stuhl erst breiig, dann flüssig.
- „ 0,25 Grm. Aloin, die Wirkung trat nach 6 Stunden ein — Stuhl flüssig.
- „ 0,19 Grm. zersetzten Aloin, die Wirkung trat nach 8 Stunden ein — Stuhl breiig mit Schmerzen.
- „ 0,25 Grm. zersetzten Aloin, die Wirkung trat nach 8 Stunden ein — Stuhl breiig mit Schmerzen.
- „ 0,44 Grm. Mutterlauge (0,22 Grm. in H₂O lösl.) es trat keine Wirkung ein.
- „ 0,68 Grm. Mutterlauge (0,34 Grm. in H₂O lösl.) es trat eine schwache Wirkung ein.
- „ 0,06 Grm. Aloe, die nicht wirkten, nur starke Blähungen verursachten.
- „ 0,12 Grm. Aloe, die schwach wirkten.
- „ 0,12 Grm. Aloe, die schwach wirkten.

H. erhielt	0,19	Grm. Aloe,	die nach 18 St. wirkten		
"	0,19	" " "	" 12 " "	—	Stuhl flüssig
"	0,12	" Aloin,	" 43 " "	—	" "
"	0,12	" " "	" 29 $\frac{1}{2}$ " "	—	" "
"	0,38	" Mutterl.,"	" 10 " "	—	" "
		(0,21 lösl. Aloe und 0,51 Harz.)			
J. erhielt	0,06	Grm. Aloin,	die nach 11 St. wirkten	—	Stuhl leicht
"	0,12	" " "	" 10 $\frac{1}{2}$ " "	—	" "
"	0,19	" " "	noch ein II. Mal die nach 11 St. darauf noch 2 Mal	—	" flüssig,
"	0,06	Grm. Aloe,	die nicht wirkten.		
"	0,12	" " "	nach 12 $\frac{1}{2}$ St. wirkten	—	Stuhl breiig
"	0,12	" " "	" 11 " "	—	" "
"	0,06	" " "	nicht wirkten.		" "
"	0,12	" " "	nach 16 $\frac{1}{2}$ St.	—	" "
"	0,12	" " "	nicht wirkten.		" "
Nach 27 Stunden	erhielt J.	0,12	Grm. Aloe, die nach 22 Stunden wirkten	—	Stuhl flüssig.
			zum II. Mal nach 5 $\frac{1}{2}$ St. wirkten	—	Stuhl flüssig
	0,06	Grm. Aloin die	" 12 " "	—	" "
		zum II. Mal	" 6 " "	—	" "
	0,06	Grm. Aloin die	" 12 " "	—	" "
	0,06	" " "	" 22 " "	—	" "
	0,06	" zersetzten	Aloin, die keine Wirkung zeigten.		
	0,12	" " "	" " nach 19 Stunden stark wirkten.		

Es liegt hier jedenfalls genügendes Material vor, um die Frage, ob Aloin stärker als Aloe wirke und deshalb der letzteren vorgezogen werden kann, zu entscheiden. Doch habe ich auch bei den übrigen Aloesorten dieselben Versuche wiederholt.

Sokora-Aloe.

O erhielt	0,12	Grm. Aloe,	die nicht wirkten.		
"	0,19	" " "	nach 12 St. wirkten	—	Stuhl breiig
"	0,19	" Aloin,	nach 4 Stunden stellte sich gewöhnlicher, nach 24 Stunden flüssiger Stuhl ein, der auch nach 4 Stunden sich wiederholte.		
"	0,19	Grm. Aloe,	sie wirkten nach 12 St.	—	Stuhl breiig
"	0,19	" Aloin,	" " zum II. Mal " 5 " "	—	" "

- P. erhielt 0,19 „ Aloe, sie wirkten nach 12 St. — Stuhl flüssig
„ 0,19 „ zersetztes Aloin, sie wirkten nach 17 St. —
Stuhl flüssig.
„ 0,19 Grm. Aloe, sie wirkten nach 17 St. — Stuhl flüssig
„ 0,19 „ zersetztes Aloin, sie wirkten nach 21 St. —
Stuhl flüssig.

Die Sokotora-Aloe verhält sich also ganz analog der lucida, nur ist ihre Wirkung nicht so kräftig.

Barbados-Aloe.

- R erhielt 0,06 Grm. Aloe, nach 28 Stunden trat breiiger Stuhl ein.
0,09 0,12 Grm. Aloe, nach 12 Stunden trat breiiger Stuhl ein.
0,09 Grm. Aloin, nach 6 Stunden trat flüssiger Stuhl ein.
- N erhielt 0,12 Grm. Aloin, gleich darauf wieder 0,12 Grm., es trat breiiger Stuhl ein.
0,12 Grm. Aloin, gleich darauf wieder 0,12 Grm., es trat breiiger Stuhl ein.
0,12 Grm. Aloin, gleich darauf wieder 0,12 Grm., es trat breiiger Stuhl ein.
- L erhielt 0,25 Grm. zersetzten Aloin, die nach 14 Stunden wirkten, Stuhl flüssig,
zum zweiten Male nach 5 Stunden, Stuhl flüssig.
0,19 Grm. Aloe, die nach 18 Stunden wirkten, Stuhl flüssig.
0,19 Grm. Aloin, die nach 14 Stunden wirkten, Stuhl flüssig,
zum zweiten Male nach 6 Stunden, Stuhl flüssig.
- M erhielt 0,25 Grm. zersetzten Aloin, die nach 14 Stunden wirkten, Stuhl flüssig,
zum zweiten Male nach 6 Stunden, Stuhl flüssig.
0,22 Grm. zersetzten Aloin, die nach 16 Stunden wirkten, Stuhl flüssig,
zum zweiten Male nach 5 Stunden, Stuhl flüssig.
- S erhielt 0,06 Grm. Aloin, die nach 6 Stunden wirkten, Stuhl leichter als sonst.

- S erhielt 0,06, 0,12, 0,12, 0,12 Grm. Aloin, die keine Wirkung hervorbrachten.
0,06, 0,19 Grm. Aloe, die keine Wirkung hervorbrachten,
0,25 Grm. Aloe; es war nach 24 Stunden ein leichter Stuhl eingetreten,
0,33 Grm. Aloe; es war nach 24 Stunden ein leichterer Stuhl als gewöhnlich erfolgt,
0,33 Grm. Aloe; es war nach 24 Stunden ein leichter Stuhl eingetreten,
0,33, 0,33, 0,38 Grm. Aloin; es war keine besondere Wirkung bemerkbar,
0,35 Grm. Aloe wirkten nicht abführend, sondern erleichterten nur den Stuhl, der ungefähr alle 24 Stunden eintrat, dazwischen stellten sich Leibgrimmen ein.

Folgende Versuche an 5 Personen hatte Herr Professor Hoffmann die Gefälligkeit anzustellen.

Ein Mann. Diagnose: Icterus catarrhalis. Er hatte am 5. April einen Stuhl, am 6. April wurde ihm eine Gabe von 0,15 Grm. Aloe verabreicht — ein Stuhl, — am 7. April 2 Stühle mit heftigen Leibscherzen verbunden, am 8. April ein Stuhl. Am 9. April erhielt Pat. 0,15 Grm. Aloin — kein Stuhl, am 10. April viele flüssige Stühle, am 11., 12. und 13. April kein Stuhl, worauf ihm, 0,15 Grm. Aloe eingegeben wurden, in Folge dessen am 14. April ein Stuhl.

Ein Weib. Diagnose: Tumor in abdomini, hartnäckige Stuhlverstopfung. Es hatte am 7., 8. und 9. April keinen Stuhl, an beiden letzteren Tagen erhielt es je 0,2 Grm. Aloin, in Folge dessen trat am 10. April eine sechsmalige flüssige Entleerung der Faeces ein. Am 11. und 12. April war der Stuhl verhalten, an dem zweiten Tage erhielt Pat. 0,2 Grm. Aloe, am folgenden wieder, worauf sich auch ein Stuhl einstellte. Am 14. und 15. April erhielt Pat. ebenfalls je 0,2 Grm. Aloe und es

war täglich vom 14.—16. April ein Stuhl eingetreten, am 17. und 18. April jedoch wieder verhalten, so dass sie am 18. April 0,2 Gram. Aloin bekam, worauf am 19. April viermal reichlicher Stuhl eintrat.

Ein Mann. Diagnose: Habituelle Stuhlverstopfung, chronischer Magencatarrh und Hypochondrie. Er erhielt am 27., 28. und 29. März zuerst eine Dosis von 0,1 Grm. Aloe, am zweiten Tage von 0,15 Grm. und am dritten von 0,2 Grm., am 30. März stellten sich auch 3 Stühle ein, am 31. März unterblieben sie, ebenso am 1. April, an welchem Tage Pat. 0,1 Grm. Aloin, am 2. April, als er 0,15 Grm. und 3. April, als er 0,2 Grm. erhielt. Am 4. April hatte der Kranke 8 Stühle, an den beiden folgenden Tagen je einen, am 7. April keinen, am 8. April wieder einen und vom 9.—11. April abermals keinen Stuhlgang. An letzterem und dem darauf folgendem Tage erhielt er eine Dosis von 0,15 Grm. Aloin, die am 12. April einen Stuhl bewirkten. Am 13. April hatte er einen Stuhl, am 14. April nahm er 0,15 Grm. Aloin ein, es war jedoch kein Stuhl zu verzeichnen, wie auch am 15. April, an dem er dieselbe Gabe erhielt, am 16. April aber 2 Stühle.

Eine Frau. Diagnose: Chronische Metritis und hysterische Beschwerden. Der Stuhl war meist angehalten. Diese Frau erhielt am 29. März 0,1 Grm. Aloin, worauf am 30. März 4 sehr flüssige Stühle entstanden, am 31. März wurde ihr 2 Mal dieselbe Gabe verabreicht, die an diesem und am folgendem Tage einen Stuhl bewirkte. Am 2. April gab man ihr 0,1 Grm. Aloin, es war damals kein Stuhl zu verzeichnen, dagegen hatte sie am 3. April mehrere, mit Leibschmerzen verbundene, in der Nacht. Am 4. April nahm sie 0,05 Grm. Aloe ein, hatte an diesem Tage keinen Stuhl, aber am 5. April mehrere diarrhöisch und unter heftigen Beschwerden auftretende. Vom 6.—11. April hatte sie keinen Stuhl, obgleich sie am 7. und 8. April 0,05 Grm. Aloe, am 9. April 0,05 Grm. Aloin, am 10. April 0,1 Grm. und

am 11. April 0,15 Grm. dieser Substanz einnahm. Am 12. April hatte sie heftigen, schon in der Nacht beginnenden Durchfall. Am 13.—16. April stellte sich wieder kein Stuhl ein, obgleich sie an den beiden letzten Tagen je 0,15 Grm. Aloe erhielt.

Auch hier wiederholen sich die früheren Resultate, nur tritt in einer Anzahl von Fällen keine abführende Wirkung ein. Bei diesen Personen wirkte aber auch die Aloe selbst nicht stärker. Es war hier eine starke Immunität dagegen vorhanden, auch bei der Aloe Capensis bin ich auf Einzelne gestossen, die selbst bei einer Gabe von 0,4 Grm. keinen weichen Stuhl erhielten. Es lassen sich auf diese Weise auch die verschiedenen Resultate der früheren Forscher erklären; sie hatten die Wirkung der Aloe wahrscheinlich nicht an demselben Menschen erprobt.

Curaçao-Aloe.

- U erhielt 0,62 Grm. Aloin, nach 14 Stunden flüssiger Stuhl, der 4 Stunden später sich wiederholte.
0,5 Grm. Aloin, nach 16 Stunden breiiger Stuhl, der 6 Stunden später sich wiederholte.
0,44 Grm. Aloin, nach 21 Stunden breiiger Stuhl, der 1 Stunde später sich wiederholte.
0,38 Grm. Aloin, nach 13 Stunden flüssiger Stuhl, der 6 Stunden später sich wiederholte.
- V erhielt 0,38 Grm. Aloe, keine Wirkung, am anderen Tage Obstruktion.
0,62 Grm. Aloe, keine Wirkung, am anderen Tage Obstruktion.
0,25 Grm. Aloin, keine Wirkung, am anderen Tage Obstruktion.
0,44 Grm. Aloin, keine Wirkung, am anderen Tage Obstruktion.
- W erhielt 0,38 Grm. Aloin, 2 maliger Stuhl, nach 7 Stunden breiig, nach 16 flüssig.
0,25 Grm. Aloin, der Stuhl war nach 20 Stunden breiig.
- X erhielt 0,25 Grm. Aloin, der Stuhl war nach 20 Stunden breiig.
0,19 Grm. zersetzten Aloin blieben wirkungslos.
0,25 Grm. wirkten nach 22 Stunden — Stuhl breiig.

M erhielt 0,25 Grm.; es trat 2 Mal ein flüssiger Stuhl ein, zuerst nach 14, dann nach 5 Stunden.

Y erhielt 0,06 Grm. zersetzten Aloin — breiiger Stuhl nach 8 $\frac{1}{2}$ Stunden.

0,06 Grm. zersetzten Aloin — breiiger Stuhl nach 9 $\frac{1}{2}$ Stunden.

Za erhielt 0,25 Grm. Aloin — flüssiger Stuhl nach 6 Stunden, zum zweiten Male nach 5 Stunden ein flüssiger Stuhl.

Zb erhielt 0,25 Grm. Aloin, die nach 14 Stunden wirkten, Stuhl flüssig,
zum zweiten Male nach 5 Stunden — Stuhl flüssig.

Die Wirkung tritt hier bei den Meisten durch eine Gabe von 0,25 Grm. ein, bei Einigen, die gegen Aloe sehr empfindlich sind, schon bei 0,06 Grm. Die Curaçao Aloe ist jedenfalls eine weniger wirksame Droge und steht der Cap-Barb- und Sokotora-Aloe nach, ohne jedoch mit der Natal-Aloe in eine Reihe gestellt werden zu können.

Die Behauptung, das Aloeharz sei völlig unwirksam, kann ich nicht bestätigen, denn meine damit angestellten Versuche sprechen dagegen, wohl aber nimmt die Wirksamkeit mit der weitergehenden Oxydation ab.

Die Annahme Tildens, dass durch Erhitzung in zugechmolzenen Röhren das dehydratisirte Aloin wieder Wasser aufnehme, möchte ich dahin deuten, dass hierbei die weniger oxydirten Theile in Lösung gehen, jedenfalls sind die Stoffe durch diesen Vorgang nicht wirksamer geworden. Tildens Beispiel folgend, versetzte ich vorher 4 Mal mit viel Wasser behandeltes Cap-Aloeharz in zugeschmolzenen Röhren auf 145°. Die ursprüngliche Substanz wirkte in Gaben von 0,33 Grm. nach 16 Stunden sehr schwach, bei 0,5 Grm. nach 17 $\frac{1}{2}$ Stunden stärker abführend (Stuhl breiig); 0,33 Grm. der in Röhren erhitzten Substanz wirkten ebenso. In einem zweiten Falle wirkten 0,33 Grm. nach 24 Stunden ganz schwach, 0,5 Grm. nach 12 Stun-

den stark und zweimal kurze Zeit nach einander; Auf 150° erhitzt, 0,33 Grm. ebenfalls sehr schwach. Beim Umkrystallisiren von Barb.-Aloe gebildetes Harz bewirkten, zu 0,25 Grm. eingenommen, nach 14 Stunden einen flüssigen Stuhl und ein Tag hindurch Drängen. Bei einem anderen Menschen bewirkte dasselbe Präparat in einer Gabe von 0,19 Grm. nach 8 Stunden starke Leibbeschwerden, hatte aber eine sehr schwache abführende Wirkung; 0,33 Grm. brachten schon nach 13 Stunden einen flüssigen Stuhl ohne Leibschneiden hervor, 0,44 Grm. ebenso, aber bereits nach 5 Stunden, mit Wiederholung nach 2 Stunden. Auf 150° erhitzt wirkten 0,19 Grm. bei demselben nach 10 Stunden schwach, 0,33 Grm. nach 8 Stunden ein Mal. Ein Rückstand aus einer vier Mal mit heissem Wasser behandelten Barb.-Aloe brachte in Gaben von 0,33 Grm. nach 13 Stunden schwache Wirkung, begleitet von Leibschneiden hervor, 0,25 Grm. der auf 145° erhitzten Substanz ebenfalls. Ein Theil desselben Aloeharzes wurde in Alcohol gelöst und mit Wasser versetzt; 0,33 Grm. des ausgefällten Harzes verursachten nach 16 Stunden einen flüssigen Stuhl.

Beim Eindampfen im Vacuum aus einer Aloe lucida ausgeschiedenes Harz brachte in Gaben von 0,25 Grm. einen breiigen Stuhl hervor. Der dritte Wasserauszug aus dem Harz von Aloe lucida wirkte in Gaben von 0,25 Grm. nach 18 Stunden, der vierte erst in einer Gabe von 0,37 Grm. nach 24 Stunden (Stuhl weich), 0,56 Grm. dagegen zwei Mal im Laufe von 24 Stunden (weicher Stuhl.)

Bei einer zweiten Person wirkten 0,5 Grm. eines beim Eindampfen einer Aloe lucida ausgeschiedenen Harzes nach 10 Stunden 2 Mal (flüssig), das Drängen hielt einen Tag an, 0,38 Grm. nach 24 Stunden 2 Mal (flüssig), 0,25 Grm. nach 14 Stunden 1 Mal.

Ein Rückstand von Cap-Aloeharz 15 Mal mit je 2 - 2½

Liter Wasser behandelt, brachten in einer Gabe von 0,5 Grm. nach 16 Stunden flüssigen, nach weiteren 3 Stunden einen zweiten und nach 16 Stunden wiederum einen flüssigen Stuhl hervor, das Drängen dauerte noch einen Tag. 0,33 Grm. bewirkten einen flüssigen Stuhl nach 18 Stunden. Letztere Aloe gab an Wasser noch immer Theile ab, obgleich schon 92% gelöst waren.

Ich kann nach diesen Resultaten nur annehmen, dass sowohl das Aloin, als auch seine Oxydationsprodukte wirken; letztere um so schwächer je mehr sie von dem ersteren abweichen.

In den meisten Lehrbüchern der Arzneimittellehre finden wir das Aloetin, amorphe Aloin als wirksames Princip angegeben und in der Dosologie wird nur die Aloe erwähnt.

Nach meinen Erfahrungen ist bei guten Drogen kein grosser Unterschied in der Wirkung zu erwarten, anders wird es, falls die Aloe verfälscht oder schlecht bereitet ist. Es wäre mithin überall, wo es möglich ist, die Anwendung des reinen, gut kontrollirbaren Aloin zu empfehlen.

Die Gabe des Cap - Aloin ist 0,12—0,16 Grm.

”	”	”	Barb.-	”	”	0,15—0,2	”
”	”	”	Sok.-	”	”	0,2—0,25	”
”	”	”	Curaçao	”	”	0,25—0,3	”

Natal-Aloin kann als Abführungsmittel überhaupt keine Geltung haben. Die Zanzibar- und indischen Aloesorten habe ich nicht untersucht und deshalb auch kein Urtheil über ihre abführende Kraft.

Ueber die Wirkung des Aloin bei Gegenwart von Gerbsäure hatte ich 2 Versuche angestellt; einmal wurden 0,22 Grm. Cap-Aloin und 0,5 Grm. Tannin genommen, nach 11 Stunden entstand nach vorhergehendem Drängen gewöhnlicher Stuhl.

gang, 4 Stunden darauf Tenesmen, nach weiteren 4 Stunden flüssiger Stuhl, der sich einige Stunden später wiederholte, am anderen Tage traten noch 2 flüssige Stühle ein. 0,11 Grm Aloin und 0,8 Tannin brachten nach 14 Stunden einen weichen Stuhl hervor, der gegen Ende desselben flüssig wurde und sich nach 6 und 12 Stunden flüssig wiederholte.

Die Colikschmerzen die hin und wieder eintreten, rühren nicht von Verunreinigungen der Aloe oder dem Harze her sondern treten beim Gebrauche des reinen Aloin ebenso auf wie bei dem des Harzes, und zwar kann bei demselben Individuum derselbe Stoff bald die Schmerzen verursachen, bald bleiben sie auch aus.

Die frühere Ansicht Wedekinds, 7) Aloe wirke auf die Leber, sie zu einer stärkeren Gallenabsonderung erregend, ist in neuerer Zeit geläugnet worden, wie überhaupt kein Beweis für eine solche Wirkung von irgend einem Stoffe vorliegt. Die früheren Nachrichten führen dann auch noch an, dass die Peristaltik des Dickdarmes durch die Aloe erhöht würde. Einer eingehenden Prüfung dieser Frage hat sich Cube in seiner schon vorher erwähnten Dissertation unterzogen und dahin beantwortet: die Aloe wirke in Verbindung mit Galle auf den Dickdarm, jedoch nicht ins Blut injicirt, ebenso nicht ohne Galle in den Dickdarm gebracht. Die Gaben, 1,56 Grm., die er dabei brauchte, waren freilich sehr gross im Verhältniss zu den gewöhnlich angewandten. Meist genügt schon eine Gabe von 0,12 Grm. Aloe resp. Aloin per os beigebracht. Berücksichtigt man die leichte Löslichkeit und das starke Diffusionsvermögen des Aloin, nach welchen zu urtheilen diese kleine Gabe kaum unabsorbirt bis zum Darm gelangen kann,

7) Rust Magaz XXXIV p. 304 1827.

so müsste man eine Wirkung durch Uebergang in das Blut und allmählich ausgeübten Reiz auf die Darmnerven annehmen. (Milch von Aloe brauchenden Frauen wirkt abführend.) So spricht denn auch Köhler sich in seiner physiologischen Therapeutik p. 444 aus, dass Mittelsalze, Aloe, Colocynthis, sowie catharthinsäurehaltige Drogen vom Magen aus und sehr schnell zur Wirkung gelangen. Geschieht Letzteres, so muss durch Injection beigebrachtes Aloin dieselbe Wirkung ausüben. Cube untersuchte experimentell, wieder mit grossen Quantitäten, und erhielt negative Resultate. Diesen Versuch Cubes habe ich mit 0,19 und 0,25 Grm. Barbados-Aloin, die in die vena jugularis zweier Katzen eingespritzt wurden, wiederholt und dasselbe Resultat erhalten. Es muss also entweder die Wirksamkeit sehr minimier Quantitäten im Dickdarm, oder vielmehr schon im Dünndarm angenommen werden. Der hier ausgeübte Reiz kann sich allmählich auf die unteren Darmpartieen fortsetzen.

Eine weitere Möglichkeit wäre die Ueberführung des Aloin in einen nicht, oder schwer diffundirbaren Körper durch die Thätigkeit der Magen- und Darm-Säfte. 0,5 Grm. Cap-, Barbados-, Sokotora-, Natal- und Curaçao-Aloin je mit 10 Ccm. frischer Ochsen-galle versetzt und 10 Stunden bei 30° erhalten, hatten sich wenig verändert. Nach Zusatz von weiteren 25 Ccm. Galle und wiederholter 10stündiger Digestion hatte sich eine stärkere dunkle Färbung eingestellt, jedoch nicht mehr, als beim Stehenlassen mit reinem Wasser bei dieser Temperatur eintritt. Die erhaltene Flüssigkeit diffundirte, auf einen Dialysator gebracht, so dass endlich alle Bitterkeit aus dem im letzteren befindlichen Rückstande verschwand.

Mit Pepsin unter Zusatz von Salzsäure machte ich einen gleichen Versuch und wandte von diesem, das 100 Theile Eiweiss löste, die Dreifache Menge des Aloin an. Hier hatte das

(Sok.-)Aloin sich gar nicht verändert, blieb hell und krystallisirte beim Erkalten wieder aus.

Die Form, in welcher das Aloin wirkt, ist mithin noch nicht genügend aufgeklärt und bedarf noch einer Untersuchung, ebenso wäre die Wirkung desselben bei seiner Anwesenheit im Magen zu prüfen.



THESEN.

1. Das Aloin ist das wirksame Princip der Aloe.
 2. Der lösliche Theil jeder guten Aloe besteht fast nur aus Aloin.
 3. Aloetin existirt nicht.
 4. Es wäre zeitmässig die Alkaloidgehalte der narcotischen Extracte zu normiren.
 5. Phloemtheile können auch verholzen.
 6. Der Orchisknollen ist ein Wurzelgebilde.
 7. Die Wickersheimersche Flüssigkeit ist nicht zur Conservirung aller Pflanzen geeignet.
 8. Die Zusammensetzung der Wickersheimerschen Flüssigkeit entspricht nicht den chemischen Gesetzen.
-



15173