Ueber Prüfung der Chinarinden;

von

Dr. E. Riegel in Carlsruhe.

Obgleich eine grosse Reihe von Naturforschern über die Abstammung der Chinasorten schätzbare Arbeiten geliefert haben, so zeigt doch eine einfache Uebersicht dieser Arbeiten, welche grossen Widersprüche in dieser Beziehung noch zu beseitigen sind. Es sagt deshalb Prof. Bischoff zu Heidelberg (*im Jahrbuch für praktische Pharmacie, 1850, Märzheft*) mit Recht, dass jede sichere und genauere Nachricht, welche, sei es in pharmakognostischer, medicinischer, chemischer oder botanischer Hinsicht, weiteres Licht über dieselben verbreitet, von besonderm Vortheile sei. Dahin sind nun die Erfahrungen von Dr. A. Weddell zu rechnen, welcher während eines mehrjährigen Aufenthaltes in der Region der Cinchonon selbst emsige Nachforschungen anstellte und über diesen Gegenstand eine ausführliche Abhandlung *»Histoire naturelle de Quinquinas«* publicirte. Eine richtige Classification der Chinarinden wäre leicht möglich geworden, wenn man die Geschichte derselben bis zu ihrem Ursprunge hätte verfolgen können. Statt dessen sah man sich bei der Aufstellung der Eintheilungen genöthigt, von den Rinden allein gewisse Charaktere zu entnehmen und die Eintheilungen mussten unvollkommen bleiben. Auf diese Weise entstand die Eintheilung in graue, gelbe, rothe und weisse Rinden und es kamen dadurch Rinden von ein und demselben Baume in verschiedene Abtheilungen und umgekehrt, Rinden von ganz verschiedenen Bäumen in ein und dieselbe Classe.

Es werden z. B. noch von verschiedenen Autoren die grauen Chinarinden für eine besondere Art gehalten, während das Studium an Ort und Stelle der Gewinnung lehrt, dass sie von sehr verschiedenen Species stammen und es fast immer die jungen Rinden derselben Bäume sind, welche die gelben und rothen Chinasorten liefern.

Eine Classification, die sich auf chemische Unter-

suchung der Rinden stützt, (wozu die Bestimmung des Chinins, Cinchonins und Tannins hinreichen würde) dürfte besser sein; allein sie wird jedenfalls auf praktische Hindernisse stossen und wegen Abweichungen bei einer und derselben Art (durch zufällige Umstände bedingt) vielleicht unbrauchbar erscheinen. Nach Weddell ist die Classification der Chinarinden auf die anatomischen Merkmale der Rinde zu begründen, indem ein gewisser Zusammenhang mit dem innern Baue der Rinden und den chemischen Charakteren der Chinarinden statt findet. Eine genaue Charakteristik der Chinarinden kann nur durch das Studium derselben an den Bäumen in ihrem Vaterlande erreicht werden und macht daher diese auch einen besonders wichtigen Theil des Werkes von Weddell aus. Die Structur aller Chinarinden nähert sich mehr oder weniger einem Typus, nämlich der Calisaya-Rinde des Handels, der Rinde von *Cinchona scrobiculata* und *C. pubescens*, welche Weddell ausführlich (im Auszuge im Jahrbuch 1849, Novemberheft, pag. 280.) beschrieben hat. Von dieser Basis ausgehend, liessen sich ohne besondere Schwierigkeiten alle bekannten Chinarinden in eine Reihe von Gruppen bringen. Die Beziehungen, die zwischen den chemischen und anatomischen Charakteren der Rinden statt finden, geben sich stets durch die besondere Form des Bruchs kund. Aus den hierüber aufgestellten Beobachtungen ergibt sich, dass, je mehr die Fläche des Querbruchs einer Chinarinde sich dem korkigen Bruche (wo der Bruch die Zellenschicht der Rinde zertheilt hat) nähert, um so mehr darf man voraussetzen, wird sie Cinchonin enthalten; je mehr sie aber den kurzfasrigen oder holzigen Bruch zeigt, um so reichhaltiger wird sie an Chinin sein. Dem gemäss sind als die werthvollsten Chinarinden diejenigen anzusehen, welche 1) die grösste Einförmigkeit des Gewebes in den verschiedenen Lagen des Derma zeigen, 2) die grösste Gleichmässigkeit in der Vertheilung der Faserelemente unter die zelligharzigen Elemente des Splintes erkennen lassen und 3) die kürzesten und von einander unabhängigen Fasern im Splinte führen; die Fasern müssen seitwärts und an den

Spitzen nicht dicht an einander stossen. Die Gerbsäure findet sich in viel grösserer Menge in der eigentlichen Zellschicht, als in der Faserschicht. Weddell unterscheidet die Gattung *Cinchona* und *Cascarilla*; bloss in den *Cinchona*-Arten finden sich nach seiner Angabe Chinin oder Cinchonin, während die *Cascarilla*-Arten adstringierende Stoffe führen. Die bisher beschriebenen 24 *Cinchona*-Arten sind von Weddell nach sorgfältigem Studium der Cinchonon und ihrer Varietäten in verschiedenen Höhen auf 44 reducirt worden, zu denen sich aber 8 neue von ihm entdeckte gesellen, somit beträgt die Zahl der bekannten Cinchonon 49. Eine gleiche Anzahl von Arten der Gattung *Cascarilla* werden beschrieben.

Nach Weddell sind die Abstammungen der Chinarinden folgende:

I. Graue Chinarinden.

a. Loxa-Chinarinden.

- 1) Loxa-China, graue und dichte, die Rinde von *Cinchona Condaminea*.
- 2) Loxa-China, braun und dicht (dunkle Jaen-China oder *China-Pseudo-loxa*) von *Cinchona scrobiculata*.
- 3) Loxa-China, roth-kastanienbraun (helle Calisaya) von *Cinchona scrobiculata*.
- 4) Loxa-China, rothe faserige des Königs von Spanien. Abstammung?
- 5) Loxa-China, gelbe und faserige von *C. macrocalyx* Pav.

b. Lima- oder Huanuco-Rinden.

- 1) Lima-China, graubraune (*Cascarilla provinciana* S.) von *Cinchona microcantha* R. et P. s. *C. lanceolata* R. et P.
- 2) Lima-China, gewöhnliche graue von *C. microcantha* s. *lanceolata* R. et P.
- 3) Lima-China, weisse von *Cinchona purpurea* R. et P.
- 4) Lima-China, sehr runzlig, ähnlich der Calisaya-China von *Cinchona glandulifera*.
- 5) Jaen-China oder Loxa-China, rothe. Abstammung?

II. Rothe Chinarinden.

- 1) Rothe China, an der Luft weiss werdend. Abstammung?
- 2) Rothe China von Lima, von *Cinchona nitida* R. et P.
- 3) Rothe China, wahre und nicht warzige von *C. nitida*.
- 4) Rothe China, officinelle von *Cinchona nitida*.
- 5) Rothe China, wahre und warzige von *C. nitida*.
- 6) Rothe China, orange und warzige. Abstammung?
- 7) Rothe China, blasse mit weisser Oberhaut. »
- 8) Carthagera - China, braune. »
- 9) Carthagera - China, rothe. »

III. Gelbe Chinarinden.

- 1) Gelbe China des Königs von Spanien von *Cinchona Calisaya*.
- 2) China - Calisaya, China regia von *Cinchona - Calisaya*.
- 3) Orangegelbe China, helle Calisaya von *Cinchona micrantha*.
- 4) Pitaya - China, (*Quinquina de Columbia Guib.*) von *Cinchona Condaminea*.
- 5) Carthagera - China, holzige, von *Cinchona Condaminea*.
- 6) Orange - China von Mutis von *Cinchona lancifolia*.
- 7) Huamalies - China, dunkelgraue von *Cinchona hirsuta*.
- 8) Huamalies - China, dünne röthliche von *Cinch. purpurea*.
- 9) Huamalies - China, weisse. Abstammung?
- 10) Huamalies - China, rostfarbige von *Cinchona micrantha*.
- 11) Gelbe China von Cuenza von *Cinchona ovalifolia*.

IV. Weisse Chinarinden.

- 1) Blasser Jaen - China von *Cinchona ovata*.
- 2) Blassgraue Jaen - China von *Cinchona ovata*.
- 3) Weisse Loxa - China von *Cinchona ovata*.
- 4) Weisse faserige Jaen - China von *Cinchona ovata*.
- 5) Cusco - China von *Cinchona pubescens* s. *cordifolia*.
- 6) Areca - China von *Cinchona pubescens* s. *cordifolia*.
- 7) China flava dura von *Cinchona pubescens* s. *cordifolia*.

8) *China flava fibrosa* von *Cinchona pubescens* s. *cordifolia*.

9) Pitayon - oder falsche Pitaya - China. Abstammung?

Gehen wir zur Prüfung der Chinarinden auf ihren Alkaloidgehalt über, so lassen sich die Methoden nach Röttger in folgende Abtheilungen bringen:

1) Die Verfahrensarten, nach welchen die Chinabasen mit Alkohol ausgezogen werden.

2) Die Verfahrensarten, nach welchen die Chinabasen mit verdünnten Säuren unter Zusatz von Wasser oder Weingeist ausgezogen werden.

3) Die Verfahrensarten, nach welchen die Chinarinden mit Alkalien behandelt werden.

Die Hagen - Bucholz'sche Stiftung gab für das Jahr 1831 die Prüfung der Chinarinden auf ihren Alkaloidgehalt zum Gegenstand ihrer Preisfrage auf. Der nähere Bericht über die drei gekrönten Abhandlungen findet sich im Archiv der Pharmacie, Bd. XXXIX. und ein Auszug davon in Geiger's Annalen der Pharmacie, 3. Band. In letzterm wird bezüglich der Beleuchtung der von Röttger nach den verschiedenen beschriebenen Methoden erhaltenen Resultate bemerkt, dass die Verfahrensarten zur Darstellung und Prüfung der China - Alkaloide einen sehr verschiedenen Werth besitzen, indem theils die Ausziehung nicht vollständig erfolgt, theils durch die Operationen wesentliche Verluste herbeigeführt werden. Wenn der Werth einer Prüfungsmethode der Chinarinden auf ihren Alkaloidgehalt darin liegen muss, diese Substanz im reinsten Zustande aus den Rinden auf die leichteste, aber vollständigste Weise abzuscheiden, so hat die verbesserte Veltmann'sche Methode vor den sämmtlichen übrigen den Vorzug. Aus den Resultaten dieser Prüfungen dürfte erhellen, dass der säuerlich geistige Auszug zur Abscheidung der China - Alkaloide das beste Resultat giebt, wengleich auch blosser Weingeist in hinreichender Menge und den begünstigenden Einflüssen(?) seiner Wirkung ein analoges Resultat liefert und Kalkmilch als Fällungsmittel deshalb den Vorzug verdient, weil der Gerbstoff zugleich eine sehr innige Ver-

bindung mit dem Kalk eingeht. Immer hat man vom Kalk die beste Wirkung, wenn man als dünnen Brei denselben anwendet. In einem China-Auszug, der ohne Säure bereitet worden, bringt Aetzkalkpulver eine nur wenig merkliche Entfärbung hervor. Als vorzüglichste Methode betrachtet Röttger folgende. Die Chinarinde wird nach der Veltmann'schen Methode ausgezogen, der Auszug mit Kalkmilch behandelt, der getrocknete Niederschlag mit Alkohol gekocht, worauf man das Cinchonin durch Krystallisiren erhält und das Chinin durch einen hinreichenden Zusatz von Jodsäure niederschlägt. Die Menge des Chinins in dem jodsauren Niederschlage berechnet man durch das Resultat eines Gegenversuchs.

Bonnet, dessen Abhandlung mit derjenigen von Röttger und Scharlau mit dem Preise gekrönt wurde, giebt vor allen übrigen Prüfungsmethoden der folgenden den Vorzug. Das mit einer gleichen Menge Quarzsand gemengte Chinapulver wird in dem kleinen Veltmann'schen Apparate mit ungefähr der 30fachen Menge Weingeist von 70 bis 80 Proc. ausgezogen. Die Tinctur wird mit der Hälfte, bei rother Chinarinde etwa mit $\frac{2}{3}$ von der Menge der angewandten China gelöschten Aetzkalk, der zu dünnem Brei gemacht worden ist, vermischt. Unter öfterm Umschütteln lässt man eine Stunde stehen, filtrirt dann ab und wäscht das Filter mit etwas Weingeist nach. Die geistige Flüssigkeit wird mit Chlorwasserstoffsäure schwach angesäuert, mit etwas Wasser versetzt, durch Erhitzen der Weingeist entfernt, das ausgeschiedene Weichharz durch ein Filter getrennt, ausgewaschen und die sämmtliche Flüssigkeit auf die Hälfte des Gewichts der angewandten China eingeeengt und mit Ammoniak gefällt. Der auf einem Filter gesammelte und ausgepresste Niederschlag wird über Wasserdampf getrocknet. Enthält der Niederschlag fast nur Chinin, so wird er hierbei fast völlig flüssig, enthält er fast nur Cinchonin, so ist er nur bröcklig, ist von beiden Alkaloiden ziemlich gleich darin, so wird er nur halbflüssig. Den trocknen Niederschlag behandelt man mit seinem sechs- bis achtfachen Gewichte Alkohol, worin er sich in der

Kälte bald und völlig auflöst, wenn bloss Chinin zugegen ist. In diesem Falle bestimmt Bonnet die Menge des Chinins durch Sättigen mit einer Säure. Bei einer cinchoninhalten Rinde liesse sich das Verfahren dahin modificiren: Zu der in der Kälte erfolgten Auflösung des unreinen Alkaloids in 6—8 Theilen Weingeistes setzt man den vierten Theil des letztern Wasser hinzu, damit das etwa aufgelöste Cinchonin möglichst sich abscheide; nach einiger Zeit wird die Flüssigkeit abgessen und der Rückstand mit etwas Weingeist nachgespült. Die geistige Auflösung wird mit verdünnter Säure zur Chininbestimmung gesättigt und der Rückstand wird, wenn er hinlänglich weiss erscheint, getrocknet und gewogen oder in heissem Alkohol gelöst und die heisse Auflösung mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt.

Dieses Verfahren ist namentlich bei Prüfung cinchonin- und chininhaltigen Rinden zu zeitraubend und umständlich, ohne den Vortheil grösserer Genauigkeit vor andern Methoden voraus zu haben.

Nach Scharlau wird zur Prüfung der Chinarinden folgendermaassen verfahren. Die gröblich gepulverte Rinde wird befeuchtet in eine Luftdruckpresse fest eingedrückt, mit der 12fachen Menge destillirten Wassers von 65° R. ausgezogen und der Auszug, der beim Erkalten sich etwas trübt und Chinarothe mit Chinin und Cinchonin verbunden fallen lässt, in 5 gleiche Theile getheilt. Zu No. 4. setzt man etwas oxalsaures Ammoniak; war chinasaurer Kalk in der Rinde, so wird sich ein Niederschlag von chinasauerm (? oxalsaurem) Kalk bilden, welches schon einen Beweis für die Aechtheit der Rinde giebt(?), indem sich chinasaurer Kalk nur in den Chinarinden findet. Durch Zusatz von Gallustinctur, Thierleim, Eisenchlorid und Brechweinstein zu den übrigen Theilen des Auszugs wird die Gewissheit ermittelt, ob die zu untersuchende Rinde eine ächte Chinarinde sei. Nach dieser vorläufigen Prüfung wird eine beliebige Menge der gröblich gepulverten Rinde mit dem vierten Theile kautischer Kalilauge und einer hinreichenden Menge Wasser zum dicken Brei angerührt und das Gemenge 12 Stun-

den stehen gelassen, dann in eine Luftcompressionspresse fest eingedrückt und mit der 6fachen Menge Wassers ausgezogen. Die erhaltene Flüssigkeit enthält das in kautistischem Kali in Verbindung mit Wasser lösliche Chinarothe, ohne Alkaloid, den rothen Farbstoff, die Chinasäure als chinasaures Kali und das verseifte graue Fett der Rinde. Hierauf wird die Rinde mit der 16fachen Menge destillirten Wassers von 75° R, dem etwa $\frac{1}{60}$ verdünnter Schwefelsäure zugesetzt worden, vollständig ausgezogen. Die fast wasserhelle Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Kalk genau neutralisirt und 12 Stunden lang der Ruhe überlassen. Hierauf filtrirt, bis auf das Vierfache der Chinarinde abgedampft und erkalten gelassen. Nach Absonderung des nun wiederholt entstandenen Absatzes wird mit kautistischer Kalilauge gefällt. Der schön weisse Niederschlag, der nach dem Trocknen graulich-weiß ist, wird mit Aether behandelt, welcher das Chinin auflöst, das mit 4 Tropfen concentrirter Essigsäure vermischt, nach der Verdunstung des Aethers Krystalle von essigsaurem Chinin bildet. Wenn das Alkaloid vom Aether nicht angegriffen wird, so behandelt man es mit heissem absolutem Alkohol, worin es sich dann auflöst und aus dieser Auflösung scheiden sich beim Verdunsten Krystalle von reinem Cinchonin aus.

Das gebräuchlichste Verfahren zur Prüfung der Chinarinden auf ihren Alkaloidgehalt war bis jetzt die Extraction mit saurem Wasser, Behandeln des Auszugs mit Kalkhydrat und Ausziehen des getrockneten Kalkniederschlags mit Weingeist. So schreibt die Badische Pharmakopöe vor, 300 Gran feinst gepulverter Rinde mit 5 Unzen Wasser, dem 13 Gran concentrirte Schwefelsäure zugesetzt worden, eine Viertelstunde im Wasserbade zu digeriren und diese Operation mit 3 Unzen Wasser und 6 Gran Schwefelsäure zu wiederholen. Die ausgepressten und geklärten Flüssigkeiten werden mit 2½ Drachmen frisch bereiteten Kalkhydrats 2 Stunden lang bei 40—50° C. digerirt, dann der Niederschlag abfiltrirt, mit Kalkwasser abgewaschen, getrocknet und gepulvert mit einer gleichen Menge gereinigter Thierkohle gemischt, mit kochendem 80 procentigem

Alkohol vollständig erschöpft, die Auflösungen kochend-heiss filtrirt und im Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand giebt das Gewicht des Chinins und Cinchonins, die durch Aether oder kalten 40procentigen Alkohol getrennt werden, welche das Chinin lösen und das Cinchonin ungelöst zurücklassen.

Viele nach dieser Methode von mir unternommenen Proben haben mich von der Brauchbarkeit derselben überzeugt, für welche noch der Vortheil des möglichst geringsten Zeitaufwandes spricht.

Eine dem Zwecke vollkommen entsprechende, aber mehr Zeit erfordernde Probe ist diejenige von Wöhler. Nach derselben wird 1 Loth der gepulverten Rinde mit einer angemessenen Menge kochenden Wassers, welches mit 1 Scrupel Chlorwasserstoffsäure angesäuert ist, ausgezogen, das saure Decoct filtrirt und der Rückstand mit heissem Wasser ausgewaschen, dann zur Trockne abgedampft und das Extract in Wasser wieder aufgelöst, welches mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure angesäuert ist, das Chinarothe bleibt dabei unauflöslich zurück; die davon abfiltrirte saure Auflösung des Alkaloids wird endlich mit Aetzammoniak gefällt, der Niederschlag getrocknet und gewogen. Die Natur des Alkaloids wird durch Behandlung mit Aether ermittelt.

In Fällen, wo in möglichst kurzer Zeit über den relativen Werth, d. h. über den Alkaloidgehalt einer Chinarinde, wenn auch nur annäherungsweise, entschieden werden soll, wie z. B. bei Apotheken-Visitationen, glaubt Buchner sen. (*Repert. für die Pharmacie, Bd. VIII. Heft 2. 1851.*) wäre dieses Verfahren sehr zu vereinfachen und abzukürzen, wenn der färbende Stoff, welcher durch Ammoniak oder kohlensaures Natron aus dem salzsauren oder schwefelsauren Chinarindendecocte mit dem Alkaloid gefällt wird, verhältnissmässig nur wenig betrüge oder bei den Hauptsorten von Chinarinden in annäherungsweise ähnlichen Mengenverhältnissen vorhanden wäre, mithin unberücksichtigt gelassen werden könnte. Hierüber suchte sich Buchner durch Versuche zu belehren und empfiehlt auf diese gestützt folgende kurze und einfache Probe.

1 Unze des Chinarindenpulvers wird mit 12 Unzen Wasser und $\frac{1}{2}$ Scrupel verdünnter Schwefelsäure eine halbe Stunde lang ausgekocht, das rückständige Pulver noch mit etwa 4 Unzen heissen Wassers ausgewaschen, dann das Filtrat sogleich mit Ammoniak oder kohlensaurem Natron gefällt, der Niederschlag mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen, zwischen vielfachem Fliesspapier ausgepresst und das völlige Austrocknen im Wasserbade bewirkt. In $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden könnte demnach die ganze Chinarindenprobe fertig sein.

Mehrere Monate vorher, ehe ich das fragliche Heft des Repertoriums zu Gesicht bekam, las ich die Methode von Rouboudin in den Annalen der Chem. und Pharm. 1850, Decbr. Durch eine vorläufige Probe überzeugte ich mich von der Zweckmässigkeit, der schnellen und leichten Ausführbarkeit des Verfahrens von Rouboudin und dies veranlasste mich, eine grössere Reihe von Versuchen zu unternehmen, die ich hier aufzuführen mir erlaube.

Rouboudin zieht 20—24 Grammen der gepulverten Rinde auf einem Trichter mit gesäuertem Wasser (das auf 1 Kilogramm Wasser 20 Grammen Chlorwasserstoffsäure enthält) so lange aus, bis die ablaufende Flüssigkeit völlig farblos und geschmacklos geworden. versetzt die Lösung mit 5—6 Grm. kaustischem Kali und 40—45 Grm. Chloroform, schüttelt heftig und lässt absetzen. Nach einer halben Stunde setzt sich das Chloroform mit der ganzen Menge der Basen in halbfester Form ab; dasselbe wird nach Decantiren der überstehenden Flüssigkeit wiederholt mit Wasser gewaschen und im Wasserbade in einer Schale getrocknet. Bei Anwendung von grauer China ist das Product mit viel Chinarothe gemischt und muss gereinigt werden. Zu dem Ende soll es in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Auflösung so lange nach und nach mit Ammoniak versetzt werden, bis das Chinarothe vollständig gefällt ist und sich weisse Wolken von Cinchonin bilden. Man filtrirt und fällt dann mit überschüssigem Ammoniak; der Niederschlag ist reines Alkaloid. Nach Rouboudin geben 40 Grm. grauer (welcher?) Rinde

0,195 Grm. Alkaloid. Gelbe Chinarinde liefert sogleich beim Verdunsten des Chloroform-Auszuges reines Alkaloid.

Nachdem ich, wie bereits angegeben, die Zweckmässigkeit dieses Verfahrens erprobt hatte, versuchte ich eine sorgfältige vergleichende Prüfung der angeführten Methoden.

Veltmann empfahl einen kleinen Apparat, der allen Anforderungen, um kleine Mengen zu prüfender Chinarinden schnell und vollkommen zu erschöpfen, entsprechen soll. Derselbe besteht in einer 11—12 Centimeter langen und 1,5 Centimeter weiten Glasröhre, in welche die mit angesäuertem Alkohol befeuchtete Rinde locker eingestampft und deren unteres Ende durch eine Musselinbedeckung, die eine kleine Charpiescheibe trägt, verschlossen wird. Durch den Kork, welcher die obere Oeffnung der Röhre schliesst, schiebt man den einen Schenkel einer etwas spitzwinklig gebogenen Röhre, deren innerer Durchmesser 0,5 Millimeter beträgt und deren Schenkel jeder 40 Centimeter lang sein kann. Den andern Schenkel bringt man durch einen Kork in ein Glaskölbchen, so dass der Schenkel fast bis auf den Boden reicht. In dem Kölbchen findet sich gesäuerter Weingeist, der durch ein kleines Weingeistlämpchen erhitzt wird. Durch den Druck des Flüssigkeitsdampfes presst sich nun der angesäuerte Alkohol herüber und extrahirt den Inhalt des Cylinders dergestalt, dass die letzten Tropfen fast ungefärbt abrinnen. Gleichwohl erhielt ich von derselben China dieselbe Ausbeute an Alkaloid, wenn ich jene in einem kleinen und einfachen Deplacirungstrichter mit gesäuertem Wasser nach Rabourdin's Methode auszog. Die Anwendung des Deplacirungstrichters hat vor derjenigen eines gewöhnlichen Trichters (wie Rabourdin angiebt) den Vorzug schneller und vollständigerer Extraction und man hat nur die Vorsicht zu beobachten, dass die zu prüfende China mit schwach gesäuertem Wasser befeuchtet in den Deplacirungstrichter eingestampft wird und das Aufgiessen des gesäuerten Wassers anfangs in geringer Menge geschieht. Bei Befolgung dieser Vorsicht wird die Extraction voll-

ständig erreicht, und wenn die sauren Auszüge der Behandlung mit Kali und Chloroform, wie oben angegeben, unterworfen werden, erhält man die grösste Ausbeute an Alkaloid und übertrifft dieses Verfahren in dieser Beziehung alle übrigen. Wenn auch bei Anwendung von grauer China das Product mit Chinarothe gemengt ist, so dass die erwähnte Reinigung eintreten muss, übertrifft es das nach Buchner's Methode gewonnene Alkaloid bedeutend an Reinheit. Die verschiedenen von mir untersuchten Chinarinden gaben bei der Prüfung nach den verschiedenen Prüfungsmethoden einen sehr verschiedenen, nach derjenigen von Buchner, aber stets bedeutenden Gehalt an Chinarothe, so dass die Menge des erhaltenen dunkelrothbraunen Alkaloids auf die darin enthaltene Menge reinen Alkaloids keinen richtigen Schluss zulässt (Buchner gelang es nicht, aus 400 Gran seines farbigen Chinins mehr als 4 Gran reinen Chinins zu erhalten) und um dieses zu erzielen, ist eine Reinigung unumgänglich nöthig. In Anbetracht dieses Umstandes erfordert die Methode von Rabourdin nicht mehr Zeit, als diejenige von Buchner, etwa 4 bis 6 Stunden.

1) 1 Unze *China Calisaya*, beste Sorte, gab nach dem Verfahren von Rabourdin 18,25 Gran Chinin oder 3,8 Procent.

4 Unze derselben Rinde nach dem Verfahren von Buchner, wobei das Product aber gereinigt wurde, 15,5 Gr. Chinin oder 3,22 Procent.

2) 1 Unze *China Calisaya Wed. var. β, Josephiana* nach Rabourdin 15,75 Chinin oder 3,29 Procent.

4 Unze derselben Rinde nach Buchner 13,25 Gran Chinin oder 2,76 Procent.

3) 1 Unze *China regia*, Mittelsorte, nach Rabourdin 12 Gran Chinin oder 2,5 Procent.

4 Unze derselben Rinde nach Buchner 10,5 Gran Chinin oder 2,18 Procent.

4) 1 Unze *China regia falsa* von *Cinchona pubescens* Wed. gab nach Rabourdin 8,2 Gran Chinin oder 1,7 Procent.

Schweinsberg (*Buchn. Repert. Bd. 33. Heft 2.*) erhielt eine dem äussern Ansehen nach vollkommen ächte *China regia*; wiederholt damit angestellte Versuche zeigten aber, dass sie kein Chinin enthielt, während die gewöhnlichen Reactionen auf beide China-Alkaloide noch auffallender(?) gewesen sein, als bei guter *China regia*. Der Geschmack der Rinde war auffallend bitter, doch immer noch china-ähnlich. Schweinsberg war der Ansicht, dass diese Rinde durch Ausziehen von ihrem Chinagehalte befreit und mit irgend einem bittern Decocte getränkt worden. Ob aber dann die gewöhnlichen Reactionen auf beide China-Alkaloide noch zu bemerken waren, möchte ich dahin gestellt sein lassen.

Ob die *Cinchona pubescens Vahl* mit der *Cinchona pubescens Wed.* synonym ist, kann ich nicht entscheiden. Die erstere betrachtete man als eine Varietät von *Cinchona cordifolia* und nach Fée kommt von ihr die *Cascarilla fina*, *Cascarilla pagiza*, *Cascarilla pallida*, *Quina amarilla*, *Quinquina gris* u. s. w., während v. Bergen die *China Jaen* oder blasse Ten-China und Batka die *China flava fibrosa* davon ableitet.

5) 1 Unze *China flava fibrosa* gab nach Rabbourdin 40 Gran Alkaloid oder 2,08 Procent, nach Buchner 9,5 Gran oder 1,97 Procent.

Durch Behandlung des Alkaloids mit Aether ward fast die Hälfte aufgelöst und zeigte der durch Verdunsten der ätherischen Lösung gewonnene Rückstand die unten zu bezeichnenden Eigenschaften des Chinins und der in Aether unlösliche Rückstand die Charaktere des Cinchonins. Ob dem Chinin Cinchotin beigemischt war, erlaubte mir die geringe Menge nicht mit Zuverlässigkeit zu bestimmen, um so mehr die von Hlasiwetz dafür aufgestellten Charaktere nicht prägnanter Natur sind. Buchner glaubt nach seinen Versuchen zu der Behauptung berechtigt zu sein, dass in der Carthagena-China kein Chinin, wohl aber Cinchotin und Cinchonin enthalten seien.

6) 1 Unze *China flava dura* gab nach Rabbourdin 41,5 Gran oder 2,39 Proc. Alkaloid, nach Buchner 11,2

Gran oder 2,3 Proc. Bei Behandlung mit Aether lösten sich von 11,5 Gran etwa 5 Gran auf und dadurch ergiebt sich ein Gehalt von 1,04 Proc. Chinin und 1,35 Proc. Cinchonin. Diese Mengen und Verhältnisse stimmen ziemlich genau mit den Versuchen von Geiger, Röttger, Bonnet, Scharlau u. A. m. überein.

7) 1 Unze *China rubra*, beste Sorte, gab nach Rabbourdin 20 Gran oder 4,16 Proc. Alkaloid, nach Buchner 18,75 Gran oder 3,9 Proc. Von diesen 20 Gran wurden bei Behandlung mit Aether 12,75 Gran aufgelöst, somit enthielt die Rinde 2,65 Proc. Chinin und 1,51 Proc. Cinchonin.

8) 1 Unze *China rubra*, grosse und breite flache Stücke, gab nach Rabbourdin 18,5 Gran oder 3,85 Proc. Alkaloid.

Die bekannten Untersuchungen der rothen China über ihren Alkaloidgehalt weichen sehr von einander ab, insbesondere aber die darin aufgefundenen Mengenverhältnisse zwischen Chinin und Cinchonin. Michaelis erhielt aus 100 Th. 0,42 Cinchonin und 0,83 Chinin, van Santen dagegen im Durchschnitt weit mehr Cinchonin als Chinin, Pelletier und Caventou aus röhriger Rinde 0,8 Cinchonin und 1,7 Chinin, also mehr als das Doppelte. In der Tabelle, welche den Alkaloidgehalt der Rinden enthält und sich in Dulk's Commentar der Preuss. Pharmacopöe findet, beträgt der Alkaloidgehalt der *Ch. rubra* in dicken Mittlröhren von bedeutender Schwere in 1 Pfund 197 Gran, und zwar 184 Gran Cinchonin und 9 Gran schwefelsaures Chinin, in feinen Röhren von frischem Ansehen 147 Gran, nämlich 70 Gran Cinchonin und 77 Gran schwefelsaures Chinin, in grossen und breiten flachen Stücken von frischem braunrothem Ansehen 105 Gran, wovon 90 Gr. Cinchonin und 15 Gr. schwefelsaures Chinin. Nach einer Reihe von mehr denn 30 Versuchen, die von Röttger, Bonnet, u. s. w. mit *Ch. rubra* angestellt wurden, ist der Gehalt an Chinin (als schwefelsaures Chinin berechnet) stets etwas grösser, als der Cinchoningehalt. Scharlau erhielt nach der Methode von Stratingh im Mittel von 3 Versuchen

	4,34 Proc. Chinin und 4,44 Proc. Cinchonin,					
nach Tilloy	0,96	»	»	»	0,6	»
» Stoltze	1,45	»	»	»	0,06	»
» Veltmann	1,40	»	»	»	1,00	»

9) 1 Unze *Ch. rubra falsa* (Abstammung?) gab nach Rabourdin 6 Gran Alkaloid oder 1,25 Proc., davon lösten sich 2,5 Gran in Aether, somit enthält die Rinde 0,52 Procent Chinin und 0,73 Procent Cinchonin.

10) 1 Unze *Ch. regia rubiginosa* (Abstammung?) gab nach Rabourdin 14,75 Gran Cinchonin mit einer Spur von Chinin, oder 2,87 Proc. Franck fand in 100 Pfund der Rinde 50 Unzen oder 3,12 Proc. Cinchonin mit einer Spur von Chinin. Da die *Ch. rubiginosa* mit der *Ch. flava fibrosa* Aehnlichkeit hat (sie kam zuerst unter dem falschen Namen Cusco China in den Handel, von welcher sie sich aber wesentlich unterscheidet), so dürfte diese Rinde von einer der *Cinchona pubescens* sehr nahestehenden Art oder vielleicht von dieser selbst abstammen.

11) 1 Unze *China Huanuco* in schweren Mittlröhren gab nach Rabourdin 11,7 Gran reines Cinchonin, nach Buchner 11,75 Gran; somit 2,4 Proc. Winkler erhielt 2,473 Proc., Buchner nur 1,875 Proc. farbiges Alkaloid und Böttger nach dem verbesserten Verfahren von Veltmann 2,8 Procent.

12) 1 Unze *Ch. Huanuco* in dicken Röhren gab nach Rabourdin 9 Gran oder 1,87 Proc. Cinchonin.

13) 1 Unze *Ch. Loxa*, sog. feinste Kron-China, gab nach Rabourdin 4,5 Gran oder 0,94 Proc. Alkaloid, wovon sich 2,5 Gran in Aether löste und sich als Chinin verhält, während das Ungelöste die Reactionen des Cinchonins zeigte.

14) 1 Unze *Ch. loxa ordin.* in schönen Mittlröhren gab nach Rabourdin 3,5 Gran oder 0,73 Proc. Alkaloid, das zum grössten Theil aus Cinchonin bestand.

15) 1 Unze *Ch. Huamalies* in feinen und mittelfeinen Röhren und etwas flacheren Stücken gab nach Rabour-

din 7 Gran oder 1,46 Proc. Cinchonin, nach Buchner 6,5 Gran.

16) 1 Unze *Ch. Huamalies* in dicken warzigen Röhren und flachen Stücken gab nach Rabourdin 4,25 Gran oder 0,93 Proc. Cinchonin. Winckler fand in der besten *Huamalies* 1,15 Proc. Alkaloid, Chinin und Cinchonin; Buchner dagegen fand nur Cinchonin in dieser Rinde. Hornemann erhielt aus 1 Pfund *Ch. Huam. brunea* 132 Gran Cinchonin und 4 Gran Chinin, aus der sogen *Ch. Huam. grisea* 128 Gran Cinchonin mit kaum einer Spur von Chinin. Das Mittel aus beiden Proben ergibt 1,7 Proc. Alkaloid.

17) 1 Unze blasse Jaën-China gab nach Rabourdin 2,5 Gran oder 0,61 Proc. Alkaloid, das nur Spuren von Chinin zu enthalten schien. Aus der dunkeln Jaën-China oder Pseudo-Loxa erhielt früher Winckler 2,844 Gran Cinchonin und 0,711 Gran Chinin, im Ganzen 3,5 Gran Alkaloid oder 0,045 Procent. Später beschrieb Winckler eine *China Jaën fusca* (synonym *China rubra de Janeiro?*), welche weder Chinin und Cinchonin, noch Chinovasäure, sondern das Cinchovatin von Manzini enthalten soll. Nach den neuesten Versuchen von Winckler (*Neues Repert. f. d. Pharm. Bd. I. H. I.*) enthält die blasse Jaën-China, die man bisher zu den chininhaltigen Rinden zählte, kein Chinin, sondern Paricin, das sich auch in der dunkeln Jaën- oder Para-China findet und in dieser an einen dem Chinarothe ähnlichen Körper gebunden. Ferner enthält diese letztere Rinde chinasauren Kalk (von dessen Anwesenheit ich mich überzeuete), aber keine Chinovasäure. Zur Darstellung des Paricins empfiehlt Winckler die Behandlung des weingeistigen Extracts mit Chlorwasserstoffsäure und Fällen mit kohlensaurem Natron; das Paricin hat viele Aehnlichkeit mit Bebeerin. Ob diese Versuche Winckler's mit den oben berührten Angaben Weddell's über die Abstammung der Chinarinden in vollem Einklang stehen, scheint mir etwas zweifelhaft.

18) 1 Unze Cusco-China gab nach Rabourdin 5,25 Gran Alkaloid, das im reinen Zustande die meiste Aehnlichkeit mit dem noch wenig charakterisirten Aricin zu

haben scheint; die geringe Menge erlaubte keine ausführlichere Versuche, und die Darstellung grösserer Mengen dieses Körpers, so wie weitere Versuche damit anzustellen, lag nicht in der Beantwortung der mir gestellten Frage. Winckler hat das in der Cusco-Rinde enthaltene Alkaloid Cusconin genannt, und glaubte früher, dass Cusconin, Cinchovatin und Paricin nur verschiedene Oxydationsstufen ein und desselben Radicals sein möchten, welche Ansicht durch die oben berührte Notiz über Paricin nicht bestätigt zu werden scheint.

Als charakteristisches Kennzeichen für die Cusco-China ist nach Holl der Querdurchschnitt derselben zu betrachten. Unter der Loupe zeigen sich auf dunkelrothbraunem Grunde grauschwarze hornartige Punkte, welche gewöhnlich in der Mitte eine weisse Stelle haben. Bei keiner andern Sorte konnte Holl dasselbe finden.

49) Die *China nova surinamensis* lieferte bei der Behandlung auf die erwähnte Weise kein Alkaloid; dagegen wurde Chinasäure, Chinovasäure und Chinovagerbsäure darin gefunden.

20) 1 Unze *Ch. Pitoya*, Tecamez oder Acatemez, lieferte nach Rabourdin 8 Gran Alkaloid, das zum grössten Theil in Aether unlöslich war und die erwähnten Reactionen des Cinchonins zeigte. Während Peretti in dieser Rinde (von Brera als *China bicolorata* gerühmt) eine eigenthümliche vegetabilische Salzbasis, Pitoyin genannt, gefunden haben will, hat Muratori in 42 Unzen derselben gefunden: 47 Gran Chinin, 80 Gran Cinchonin 48 Gran eigenthümliche Substanz, 3 Drachmen 24 Gran Tannin, 9 Drachmen in Alkohol lösliches, 36 Gran in Säuren und 24 Drachmen in Alkalien lösliches Chinarothe, 4 Drachme 8 Gran chinasäuren Kalk und freie Chinasäure, 7 Drachmen Gummi und 6 Unzen 4 Drachme 21 Gran Holzfaser. Ueber den Ursprung dieser Rinde haben wir noch keine Gewissheit. Nach dem Vorkommen des Chinins und Cinchonins dürfte mit Rücksicht auf die Ansichten von Weddell diese Rinde einer Cinchona-Art zuzuschreiben sein, während einige Pharmakognosten sie von *Exostemma flo-*

ribundum ableiten. Die Abstammung der China von Macaraiibo ist gleichfalls noch nicht bekannt; Winckler fand darin chinovasaures Chinidin nebst einem eigenthümlichen, Eisenchlorid nicht verändernden gelben Farbstoff, viel chinsaauren Kalk, sehr wenig Chinagerbsäure und kein Chinarothe.

A. Marggraf hat zur Prüfung der Chinarinden auf ihren Alkaloidgehalt ein Verfahren empfohlen, welches nach einigen vergleichenden Versuchen eine geringere Ausbeute, als dasjenige von Rabourdin lieferte, welches letztere vor jenem den Vorzug geringeren Zeitaufwandes besitzt. Nach Marggraf werden 500 Gran feingepulverter und getrockneter Chinarinde mit einer noch heissen Mischung von 400 Gran concentrirter Schwefelsäure und 400 Gran Wasser übergossen, wodurch eine pulverige schwarze Masse erhalten wird, die sodann mit dem gleichen Volumen Wasser zerrieben, mit Wasser ausgelaugt wird und aus der Auflösung die Basen mit krystallisirtem kohlensaurem Natron ausgefällt werden. Durch nochmaliges Auflösen in säurehaltigem Wasser und Fällen mit Ammoniak werden sie gereinigt.

Bezüglich der Unterscheidungsmerkmale des Chinins und Cinchonins will ich zum Schluss noch einige Bemerkungen beifügen. Im reinen Zustande werden die beiden Alkaloide auf die oben gedachte Weise durch Aether getrennt, welcher Chinin (und Cinchotin) auflöst und Cinchonin ungelöst lässt. Die Löslichkeit in kaltem Wasser ist gleichfalls anwendbar, obgleich das Chinin in demselben nicht sehr löslich (es bedarf 400 Theile, nach Löwig nur 400 Theile), so ist dagegen das Cinchonin in kaltem Wasser kaum löslich (ganz unlöslich, wie es in einigen chemischen Werken sich angeführt findet, ist unrichtig), es bedarf 2500 Theile kochenden Wassers zur Auflösung. Nicht minder kann die Auflöslichkeit des Chinins in Kalkwasser, Aetzammoniak und Aetzkallilauge (in Natronlauge ist es unlöslich) zur Unterscheidung von Cinchonin benutzt werden, allein zweckmässiger bei den Salzen der beiden Alkaloide. In manchen Fällen ist aber die Anwendung

eines charakteristischen Reagens der Prüfung durch die erwähnten Löslichkeitsverhältnisse vorzuziehen und auch als Bestätigung wünschenswerth. Nach Vogel d. J. wird eine mit Chlorwasser (oder mit Chlorkalk und Chlorwasserstoffsäure) versetzte Auflösung von schwefelsaurem Chinin durch Zusatz einer concentrirten Auflösung von Ferrocyankalium dunkelroth gefärbt, welche Färbung einige Stunden anhält, dann ins Grüne übergeht. Setzt man statt Ferrocyankalium Aetzkali hinzu, so färbt sich die Lösung schwefelgelb und mit Ammoniak, wie schon Brandes beobachtete, smaragdgrün. Mit Cinchonin soll diese Erscheinung nicht eintreten.

Bei meinen Versuchen ist die gedachte rothe und schwefelgelbe Färbung nicht immer eingetreten, wohl aber die grüne mit Ammoniak. Dies veranlasst mich, das bekannte Verhalten der Alkaloide gegen Aether und Ammoniak, so wie das Verhalten gegen Natronbicarbonat bei Gegenwart von Weinsäure (s. meine Abhandlung über das Verhalten der Alkaloide gegen Reagentien in dies. Archiv, Bd. 58. p. 274) als zuverlässig und als das geeigneteste Mittel zur Nachweisung des Cinchonins im Chinin zu empfehlen.