

Ueber eine neue Chinarinde (*China pseudo-regia*) und deren Alkaloid (Cinchonidin);

von
Wittstein *).

Herr Franz Geith, einer der Chefs des Handelshauses Ammon & Geith in Nürnberg, übergab mir im vorigen Winter eine Chinarinde, welche erst unlängst in den Handel gekommen war und neu zu sein schien, mit dem Wunsche, etwas Näheres über die chemische Constitution derselben zu erfahren.

Während ich mich mit dieser Arbeit beschäftigte, bemühte sich Herr Geith, über die merkantilischen und pharmakognostischen Verhältnisse dieser Rinde genaue Erkundigungen einzuziehen. Alles, was Herr Geith darüber erfahren konnte, theilte er mir vor Kurzem in einem Berichte mit, welchen ich hier unverkürzt folgen lasse.

„Im Monat August v. J. (1855) wurde mir von Hamburg eine Chinarinde unter der Bezeichnung *Cortex Chinae rubiginosus* angeboten, deren Schilderung und Preis so einladend erschien, dass ich eine Serone als Muster kommen liess. Die Rinde entsprach in Betracht des billigen Preises (etwa 30 kr. das bayer. Pfund) ganz meinen Erwartungen. Die Packung, abgerundete Serone von Büffelhaut, glich in Material und Form ganz der Packung ächter *China Calisaya*, und auch das Aussehen der Rinde selbst konnte leicht zu Täuschungen führen. Es waren zumeist kräftige, platte Stücke, ohne Epidermis, faserig im Bruche, von bitterem Geschmacke und von einer Farbe, welche die Mitte hielt zwischen *China regia* und *China rubra*; nur hier und da fanden sich kleinere Stücke, welche als gewöhnliche *China flava* unverkennbar waren. Ich richtete an das Hamburger Haus Anfragen über das Vater-

*) Vom Herrn Verfasser für das Archiv mitgetheilt.

land dieser Rinde, mit welchem Schiffe und aus welchem Hafen sie gekommen sei, gelangte aber leider so gut wie zu gar keinem Resultate, da sich die ganzen Mittheilungen auf das Zugeständniss beschränkten, dass die Herren in Hamburg diese Rinde von London bezogen und dieselbe, als gute Christen, in Hamburg getauft hätten. Die Bezeichnung *rubiginosa* war also eine für diese Rinde in Hamburg erfundene. In dieser Ansicht wurde ich noch durch nachstehende Mittheilung des Herrn Prof. Dr. Mettenheimer bestärkt. „Ueber die Abstammung der im Jahre 1829 durch v. Bergen als eine neue Chinarinde aufgestellten *China rubiginosa* ist noch nichts bekannt, und sind seitdem unter dem Namen *China rubiginosa* verschiedene andere Rinden im Handel vorgekommen, die mit der von v. Bergen beschriebenen wenig gemein haben. Meistens waren es harte und faserige gelbe Chinarinden, zumal der röthlichen und bräunlichen Varietäten, die als an Chinin und Cinchonin arme Chinarinden bekannt sind, wogegen sich die v. Bergen'sche *China rubiginosa* durch einen besonders reichen Gehalt an Cinchonin auszeichnet (sie enthält davon 3 Procent). Die ächte *China rubiginosa* kam nur in Kisten, welche mit Leder überzogen waren.“

„Ich ging nun die Schiffslisten, Auctions- und Marktberichte von London durch und fand denn, dass ein Posten *China Carthagera* verkauft wurde, deren Schilderung mich auf die Vermuthung bringt, dass unsere China aus jener Parthie entnommen war; — kurz nachher liefen auch von verschiedenen Plätzen Anerbietungen einer Chinarinde ein, die merkwürdig genug waren; bei sonderbaren Variationen in der Benennung stimmen sie im Preise vollkommen überein. Ein bedeutendes Haus in Süddeutschland offerirte: *Cort. Chinae regius flavus* (!) in schönen platten Stücken in Form wie *Calisaya*, etwas röthlich-gelb (circa 30 kr. p. b. Pfd.), mit dem Bemerken, dass diese Rinde Cinchonin und Chinin enthalte. Ein Triestiner Droguist brachte: *China Calisaya Beisorte*, der

ächten platten äusserst ähnlich. Ein norddeutsches Haus: *Cort. Chinae flavus Cusco*, *Regia* ähnlich! “

„Auf eine nunmehr an Herrn Prof. Mettenheimer in Giessen gesandte Probe hin erhielt mein Haus die gütige Mittheilung: „„Bezüglich des mir überschickten Chinarinden-Musters bemerke ich Ihnen, dass dieselbe keine *China rubiginosa vera* (nach v. Bergen) ist. Ich habe unter derselben falschen Bezeichnung schon einige Male diese und ähnliche Rinden im deutschen Binnenhandel angetroffen; die fragliche Chinarinde gehört zu der grossen Reihe der gelben Chinarinde, und zwar zu der Abtheilung faserige rothe Varietät, die im Handel als *China flava*, *Carthagena*, *aurantiaca*, *China flava fibrosa* etc. cursirt und als eine an China-Alkaloiden geringhaltige Chinarinde zu betrachten ist. Die ächte *China rubiginosa* habe ich noch nie als Handelswaare in der Neuzeit angetroffen; die wenigen Exemplare, welche ich in meiner Sammlung besitze, sind Original-Exemplare, die ich s. Z. von Herrn v. Bergen in Hamburg durch die zweite Hand bezogen habe.““

Vorstehendem Berichte kann ich nur noch bestätigend hinzufügen, dass die fragliche Rinde in der That viel Aehnlichkeit mit der *China regia* oder *Calisaya* hat; da sie sich aber, wie weiter unten gezeigt werden wird, in ihrer chemischen Constitution gänzlich von derselben unterscheidet, so schlage ich für sie den Namen *China pseudo-regia* vor. Diese Benennung ist kurz, bezeichnend und kann, da sie bisher noch für keine Chinarinde gebraucht wurde, auch nicht zu Verwechslungen oder Missverständnissen führen. Der Name *China pseudo-regia* ist ferner nicht als die Umtaufe eines schon bestehenden Chinarinden-Namens zu betrachten; so weit nämlich wenigstens meine Kenntniss der Chinarinden reicht, und so weit es mir mit Hülfe der vorliegenden Chinarinden-Literatur möglich war, Vergleichen anzustellen, gelangte

bisher keine Chinarinde zu uns, welche mit der in Rede stehenden als identisch betrachtet werden könnte.

An der nachstehenden chemischen Prüfung und Untersuchung dieser Rinde theilnahmen sich noch thätigst die Herren Th. Crawford aus Norwegen und H. Krombach aus Luxemburg; letzterer ermittelte auch die Aschenbestandtheile.

Vorläufige Versuche.

1) 20 Gran der gepulverten Rinde wurden mit destillirtem Wasser 24 Stunden lang kalt macerirt, dann filtrirt. In dem dunkelgelben Filtrate erzeugte

Brechweinstein eine graue Trübung,

Gerbsäure einen grauen Niederschlag,

Eisenchlorid eine grünlich-gelbe Färbung nebst schwacher Trübung,

Oxalsäures Ammoniak eine schwache weisse Trübung,

Ammoniak eine grauröthliche Trübung,

Essigsaures Bleioxyd eine weissliche Trübung, woraus sich allmählig ein grauröthlicher Niederschlag absetzte.

Alle diese Erscheinungen traten noch stärker in einem durch Kochen der Rinde mit Wasser bereiteten Auszuge ein. (Das Decoct liess sich leicht klar filtriren.)

2) 500 Gran der gepulverten Rinde wurden mit 100 Gran reiner Salzsäure von 1,13 sp. Gew. und 2 Unzen destill. Wasser 24 Stunden lang warm digerirt, dann colirt, der Rückstand noch zweimal mit neuen Quantitäten Wasser behandelt, colirt, gepresst; die Flüssigkeiten vereinigt, durch Absetzenlassen geklärt, filtrirt, das Filtrat zum Syrup verdunstet, wieder mit Wasser verdünnt, filtrirt und die klare saure Flüssigkeit mit Ammoniak gefällt. Der graubräunliche flockige Niederschlag wog nach dem Auswaschen und Trocknen 24 Gran. Fein zerrieben digerirte man ihn mit absolutem Alkohol, worin er sich grossentheils auflöste; der ungelöste Antheil betrug 8 Gran, folglich hatten sich 16 Gran gelöst. Die Auflösung war

dunkel-weingelb, reagirte entschieden alkalisch, schmeckte sehr bitter und setzte bei langsamem Verdunsten ziemlich weisse krystallinische Gruppen ab, nach deren Entfernung die Mutterlauge zu einer gelbbraunen harzigen luftbeständigen, sehr bitter schmeckenden Masse eintrocknete. Eine Probe dieser Masse hinterliess beim Verbrennen auf Platinblech kaum eine Spur Rückstand; man kann daher wohl, ohne sich von der Wahrheit sehr zu entfernen, den in Alkohol löslichen Antheil des Ammoniak-Niederschlages als die Menge des in 500 Gran Rinde enthaltenen Alkaloids betrachten, wonach sich der Gehalt der Rinde an Alkaloid auf die erhebliche Menge von $3\frac{1}{5}$ Proc. berechnet.

Die aus dem geistigen Auszuge herauskrystallisirten gelblich-weissen Gruppen wurden nach dem Trocknen und Zerreiben mit etwa dem 100fachen Gewichte Aether mehrere Tage lang geschüttelt, dann filtrirt. Auf dem Filter blieb noch eine beträchtliche Menge der Substanz, welche also vom Aether nicht gelöst worden war; das Filtrat hinterliess beim freiwilligen Verdunsten einen gelblich-weissen krystallinischen Rückstand. Concentrirte Salpetersäure löste denselben mit gelber Farbe (das Cusconin löst sich darin mit grüner Farbe). In frisch bereitetem Chlorwasser löste er sich farblos auf, und als hierauf Ammoniak hinzugefügt wurde, entstand anfangs unter Schmutziggelbfärbung eine leichte grauweisse flockige Trübung, die durch einen Ueberschuss von Ammoniak wieder verschwand, und die Flüssigkeit sah nun klar hellweingelb aus (die Lösung des Chinins in Chlorwasser wird durch Ammoniak tief grün gefärbt und gefällt). Der vom Aether gelöste Antheil der Substanz konnte also weder Cusconin, noch Chinin, und da das Cinchonin in Aether unlöslich ist, auch kein Cinchonin sein; von den näher untersuchten China-Alkaloiden blieb nur noch eine Vergleichung mit dem Chinidin *) übrig, und wenn es mit diesem nicht übereinstimmte, so musste es ein neues

*) S. pharm. Vierteljahresschr. II. 385.

Alkaloid sein. Leers giebt zwar von dem Chinidin an, dass dessen Auflösung in Chlorwasser durch Ammoniak nicht verändert werde (was ich, wenn der Ausdruck genau sein soll, so verstehe, dass auch keine Farbenveränderung eintrete); allein ich fand das Verhalten von reinem und salpetersaurem Chinidin (aus der Präparaten-Sammlung im Laboratorium des Herrn Prof. v. Liebig mir gütigst überlassen) gegen Chlorwasser und Ammoniak genau ebenso, wie bei meiner in Aether gelösten Substanz, d. h. die farblose Lösung in dem Chlorwasser wurde anfangs durch Ammoniak schmutziggelb, unter gleichzeitiger Bildung eines leichten grauweissen flockigen Niederschlages, der aber auf Zusatz von mehr Ammoniak sofort wieder verschwand, und die klare Flüssigkeit besass jetzt eine hellweingelbe Farbe. Vorläufig hatte ich also Grund, den vom Aether gelösten Theil der Alkaloidmasse für Chinidin zu halten.

Der vom Aether unangegriffen gebliebene Antheil der Alkaloidmasse konnte möglicher Weise Cinchonin sein oder dasselbe enthalten. Er verhielt sich indessen gegen Chlorwasser und Ammoniak gerade so, wie der in Aether gelöste Antheil, und da die Auflösung des Cinchonins in Chlorwasser durch Ammoniak permanent weiss gefällt wird, so war dadurch auch die Abwesenheit des Cinchonins erwiesen. Es schien mithin die ganze Alkaloidmasse nur aus Chinidin zu bestehen; dieses ist nämlich in Aether sehr schwer löslich, und in der That gelang es auch, durch Schütteln eines Theiles der Masse mit einem sehr grossen Ueberschuss von Aether eine vollständige Lösung zu erzielen.

Zum Zwecke eines genaueren Studiums der alkaloidischen Substanz der neuen Rinde musste eine grössere Menge und diese im vollkommen reinen Zustande dargestellt werden. Ich benutzte dazu $1\frac{1}{2}$ Pfd. Rinde. Dieselbe wurde gröblich gepulvert, mit $1\frac{1}{2}$ Unzen reiner Salzsäure von 1,13 sp. Gew. und der gehörigen Menge destill. Wassers einige Tage lang in einer Porcellanschale warm

digerirt, dann colirt, gepresst und der Rückstand noch zweimal mit Wasser angerührt und ausgepresst.

Die vereinigten sauren Flüssigkeiten waren rothgelb, trübe, klärten sich nicht in der Ruhe, liessen sich leicht filtriren, ohne jedoch dadurch ganz klar zu werden. Man versetzte sie mit in Wasser fein abgeriebenem Kalkhydrat im Ueberschuss, liess das Ganze einige Tage unter fleissigem Umrühren stehen, filtrirte dann den Niederschlag ab, wusch und trocknete ihn in gelinder Wärme aus.

Die von dem Kalkniederschlage abfiltrirte, stark alkalische Flüssigkeit wurde in gelinder Wärme eingedampft, der dabei ausgeschiedene kohlensaure Kalk abfiltrirt und das Filtrat zum Syrup verdunstet. Als man einen Theil dieses widerlich bitter schmeckenden Syrups wieder in Wasser auflöste und die noch sehr schwach alkalisch reagirende Lösung vorsichtig mit Salzsäure versetzte, entstand nicht die geringste Trübung. Chinovasäure war also nicht vorhanden.

Der getrocknete und zerriebene Kalkniederschlag, welcher fast $1\frac{1}{2}$ Unzen betrug, wurde mit Alkohol von 90 Proc. wiederholt warm extrahirt, die vereinigten Tincturen abdestillirt und die rückständige Flüssigkeit in einem Becherglase einer langsamen Verdunstung ausgesetzt. Zuerst schossen körnig-krystallinische Gruppen an, welche fast farblos waren; weiterhin färbte sich das Herausfallende immer mehr und zuletzt blieb eine ziemlich dunkelbraune Mutterlauge übrig, deren völliges Eintrocknen nicht leicht ohne Nachtheil für das Präparat auszuführen war. Ich löste daher, als der Alkohol ziemlich verjagt war, Alles in salzsäurehaltigem Wasser auf und fällte diese Lösung mit Ammoniak. Der schmutzig-weiße Niederschlag liess sich gut auswaschen und trocknen, war nach dem Trocknen locker, pulverig und theilweise krystallinisch. Die Waschwässer besaßen sämmtlich einen deutlich bitteren Geschmack, was andeutete, dass der Niederschlag in Wasser nicht unlöslich sei; ja, die von demselben zuerst abgelaufene Flüssigkeit hatte sogar bis zum

andern Tage eine Menge weisser Würzchen am Boden und den Seitenwänden des Glases abgesetzt.

Zur Reinigung des Niederschlags, resp. Entfernung der farbigen Materie, versuchte ich, um so wenig als möglich Verlust zu erleiden, zuerst ein Verfahren, welches Kloete-Nortier *) empfiehlt, und das wahrscheinlich einer früheren Beobachtung von de Vry **) entnommen ist. De Vry kocht nämlich, um Morphin von Narkotin zu trennen, die gemengten Alkaloide mit einer Auflösung von Kupfervitriol, wobei das Morphin den Kupfervitriol zersetzt und sich in auflösliches schwefelsaures Morphin verwandelt, während das Narkotin keine zersetzende Wirkung auf den Kupfervitriol ausübt. — Kloete-Nortier erhitzt nun die China-Alkaloide ebenfalls mit Kupfervitriol-lösung, wodurch basisch-schwefelsaures Kupferoxyd gefällt wird und die Alkaloide, an Schwefelsäure gebunden, in Auflösung kommen. Nach dem Filtriren, Abwaschen, Präcipitiren des in der Lösung noch vorhandenen Kupfer-salzes durch Schwefelwasserstoff und wiederholtes Filtriren werden endlich die Alkaloide durch Ammoniak gefällt und sollen nach des Verfassers Versicherung jetzt ganz rein sein.

Es ist mir indessen auf diese Weise nicht gelungen, meinen Zweck zu erreichen, muss es daher sehr bezweifeln, dass des Verf. Präparate „ganz rein“ waren. Ein Alkaloidniederschlag kann weiss aussehen, ohne deshalb Anspruch auf Reinheit machen zu können. Der Kupfervitriol wurde durch die kochende Behandlung seiner Lösung mit meinem Alkaloidniederschlage allerdings vollständig zersetzt, unter Abscheidung eines grünen basischen Salzes und unter Auflösung des Alkaloids; aber gleichzeitig ging auch alles Färbende des Niederschlags wieder mit in Lösung.

*) Tijdschr. voor Wetensch. Pharm. — Archiv der Pharmacie, LXXXVI. 165.

**) Journ. de Pharm. Juin 1850. p. 439.

Ich sah mich hiernach genöthigt, zu der gereinigten Thierkohle zu greifen, verwendete aber dazu nicht eine geistige Lösung des Niederschlags, sondern eine Lösung desselben in salzsaurem Wasser, indem ich hoffen durfte, im letzteren Falle weniger Alkaloid von der Kohle verschluckt zu sehen als im ersteren. Die Kohle leistete in der That auch ganz vortreffliche Dienste, denn die braungelbe salzsaure Auflösung des Niederschlags entfärbte sich dadurch binnen kurzer Zeit fast gänzlich. Nach dem Abfiltriren der Kohle und wiederholtem Auswaschen derselben wurden die vereinigten Flüssigkeiten mit Ammoniak gefällt; der Niederschlag war jetzt schneeweiss, nach dem Auswaschen und Trocknen locker, glänzend krystallinisch und wog 247 Gran. — Die von dem Niederschlage getrennte Flüssigkeit lieferte nach dem Eindampfen bis auf einige Unzen Rückstand und abermaligem Versetzen mit Ammoniak noch 10 Gran Niederschlag, welcher aber schmutzig-weiss aussah und nach dem Trocknen eine graugelbliche, zusammenhängende, harzig spröde Masse bildete, daher für sich aufgehoben wurde, übrigens gegen Chlor und Ammoniak das oben angegebene Verhalten zeigte.

In absolutem Alkohol löste sich der weisse Niederschlag unter kaum merklicher Gelbfärbung auf; die Lösung war etwas trübe, wurde daher filtrirt, dann in einem Becherglase in ganz gelinder Wärme verdunstet. Die erste Krystallisation war ganz farblos, die folgenden mussten noch einmal umkrystallisirt werden. Als rein betrachtete man nur solche Anschüsse, welche ganz ungefärbt waren und beim Verbrennen nichts zurückliessen.

Eigenschaften des reinen Alkaloids. Es krystallisirt in farblosen, glänzenden, 1—2 Linien langen Nadeln und Prismen, welche sich unter der Loupe als zum schiefrhomboidischen Systeme gehörend zu erkennen gaben, ist geruchlos, schmeckt deutlich bitter, schmilzt beim Erhitzen auf Platinblech zu einem farblosen Liquidum, welches in höherer Temperatur alkalisch reagirende,

nicht unangenehm, fast bittermandelartig riechende Dämpfe entwickelt, sich bräunt, dann entzündet und mit heller stark russender Flamme ziemlich rasch verbrennt, ohne eine Spur Rückstand zu hinterlassen. Beim Reiben im Mörser liefert es ein schneeweisses elektrisches Pulver. Die zerriebenen, lufttrocknen Krystalle verlieren bis zu 100⁰ und höher hinauf bis zum Schmelzpunkte, welcher zwischen 169 und 170⁰ C. liegt, gar nichts am Gewichte. Der Schmelzpunkt wurde auf die Weise bestimmt, dass man auf ein Eisenblech, welches sich über einer Wein-geistlampe befand, einen etwa 4 Unzen grossen Setzkolben, in diesen eine etwa $\frac{1}{2}$ Zoll weite Proberöhre, deren Boden $\frac{1}{2}$ Zoll hoch mit Asbest bedeckt war, in die Röhre ein Thermometer und dicht daneben ein kurzes enges Glasröhrchen, worin einige Krystalle des Alkaloids lagen, stellte. Die Erhitzung geschah sehr langsam, und die Schmelzung erfolgte einmal bei 170⁰, in einem zweiten Versuche bei 169⁰. Die geschmolzene Substanz bildete nach dem Erkalten eine ganz weisse, deutlich krystallinische Masse.

Die Löslichkeit des Alkaloids in Aether, Alkohol und Wasser betreffend, ergab sich Folgendes:

1 Th.	löst sich in	398 Th.	Aether von 0,740 spec. Gew.	bei 16—20 ⁰ C.
1 "	"	88 "	Alkohol "	0,833 " " 16—20 ⁰ C.
1 "	"	19 "	Alkohol "	0,833 " in der Kochhitze
1 "	"	3287 "	Wasser bei 16—20 ⁰ C.	
1 "	"	596 "	Wasser in der Kochhitze.	

Diese Bestimmungen geschahen so, dass man in einem etwa 2 Unzen fassenden tarirten Kölbchen das Menstruum mit einer gewogenen (jedenfalls überschüssigen) Menge des fein zerriebenen Alkaloids 1 Woche lang unter fleis-sigem Schütteln in Berührung liess, dann durch Wägen des Kolbens die Menge des darin befindlichen Menstruums ermittelte, hierauf den nicht gelösten Antheil des Alkaloids auf einem Filter, dem ein anderes seitwärts eingestecktes Filter als Tara diente, sammelte (es versteht sich, dass das Ausleeren des Kölbchens nur mit Hülfe des Durch-

filtrirten bewerkstelligt wurde) und wog. Diese Data ergaben das Löslichkeitsverhältniss in der gewöhnlichen Temperatur. Um nun zu erfahren, wie dasselbe in der Kochhitze sei, kochte man in dem tarirten Kölbchen eine gewogene Menge der kalt gesättigten Lösung so lange, bis in der kochenden Flüssigkeit eine Ausscheidung sichtbar wurde, verschloss dann das Kölbchen sofort mit einem Korkstöpsel, stellte es kalt, lüftete nach dem Erkalten den Stöpsel wieder etwas und ermittelte auf der Waage das Gewicht des Kolbeninhalts, d. h. der kochend gesättigten Lösung. Z. B. 821,75 Gran der kalt gesättigten wässerigen Lösung, welche 0,25 Gran Alkaloid aufgelöst enthielten, wogen, bis zum Eintritt einer Trübung eingekocht, noch 149 Gran, folglich beträgt die Löslichkeit in kochendem Wasser $0,25 : 149 = 1 : 596$.

Die kalt gesättigte alkoholische Lösung reagirt deutlich alkalisch, die ätherische sehr schwach alkalisch und die wässerige verändert die Pflanzenfarben gar nicht mehr. Die alkoholische Lösung schmeckt äusserst bitter, fast quassia-artig, die ätherische und wässerige natürlich nach Maassgabe ihres Gehaltes schwächer bitter, aber selbst die letztere noch ganz entschieden bitter.

Frisch bereitetes Chlorwasser löst das Alkaloid leicht und farblos auf; zu dieser Lösung nach und nach geträpfelter Ammoniakliquor erzeugt anfangs einen leichten grauweissen flockigen Niederschlag, der auf der nun schmutzig-gelben Flüssigkeit schwimmt, aber durch überschüssig zugesetztes Ammoniak mit der grössten Leichtigkeit verschwindet, während die Flüssigkeit nunmehr hellweingelb aussieht.

Concentrirte Schwefelsäure löst es rasch auf; die Lösung ist farblos und erleidet bei gelindem Erwärmen keine sichtbare Veränderung.

Concentrirte Salpetersäure, so wie concentrirte Salzsäure verhalten sich ebenso.

Auch in verdünnten Säuren löst es sich mit der grössten Leichtigkeit auf und sättigt dieselben vollständig.

Die salzsaure Lösung, welche auf die Weise bereitet war, dass man zu 1 Unze mit 5 Tropfen Salzsäure von 1,13 spec. Gew. angesäuertem und erwärmtem Wasser so lange von dem gepulverten Alkaloid setzte, bis die letzte Portion nicht mehr verschwand, und sie das Lackmus und Curcumapapier unverändert liess, verhielt sich gegen einige Reagentien wie folgt:

Aetzende Alkalien erzeugten weisse, dickflockige Niederschläge, welche schnell ein körnig-krystallinisches Ansehen annahmen.

Kohlensaure Alkalien verhielten sich ebenso; diese Niederschläge lösten sich nach dem Auswaschen ruhig in Säuren, waren mithin frei von Kohlensäure.

Phosphorsaures Natron gab gleichfalls einen weissen dickflockigen, schnell körnig-krystallinisch werdenden Niederschlag.

Quecksilberchlorid: starke weisse Trübung, welche feinflockig blieb.

Goldchlorid: gelbe Trübung, sich rasch zu hell-citronengelben Flocken zusammenballend.

Platinchlorid: hell-orangelber feinflockiger Niederschlag, der sich nicht weiter veränderte.

Salpetersaures Palladiumoxydul: hell - orangelber feinflockiger Niederschlag, der ebenfalls seine ursprüngliche Beschaffenheit beibehielt.

Kaliumschwefelcyanid: weisse Trübung, sich schnell körnig-krystallinisch vereinigend und fest an die Wände des Glases anlegend.

Kaliumjodid: ebenso, nur erfolgte der Uebergang in das Körnig-krystallinische langsamer.

Kaliumbijdodid: starker braungelber, zu dicken Flocken vereinigt Niederschlag.

Gerbsäure: milchweisser feinflockiger Niederschlag, der sein Aussehen nicht weiter veränderte.

Eine Portion des Alkaloids wurde mit Kalilauge von 1,33 spec. Gew. der Destillation unterworfen. Der Inhalt der Retorte bräunte sich unter Schäumen, wurde dann

purpurroth und in der Vorlage sammelte sich ein gelbes schweres Oel, welches alkalisch reagirte, scharf und bitter schmeckte und einen brenzlichen, an Bittermandelöl erinnernden Geruch besass. Diese Erscheinungen deuten auf die Bildung von Chinolin; eine weitere Prüfung des Destillats wurde nicht vorgenommen.

Analyse des reinen Alkaloids. Wie schon oben bemerkt, verliert die lufttrockne Substanz in höherer Temperatur durchaus nichts am Gewichte. Demungeachtet wurde sie nach dem Zerreiben warm gestellt, ehe man die zur Analyse bestimmten Mengen abwog.

I. 0,300 Grm. wurden mit Kupferoxyd verbrannt. Das Verbrennungsrohr enthielt vorn eine 2 Zoll lange Schicht von reinen Kupferdrehspänen, um die Bildung von Stickoxyd zu verhüten, und hinten einige Körner chloresaures Kali, um zuletzt einen Strom reinen Sauerstoffgases durch die glühende Substanz treiben zu können. Man erhielt 0,851 Grm. Kohlensäure, worin 0,232091 Kohlenstoff = 77,363 Proc., und 0,194 Grm. Wasser, worin 2,21555 Wasserstoff = 7,185 Procent.

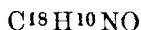
II. 0,300 Grm. gaben, auf dieselbe Weise verbrannt, 0,850 Grm. Kohlensäure, worin 0,231818 Kohlenstoff = 77,272 Proc., und 0,197 Grm. Wasser, worin 0,21888 Wasserstoff = 7,296 Procent.

III. 0,300 Grm. lieferten durch Glühen mit Natronkalk, Auffangen des erzeugten Ammoniaks in Salzsäure, Binden des Salmiaks an Platinchlorid und Glühen des Platinsalmiaks, 0,209 Grm. Platin, entsprechend 0,029687 Stickstoff = 9,896 Procent.

Hieraus ergibt sich folgende Zusammensetzung:

	gefunden			Aequivalente	berechnet
	I.	II.	III.		
Kohlenstoff	77,363	77,272	—	18 = 1350	77,143
Wasserstoff	7,185	7,296	—	10 = 125	7,143
Stickstoff	—	—	9,896	1 = 175	10,000
Sauerstoff	—	—	—	1 = 100	5,714
				1750	100,000.

Die Formel des freien Alkaloids ist hiernach:



und sein Aequivalent = 1750 (O = 100) oder 140 (H = 1).

Bestätigt wurde letzteres durch directe Ermittlung aus der Platinverbindung. Man löste nämlich das Alkaloid in verdünnter Salzsäure, fällte die Lösung mit Platinchlorid und trocknete den gewaschenen hell-orangegelben Niederschlag bei 110°. Er zeigte sich, im Gegensatze zu dem freien Alkaloid ziemlich hygroskopisch, weshalb das Abwägen der nachfolgenden Portionen noch warm geschah.

I. 0,335 Grm. des Platindoppelsalzes hinterliessen 0,9575

Platin = 28,582 Proc.

II. 0,245 Grm. do. do. 0,6975 Platin = 28,470 Proc.

III. 0,106 Grm. do. do. 0,3020 Platin = 28,490 Proc.

Die Rechnung erfordert 28,495 Proc., denn

	I.	II.	III.	Aequivalente	berechnet
Platin.....	28,582	28,470	28,490	1 = 1232	28,495
Chlor.....	—	—	—	2 = 886	20,492
Chlorwasserstoff	—	—	—	1 = 455,5	10,535
organ. Substanz	—	—	—	1 = 1750	40,478
				<hr/> 4323,5	<hr/> 100,000.

Da keines der bis jetzt untersuchten Alkaloide die angegebene Zusammensetzung hat, so ist das in Rede stehende als neu anzusehen. Ich gebe ihm den Namen Cinchonidin, welcher an seine Herkunft, so wie an seinen nahen Zusammenhang mit dem Cinchonin und Chinidin erinnern soll.

Von dem Cinchonin = $\text{C}^{20}\text{H}^{12}\text{NO}$ unterscheidet es sich dadurch, dass es um C^2H^2 weniger Kohlenstoff und Wasserstoff enthält.

Vom Chinidin (wenn man die Leers'sche Formel $\text{C}^{36}\text{H}^{22}\text{N}^2\text{O}^2$ halbirt) ist es nur durch 1 Aeq. H weniger unterschieden; auch theilt es mit diesem so viele Eigenschaften, dass man die Differenz zwischen den Formeln $\text{C}^{18}\text{H}^{10}\text{NO}$ und $\text{C}^{18}\text{H}^{11}\text{NO}$ unter die Beobachtungsfehler zu setzen geneigt sein könnte, und es würde sich dann

zunächst fragen, welche von diesen beiden Formeln die richtige sei? Wenn man indessen sämmtliche bis jetzt ermittelte Eigenschaften beider Alkaloide mit einander vergleicht, so findet man darunter besonders die die Löslichkeit betreffenden so äusserst divergirend, dass hier von Beobachtungsfehlern nicht wohl die Rede sein kann. Leers fand nämlich sein Chinidin löslich bei $+ 17^{\circ}$ C. in 2580, bei 100° in 1858 Theilen Wasser, bei $+ 17^{\circ}$ in 143 Theilen Aether von 0,728 spec. Gewicht und in 12 Theilen Alkohol von 0,835 spec. Gew., während mein Cinchonidin sich in diesen Flüssigkeiten weit weniger löslich zeigte. Auch bekam Leers von dem bei 110° getrockneten Platindoppelsalze nur 27,11 Procent Platin, weshalb er diesem Doppelsalze die Formel $C^{36}H^{22}N^2O^2 + 2 HCl, 2 PtCl^2, 4 HO$ giebt, welche 27,04 Proc. Platin verlangt.

Endlich sagt Leers, der Geschmack des Chinidins sei nicht so stark bitter, wie der des Chinins. Ich finde mein Cinchonidin weit bitterer, als das Chinin, lege indessen auf dieses Unterscheidungsmerkmal kein sonderliches Gewicht, weil es zu sehr von der Subjectivität des Beobachters abhängig ist.

Alles übrigens erwogen, muss ich zu dem Schlusse gelangen, dass das Alkaloid der *China pseudo-regia* zwar dem Chinidin in der Zusammensetzung und den meisten Eigenschaften sehr nahestehend, doch eigenthümlicher Natur ist, dessen Benennung Cinchonidin daher gerechtfertigt erscheint.

Was die Salze des Cinchonidins betrifft, so wird Herr Crawford die wichtigsten derselben untersuchen, sobald die erforderliche Quantität reinen Alkaloids wieder zu Gebote ist. Von dem neutral reagirenden salz- und schwefelsauren Salze kann ich vorläufig nur sagen, dass sie sich leicht in Wasser lösen und dass sie auf $2 C^{18}H^{10}NO$ 1 Aeq. Säure enthalten.

Herr Apotheker Widmann in München ist gegenwärtig mit der Darstellung einer grösseren Menge Cin-

chonidins beschäftigt, um auch die Aerzte in den Stand zu setzen, die therapeutische Wirksamkeit desselben zu prüfen.

Die Asche dieser Chinarinde besteht dem grössern Gewichte nach aus kohlen saurem Kalk. 1000 Gran des lufttrocknen Rindenpulvers verloren nach dem Trocknen bei 100° C. 75 Gran. Die übrig gebliebenen 925 Gran lieferten 19,96 Gran ziemlich weisse Asche. Der Aschengehalt der lufttrocknen Rinde beträgt hiernach 1,996 Proc. und der bei 100° getrockneten Rinde 2,157 Procent.

Die Zusammensetzung der Asche in 100 war:

5,32	Kali
5,82	Natron
38,73	Kalk
0,50	Magnesia
1,00	Alaunerde
0,80	Eisenoxyd
2,23	Chlor
3,62	Schwefelsäure
3,32	Phosphorsäure
6,33	Kieselsäure
32,33	Kohlensäure
<hr/>	
100,00.	
