Ueber Verfälschung des Chinoidins mit Fichtenharz;

von

E. Volland.

Die hohen Preise der Chinarinden und der daraus dargestellten Präparate scheinen in neuerer Zeit zu manchen absichtlichen Verfälschungen derselben Veranlassung gegeben zu haben. So machte C. Ohme im Maihefte dieses Archivs auf ein mit Asphalt verunreinigtes Chinoidin des Handels aufmerksam *). Ich erhielt kürzlich Chinoidin, welches mit bedeutenden Mengen Fichtenharzes verunreinigt war. Da das auf diese Art verfälschte Chinoidin in Alkohol und eben so leicht und vollständig löslich ist, wie das gute Chinoidin, so kann diese Verfälschung bei Bereitung der Chinoidintinctur nicht bemerkt werden.

Das mit Fichtenharz verfälschte Chinoidin bildete eine viereckige, $\frac{1}{2}$ Fuss lange Säule, welche ein bürgerliches Pfund wog. Es war nicht so dunkel, als das gewöhnlich im Handel vorkommende, und schillerte etwas ins Grünliche. Es war sehr spröde, und ein Stückchen in die warme Hand genommen, erweichte darin nur sehr schwer, während ächtes Chinoidin in warmer Hand so weich wird, dass es sich formen lässt.

In Spiritus war dasselbe bis auf einen geringen Rückstand löslich, in verdünnter Schwefelsäure mit Hinterlassung eines bedeutenden Rückstandes, welcher in einer Porcellanschale geschmolzen eine dunkelbraune harzartige Masse bildete, beim Erhitzen im Platinlöffel anfangs noch etwas nach verkohlendem Chinoidin, später aber wie stark erhitztes Harz oder Pech roch, und beim Anzünden der Dämpfe mit stark russender Flamme verbrannte. Beim Einäschern hinterblieb fast kein Rückstand.

*) Nachdem diese Mittheilungen bereits niedergeschrieben waren, machte Hr. Dr. Bley auch noch auf ein Chinoidin des Handels aufmerksam, welches mit nicht unbedeutenden Mengen schwefelsauren Natrons, kohlensaurer Magnesia und einer nicht näher bestimmten organischen Substanz, so wie mit geringen Mengen kohlensauren Natrons verunreinigt war.

1 Drachme des Chinoidins wurde in absolutem Alkohol gelöst und filtrirt. Auf dem Filtrum blieb ein geringer graubrauner Rückstand. Zu der filtrirten Flüssigkeit wurde unter Umschütteln nach und nach 1 Drachme concentrirte Schwefelsäure getropft. Die dadurch beim Hinzufügen der ersten Tropfen entstehende Trübung verschwand beim Hinzutropfen von mehr Schwefelsäure.

Die Mischung wurde in eine Porcellanschale gegeben, destillirtes Wasser bis zur starken Trübung hinzugegossen und dann der Spiritus im Dampfbade vollständig verflüchtigt.

Die dadurch erhaltene wässrige Lösung des sauren schwefelsauren Chinoidins wurde von dem ausgeschiedenen Harze abfiltrirt und das in der Schale zurückgebliebene Harz, so wie das Filtrum, noch mehrmals mit Wasser ausgewaschen. Das erhaltene Harz wurde im Dampfbade so lange erwärmt, bis das Gewicht constant blieb, und wog dann 26 Gran.

Der Harzrückstand hatte das Aussehen eines etwas dunkeln Colophoniums, und verhielt sich auch beim Erhitzen und Verbrennen im Platinlöffel ganz wie dasselbe.

Eine Portion dieses Harzes ertheilte dem damit gekochten Wasser keine saure Reaction; ein Beweis, dass keine freie Schwefelsäure oder saures schwefelsaures Chinoidin beigemengt war. Das Wasser wurde abgegossen und das Harz in Spiritus gelöst.

Beim Hinzutropfen der weingeistigen Lösung zu Wasser wurde Lackmuspapier durch die entstehende milchartige Flüssigkeit geröthet.

Zu der weingeistigen Lösung wurde unter Erwärmen so viel Aetzkalkilauge getropft, bis beim Vermischen mit Wasser keine Trübung mehr entstand. In der wässrigen Lösung der Harzseife entstand durch Zusatz von Aetzkalkilösung ein Niederschlag.

Das aus dem verfälschten Chinoidin ausgeschiedene Harz verhielt sich also ganz wie Colophonium.

Aus der von dem Harze abfiltrirten schwefelsauren Lösung des Chinoidins wurde dasselbe durch kohlen-saures

Natron in der Wärme gefällt und 29 Gran reines und trockenes Chinoidin erhalten.

Da anfangs keine quantitative Bestimmung der Bestandtheile beabsichtigt wurde, so waren die in Alkohol ungelöst gebliebenen Bestandtheile des Chinoidins nicht gewogen. Dieselben schienen aber nicht mehr als einige Gran zu betragen, und blieben somit noch einige Gran Verlust.

In dem verfälschten Chinoidin wären also gefunden:

	In 60 Gran:	In 100 Theilen:
Chinoidin	29 Gran	48,334
Harz	26 "	43,333
In Spiritus unlösliche Bestandtheile und Verlust	5 "	8,333
	<hr/> 60 Gran	<hr/> 100,000.

4 Drachme gutes Chinoidin von einem andern Handelsehause wurde mit 4 Drachme Colophonium zusammengeschmolzen. Die Vereinigung erfolgte sehr rasch, und die dadurch erhaltene Masse verhielt sich in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften ganz wie das untersuchte verfälschte Chinoidin.

Das mit Fichtenharz zusammengeschmolzene Chinoidin kann man als pinin- und silvinsaures Chinoidin, und wenn dunkles Colophonium genommen war, als die vorigen Salze mit colopholsaurem Chinoidin gemischt ansehen.

Betrachten wir mit Liebig*) das Chinoidin als amorphes Chinin $C^{20}H^{24}N^2O^2$, so ist dessen Atomgewicht 204,3876; betrachten wir ferner die Pinin- und Silvinsäure beide als zusammengesetzt aus $C^{20}H^{30}O^2$, Atomgewicht 490,4280**), und lassen die noch wenig untersuchte Colopholsäure, deren Atomgewicht, so viel mir bekannt ist, noch nicht zuverlässig ermittelt ist, unberücksichtigt, so bestände das untersuchte verfälschte Chinoidin aus pinin- und silvinsaurem Chinoidin, mit einem kleinen Ueberschuss von Chinoidin. Denn in dem untersuchten Chinoidin kommen auf 490,428 Theile Harz 242,4 Chinoi-

*) Archiv der Pharm. II. R. Bd. 49, p. 306—308. — Annalen der Chemie u. Pharm. — Bd. 58, p. 348—356.

**) Stöchiometrische Hülftafeln nebst einer Anweisung zu logarithmisch-stöchiometrischen Rechnungen von Dr. Ludw. Schrön.

din, während nach dem angenommenen Atomgewichte nur 204,3876 Theile Chinoidin zur Bildung eines neutralen Salzes erforderlich wären. Enthielte das untersuchte Chinoidin auch amorphes Cinchonin, welches Winkler als Bestandtheil mehrerer Chinoidinsorten nachgewiesen, so würde der Ueberschuss an Basen noch grösser sein, da das Atomgewicht des Cinchonins geringer ist, als das des Chinins. Ich hatte noch nicht Zeit, die interessanten Versuche von Winkler *) zu wiederholen und bei dem untersuchten Chinoidin auf einen Gehalt an amorphem Cinchonin anzufragen.

Das erhaltene verfälschte Chinoidin wurde auch vor Beendigung dieser Untersuchung an den Absender zurückgeschickt, mit dem Bemerken, dass dasselbe mit bedeutenden Mengen Harz verunreinigt sei und ich dasselbe nicht gebrauchen könne. Aus der Antwort des Handelshauses erlaube ich mir folgende Stelle mitzutheilen:

»Es thut mir sehr leid, dass das Chinoidin nicht nach Wunsch ausgefallen ist. Ich bezog solches aus Baiern, und würde es mir sehr angenehm sein, wenn Sie mir das Resultat Ihrer Untersuchung mittheilen wollten. Ich besitze noch ein anderes Chinoidin, welches ich von England bezog, und wovon ich ebenfalls zu gefälliger Untersuchung eine Probe beifüge; da sich dieses etwas billiger stellte, wie dasjenige, welches ich aus Baiern erhielt, so wählte ich letzteres für Sie, als meiner Meinung nach das Bessere.«

»Dann bezog ich noch eine Probe weichen Chinoidins von Basel, welches noch billiger ist als die beiden oben erwähnten Sorten. Ich musste es aber nur bei der Probe bewendet sein lassen, da dieses Chinoidin sich sehr leicht in Wasser und schwer in Alkohol löset, ausserdem ein wässeriges China-Extract mit Chinoidinspuren zu sein scheint.«

*) Archiv der Pharm. II. R. Bd. 53. p. 320. Bd. 55. p. 63. Bd. 56. p. 316. — Jahrbuch für prakt. Pharmacie. Bd. 15. p. 198 u. 281. Bd. 17. Heft 1. — Buchn. Repert. Bd. 48. Heft 3.

»Da jetzt viel schwefelsaures Chinoidin im Handel vorkommt, so möchte ich Sie bitten, die beiden Sorten doch auch auf Schwefelsäure zu untersuchen. Es mag auch für Sie vielleicht Interesse haben, das weiche Chinoidin in seinen Bestandtheilen kennen zu lernen, deshalb füge ich es Ihnen bei.«

Die Probe von dem angeblich aus England bezogenen Chinoidin war schwärzer als das, welches mir in der letzten Zeit zu Händen gekommen war. Kleine Mengen in warmer Hand einige Zeit gehalten, wurden leicht knetbar, noch leichter, als dieses sonst bei gutem trockenem Chinoidin der Fall ist.

In Alkohol war dasselbe mit Hinterlassung eines geringen Rückstandes löslich, ebenso in verdünnter Schwefelsäure. Die filtrirte Lösung von $\frac{1}{4}$ Drachme dieses Chinoidins in verdünnter Schwefelsäure gab durch Füllen mit kohlensaurem Natron in der Wärme 28 Gran trockenes Chinoidin = 93,33 Proc. — In Aether lösten sich 73,33 Procent. Der in Aether ungelöste Rückstand wurde mit Wasser und dann mit Spiritus ausgezogen, worin sich zusammen noch 47,5 Proc. lösten, und ungefähr 4 Procent eines in den genannten Flüssigkeiten unlöslichen Rückstandes blieben zurück.

Die angeblich von Basel erhaltene Chinoidinprobe befand sich in einem Glase mit weiter Oeffnung, hatte die Consistenz eines dicken Extracts und eine schwarzbraune Farbe. Die Zeit erlaubte mir bis jetzt nur, dasselbe einer flüchtigen Untersuchung zu unterwerfen, welche indess wahrscheinlich macht, dass dasselbe die eingedickte Mutterlauge von der Bereitung des schwefelsauren Chinins ist.