

## X.

## Untersuchung der Königs-Chinarinde.

Von

**Robert Schwarz.**

(Sitzungsber. d. kaiserl. östr. Akad. d. Wissensch.)

Diese Rinde, welche von *Cinchona lancifolia* Mutis herkommen soll, enthält zwei Basen, das Cinchonin und Chinin, und drei Säuren, die Chinasäure, Chinagerbsäure und Chinovasäure. Von einem Zersetzungsproducte der Chinagerbsäure, dem Chinaroth, hat sie eine eigenthümliche röthlichgelbe Farbe. Das Cinchonin und Chinin so wie die Chinasäure sind öfters Gegenstand von Untersuchungen gewesen, welche die Ausmittelung ihrer Zusammensetzung zum Zwecke hatten. Ueber die Zusammensetzung der Chinagerbsäure und des Chinaroth ist bis jetzt nichts bekannt.

Wird die zerkleinerte Rinde mit Wasser ausgekocht, so kann man alle genannten Stoffe in diesem wässerigen Auszuge nachweisen. Durch wiederholtes Auskochen mit Wasser kann die Chinasäure und Chinagerbsäure vollständig der Rinde entzogen werden, nicht so das Chinaroth und die Chinovasäure, von welchen beiden Stoffen die Hauptmasse ungelöst in der Rinde zurückbleibt. Wird dagegen die mit Wasser erschöpfte Rinde mit salzsäurehaltigem Weingeist übergossen, so löst sich in diesem die ganze Menge Chinovasäure und das aus seinen Verbindungen durch die Salzsäure ausgeschiedene Chinaroth in dem Weingeiste auf, der dabei eine dunkelrothe Farbe annimmt.

*Chinovasäure.*

Wie eben erwähnt wurde, ist in dem wässrigen Decoct der Chinarinde von dieser Säure nur eine ganz geringe Quantität enthalten, die grössere Menge befindet sich in der mit Wasser ausgekochten Rinde. Es geht daraus hervor, dass sich die Chinovasäure in der Chinarinde wenigstens der grössten Menge nach im freien Zustande befindet, indem sie im Wasser beinahe ganz unlöslich ist. Durch Kochen der mit Wasser von allen löslichen Theilen befreiten Rinde mit einer dünnen Kalkmilch und Filtriren

des erhaltenen Decocts erhält man eine gelblich gefärbte Flüssigkeit, die bei Zusatz von Salzsäure einen reichlichen Niederschlag von Chinovasäure in Form von gelatinösen Flocken fallen lässt. Man erhält auf diese Weise aus den echten Chinarinden eine Quantität von Chinovasäure, die nicht geringer ist als jene, welche man auf dieselbe Weise aus der Rinde der *China nova* darstellen kann.

Um die Chinovasäure rein zu erhalten, wird das in Wasser gelöste Kalksalz derselben mit Thierkohle behandelt und die durch die Kohle entfärbte filtrirte Flüssigkeit mit Salzsäure zersetzt.

Der gelatinöse Niederschlag wurde so lange mit Wasser ausgewaschen, bis die durchlaufende Flüssigkeit durch eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd nicht mehr getrübt ward. Bei 100° C. getrocknet gab die so dargestellte Säure bei der Analyse folgende Resultate:

I. 0,3000 Gr. Subst. gaben 0,758 Gr. Kohlens. u. 0,239 Gr. Wasser.  
II. 0,3165 „ „ „ 0,7985 „ „ „ 0,2535 „ „

In 100 Theilen:

Berechnet.			Gefunden.	
			I.	II.
C <sub>12</sub>	72	68,57	68,90	68,80
H <sub>9</sub>	9	8,57	8,85	8,87
O <sub>3</sub>	24	22,86	22,25	22,33
	105	100,00	100,00	100,00

Alle Eigenschaften dieser dargestellten Substanz so wie ihre Zusammensetzung beweisen zur Genüge die Identität dieses Bitterstoffes mit der Chinovasäure oder dem sogenannten Chinovabitter, welches in der Chinarinde fertig gebildet enthalten ist und aus der Caincasäure (in der Wurzelrinde der *Chiococca racemosa*) künstlich dargestellt werden kann. Die Angaben von Winkler über das Vorkommen der Chinovasäure in den echten Chinarinden erhalten hierdurch ihre Bestätigung.

### *Chinagerbsäure.*

Die ersten Versuche zur Reindarstellung dieser Säure wurden von Berzelius angestellt. Ich habe im Verlaufe meiner Untersuchung diese Versuche wiederholt und mich dabei überzeugt, dass es vortheilhafter ist, bei der Darstellung die Anwen-  
dung der Bittererde zu umgehen. Die Eigenschaften, welche

Berzelius von der Chinagerbsäure angiebt, stimmen so vollkommen mit denen überein, welche ich an diesem Körper beobachtet habe, dass ich eine wiederholte Aufzählung derselben für überflüssig erachte. Die Hauptschwierigkeit, welche man bei der Untersuchung dieser Säure zu überwinden hat, ist, die Neigung der Säure, Sauerstoff aufzunehmen, so dass es kaum gelingt, eine Säure zu erhalten, welche nicht eine gewisse Menge Sauerstoff absorbirte.

Es giebt kaum eine Substanz, welche sich so schnell mit dem Sauerstoff der atmosphärischen Luft verbindet, als der Gerbstoff in den Chinarinden. Diese Fähigkeit Sauerstoff aufzunehmen kommt in noch viel höherem Grade der Verbindung der Gerbsäure mit Alkalien und alkalischen Erden in feuchtem Zustande zu, so zwar, dass die chinagerbsauren Alkalien ähnlich den Verbindungen der Pyrogallussäure zu eudiometrischen Versuchen zu benutzen wären.

Zerstossene Chinarinde wurde mit Wasser ausgekocht, durch Leinwand geseiht, und mit etwas gebrannter Magnesia versetzt, die etwas Chinarothe annahm und sich braunroth färbte. Die abfiltrirte Flüssigkeit gab mit essigsauerm Bleioxyd einen reichlichen braunrothen Niederschlag, der unter Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Die vom Schwefelblei filtrirte Flüssigkeit lieferte, mit dreibasisch essigsauerm Bleioxyd vermischt, einen braunrothen Niederschlag, welcher in Essigsäure gelöst wurde, wobei ein grosser Theil desselben ungelöst blieb. In dem Schwefelblei bleibt bei dieser Behandlung Chinovasäure mit etwas Chinarothe zurück. Der grösste Theil von letzterem bleibt mit etwas Bleioxyd verbunden bei dem Behandeln mit Essigsäure ungelöst. Die essigsäure Lösung giebt mit Ammoniak versetzt einen schön lichtgelben Niederschlag, der mit Wasser gewaschen und sodann durch einen Strom von Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit, welche jetzt vollkommen frei von Gummi ist, wurde durch Zusatz von etwas alkoholischer Bleizuckerlösung von etwas Schwefelwasserstoff befreit und vom Schwefelblei abfiltrirt.

Durch einen weiteren Zusatz einer alkoholischen Bleizuckerlösung entsteht ein lichtgelber Niederschlag, der abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure in luftleeren Raum gebracht wurde. Es wurde dabei, um eine Oxydation auf Kosten

der geringen Menge der nach dem Auspumpen zurückgebliebenen atmosphärischen Luft zu verhindern, ein breiförmiges Gemenge von Eisenvitriol und Kalihydrat in die Glocke gebracht. Bei der Analyse gab dieses Salz folgende Zahlen:

0,3710 Gr. Subst. gaben 0,3525 Kohlens. u. 0,0715 Gr. Wasser,  
0,3440 „ „ „ 0,1840 Bleioxyd.

Nach Abzug des Bleioxyds erhält man hieraus:

In 100 Theilen:

	Berechnet.		Gefunden.
C <sub>23</sub>	168	55,81	55,70
H <sub>13</sub>	13	4,31	4,60
O <sub>15</sub>	120	39,88	39,70
	301	100,00	100,00

Die Zusammensetzung dieses Bleisalzes selbst wird nahezu durch die Formel  $C_{23}H_{13}O_{15} + 3PbO$  ausgedrückt. Diese Formel lässt sich zusammengesetzt betrachten aus  $(C_{14}H_6O_8, 2PbO) + (C_{14}H_6O_7PbOH)$ .

Denken wir uns das Bleioxyd in diesem Salze ersetzt durch äquivalente Mengen Wasser, so haben wir für die Zusammensetzung des Hydrats der Chinagerbsäure  $C_{14}H_6O_7 + 2HO = C_{14}H_8O_9$ .

Um das Hydrat der Chinagerbsäure zu erhalten, wird reines chinagerbsaures Bleioxyd unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wurde über Schwefelsäure neben einem befeuchteten Gemenge von Eisenvitriol und Kalihydrat verdunsten gelassen. Es blieb nach dem Verdunsten eine aufgeblähte, zerreibliche, gelbe stark hygroskopische beim Reiben elektrische Masse zurück von zusammenziehendem. säuerlichen Geschmacke. Wie die folgende Analyse zeigt, hatte diese Säure in der kurzen Zeit, wo sie behufs der wiederholten Erneuerung der Schwefelsäure unter der Glocke mit Luft in Berührung kam, eine gewisse Menge von Sauerstoff aufgenommen, während ein Theil derselben in noch unverändertem Zustande zurückblieb.

0,3425 Gr. Substanz gaben 0,5620 Kohlensäure und 0,1695 Wasser.

Diess giebt auf 100 Theile berechnet:

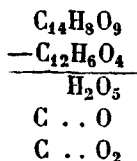
	Berechnet.		Gefunden.
C <sub>42</sub>	252	44,84	44,75
H <sub>30</sub>	80	5,33	5,49
O <sub>35</sub>	280	49,83	49,76
	562	100,00	100,00

Die Formel C<sub>42</sub>H<sub>30</sub>O<sub>35</sub> lässt sich zerlegen in 2(C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>12</sub>) + C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>11</sub>. Es haben demnach zwei Drittheile der Gerbsäure Sauerstoff aufgenommen, während ein Drittheil in unverändertem Zustande geblieben war.

Die Formel C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>11</sub> ist = C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub> + 2HO + 2 aq. Diese letzten zwei Aequivalente Wasser, welche aus dem Hydrat der Chinagerbsäure im luftleeren Raume nicht zu entfernen waren, wurden durch Erwärmen der Chinagerbsäure bei 100° C. in einem Strom von Kohlensäure-Gas auszutreiben versucht. Die dunkelrothe Färbung, welche die Substanz annahm, zeigte, dass hiebei eine Zersetzung stattgefunden hatte, was noch dadurch bewiesen wird, dass diese Säure beim Zusammenbringen mit Wasser sich nur theilweise auflöste, zum grossen Theile aber ihre Löslichkeit verloren hatte und als rothbraune harzartige Masse zurückblieb. Wird eine wässrige Lösung der Chinagerbsäure mit Schwefelsäure zusammengebracht, so wird, wie schon Berzelius angegeben hat, die Säure dadurch gefällt. Vermischt man eine concentrirte wässrige Lösung der Chinagerbsäure mit etwas Salzsäure und erhitzt die Flüssigkeit bis zum Sieden, so wird die Gerbsäure vollständig zerlegt und es scheidet sich ein schön rothgefärbtes Zersetzungsproduct in Flocken aus, welches sich in alkalischen Flüssigkeiten mit lauchgrüner Farbe löst.

Wenn die Chinagerbsäure der trockenen Destillation unterworfen wird, so entwickelt sich ein äusserst schwacher Geruch nach Carbonsäure. Das Destillat, mit Wasser verdünnt, giebt alle Reactionen, welche die Phensäure nach R. Wagner characterisiren; so z. B. bringt eine verdünnte Lösung von Eisenchlorid eine schön grüne Färbung ohne Niederschlag hervor, die auf Zusatz von Ammoniak in eine rothe übergeht. Eben so absorbt diese wässrige Flüssigkeit auf Zusatz von einem Alkali mit grosser Begierde Sauerstoff aus der Luft. Zieht man die Formel der Phensäure C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub> von der Formel der Chinagerbsäure C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>9</sub> ab, so bleiben zwei Aequivalente von Wasser

und die Elemente von einem Aequivalent Oxalsäure übrig, die unter diesen Umständen in Form von einem Aequivalent Oxalsäure oder, was dasselbe ist, von einem Aequivalent Kohlenoxyd und Kohlen-säuregas austreten können, wie folgendes Schema zeigt:



Wenn sich bei der trocknen Destillation von Chinagerbsäure in der That Phensäure bilden sollte, was durch weitere Versuche mit Sicherheit noch festzusetzen ist, so würde diess auf eine nahe Beziehung in der Constitution zwischen der Chinagerbsäure und Chinasäure hindeuten, welche letztere bei der trocknen Destillation nach Wöhler's Untersuchungen nebst andern Producten Carbolsäure liefert. Bevor ich zu der Beschreibung der Versuche übergehe, die ich zur Darstellung des Chinaroth aus der Chinarinde unternommen habe, will ich einige Producte erwähnen, die in Hinsicht ihrer Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung eine grosse Uebereinstimmung mit dem Chinaroth zeigen und über die Bildung des Chinaroth aus der Chinagerbsäure Aufschluss zu geben geeignet sind. Eine Verbindung von reiner Chinagerbsäure mit Bleioxyd wurde statt im Vacuum bei 100° C. getrocknet. Die Analyse dieser Verbindung gab folgende Zahlen:

0,5095 Gr. Substanz gaben 0,4095 Gr. Kohlensäure und 0,1030 Gr. Wasser.

0,4550 Gr. Substanz gaben 0,2470 Gr. Bleioxyd.

Diess giebt auf 100 Theile berechnet nach Abzug des Bleioxydes:

	Berechnet.		Gefunden.
C <sub>12</sub>	72	47,67	47,92
H <sub>7</sub>	7	4,63	4,85
O <sub>9</sub>	72	47,70	47,23
	151	100,00	100,00

Eine wässrige Lösung von reiner Chinagerbsäure der Luft ausgesetzt, gab bei Zusatz von Wasser eine Trübung, und es schied sich eine rothbraun gefärbte Substanz aus, welche mit

Wasser gewaschen bei 100° C. getrocknet und bei der Analyse folgende Zusammensetzung zeigte:

0,2090 Gr. Substanz gaben 0,4245 Gr. Kohlensäure und 0,1070 Gr. Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet.	Gefunden.
C <sub>36</sub>	216	55,38
H <sub>22</sub>	22	5,64
O <sub>19</sub>	152	38,98
	390	100,00

Die Formel C<sub>36</sub>H<sub>22</sub>O<sub>19</sub> lässt sich zerlegen in 3(C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub>) + H<sub>2</sub>O. Durch Zusatz von Schwefelsäure zu der wässrigen Flüssigkeit, welche von dem oben beschriebenen Körper abfiltrirt war, entstand ein roth gefärbter Niederschlag, der mit dem vorhergehenden sehr viel Aehnlichkeit hatte und sich in Alkohol leicht, in Wasser wenig löslich zeigte, und bei 100° C. getrocknet bei der Analyse folgende Zahlen gab:

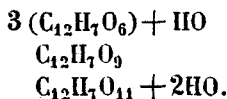
0,3255 Gr. Substanz gaben 0,4640 Gr. Kohlensäure und 0,141 Gr. Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet.	Gefunden.
C <sub>12</sub>	72	38,91
H <sub>9</sub>	9	4,86
O <sub>13</sub>	104	56,23
	185	100,00

Dieser Körper lässt sich als ein Hydrat betrachten. C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>13</sub> = C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>O<sub>11</sub> + 2H<sub>2</sub>O.

Nach dieser Anschauungsweise hätten wir hier drei Verbindungen, die auf zwölf Aequivalente Kohlenstoff und sieben Aequivalente Wasserstoff 6, 9 und 11 Aequivalente Sauerstoff enthalten, wie die folgenden Formeln zeigen:



Drücken wir die Zusammensetzung des Hydrats der Chinagerbsäure durch die Formel C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>9</sub> aus und ziehen hievon die Formel des sauerstoffärmsten Oxydationsproductes = C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub> ab, so bleibt die Formel der wasserfreien Ameisensäure C<sub>2</sub>HO<sub>3</sub> übrig. Wenn daher zu dem Aequivalente der Chinagerbsäure 2 Aequivalente Sauerstoff treten, so kann dieselbe ein

Aequivalent Wasser, zwei Aequivalente Kohlensäure und ein Aequivalent Sauerstoff und den oben beschriebenen Körper  $C_{12}H_7O_6$  liefern, der durch weitere Aufnahme von Sauerstoff in  $C_{12}H_7O_{11}$  übergehen kann. Die Bildung von Kohlensäure gleichzeitig mit der von Chinarothe ist schon von Berzelius nachgewiesen worden. Ich will jetzt zu der Beschreibung jener Versuche übergehen, die ich zur Darstellung des Chinarothe und zur Ausmittlung seiner Zusammensetzung angestellt habe.

### *Chinaroth.*

Es wurde gepulverte Chinarinde, welche von den im Wasser löslichen Substanzen durch Auskochen befreit war, mit verdünntem Ammoniak ausgezogen, die stark rothbraun gefärbte Flüssigkeit liess mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt Chinovasäure und Chinarothe in voluminösen rothbraunen Flocken fallen.

Diese wurden auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und mit dünner Kalkmilch zum Kochen erhitzt, das Chinarothe geht hierbei eine in Wasser unlösliche Verbindung mit Kalk ein, während der chinovasaure Kalk sich in Wasser löst. Die mit heissem Wasser ausgewaschene Verbindung des Chinarothe mit Kalk wurde mit verdünnter Salzsäure in der Wärme behandelt und auf ein Filter gebracht, so lange mit Wasser ausgewaschen, bis die abfiltrirte Flüssigkeit salpetersaures Silberoxyd nicht mehr trübte. Das Chinarothe, dem auf diese Weise der Kalkgehalt entzogen war, wurde abermals in verdünntem Ammoniak gelöst und mit Salzsäure daraus niedergeschlagen, mit Wasser vollkommen ausgewaschen, in Weingeist gelöst und die von einigen Flocken abfiltrirte Lösung im Wasserbade bis zur Trockne verdampft. Das so erhaltene Chinarothe stellte nach dem Trocknen eine chocoladenbraune im Wasser fast unlösliche Masse dar, die sich in Alkohol, Aether und Alkalien mit dunkelrother Farbe in grosser Menge mit Leichtigkeit löst. Bei 100° C. getrocknet gab dieser Körper bei der Analyse folgende Resultate:

0,3455 Gr. Substanz gaben 0,6795 Gr. Kohlensäure und 0,167 Gr. Wasser.

Auf 100 Theile berechnet, entspricht diess folgender Zusammensetzung:



	Berechnet.		Gefunden.
C <sub>12</sub>	72	53,33	53,63
H <sub>7</sub>	7	5,19	5,36
O <sub>7</sub>	56	41,48	41,01
	135	100,00	100,00

Die Chinagerbsäure  $C_{14}H_8O_9$  muss 3 Aequivalente Sauerstoff aufnehmen um 1 Aequivalent von diesem Chinarothe und 2 Aequivalente Kohlensäure und 1 Aequivalent Wasser bilden zu können. Wird eine Lösung von Chinagerbsäure mit einigen Tropfen Ammoniakflüssigkeit versetzt und in einer Glasröhre mit atmosphärischer Luft in Berührung gebracht, so wird das Volumen der Luft durch Absorption von Sauerstoff rasch vermindert. Hat die Absorption ihr Ende erreicht, so entwickelt sich auf Hinzubringen einiger Tropfen Schwefelsäure, Kohlensäuregas, welches dem Volumen nach bedeutend weniger beträgt, als die absorbirte Menge von Sauerstoff, und dabei scheiden sich aus der Flüssigkeit Flocken einer rothbraunen Materie, eingeschlossenem (?) Chinarothe, aus. Eben diese Fähigkeit der Gerbsäure in Verbindung mit irgend einer Base Sauerstoff aufzunehmen ist Ursache, der es zugeschrieben werden muss, dass in der Chinarrinde eine so kleine Menge von Chinagerbsäure und eine verhältnissmässig grosse Menge Chinarothe enthalten ist, und selbst von dieser geringen Menge von Chinagerbsäure verliert man eine namhafte Quantität, wenn man versucht, sie darzustellen, indem sie grösstentheils in Chinarothe übergeht, während man, um sie von den übrigen Bestandtheilen zu trennen, eine Reihe von Operationen mit ihr vorzunehmen genöthigt ist. Der Schwierigkeit, eine grössere Menge von Chinagerbsäure im reinen und unveränderten Zustande sich zu verschaffen, ist es allein zuzuschreiben, dass die vorstehenden Versuche, die noch so manches zu wünschen übrig lassen, nicht vervielfältigt und weiter ausgedehnt wurden. Um die kleine Menge der Chinagerbsäure, mit welcher die obigen Versuche angestellt wurden, zu erhalten, mussten 48 Pfund Chinarrinde in Arbeit genommen werden.

Die vorliegende Arbeit ist in dem Laboratorium des Herrn Professor Rochleder ausgeführt worden.