

und keine molekulare Verbindung sei, für sehr gerechtfertigt, hoffe aber demnächst noch bestimmtere Anhaltspunkte zu gewinnen durch die begonnene Ausdehnung meiner Untersuchungen über Dissociationszeit und Rückbildungszeit auch auf krystallwasserhaltige und andere mir als Molekülverbindungen erscheinende Körper.

Giessen, 18. October 1871.

239. O. Hesse: Beiträge zur Kenntniss der Chinarinden.

(Eingegangen am 22. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In der letzten Zeit gelangten sehr häufig Chinarinden in den Handel, welche sich bezüglich ihres anatomischen Baues und ihrer chemischen Bestandtheile von den echten Chinarinden mehr oder weniger unterschieden. Grahl*) giebt nun eine sehr einfache Probe an, um die echten Chinarinden zu erkennen, welche bekanntlich darin besteht, dass ein Stückchen der zu untersuchenden Rinde in einem horizontal gehaltenen Reagenzrohr erhitzt wird, wobei, wenn die Rinde eine echte ist, sich ein carminrother Theer bildet, im entgegengesetzten Falle aber diese Erscheinung nicht stattfindet. Da nun nach Batka**) in allen den Fällen das rothe Destillationsproduct entsteht, wo die eigentlichen Chinabasen mit Cellulose erhitzt werden, und allen echten Chinarinden bekanntlich ein gewisser, wenn auch bisweilen sehr geringer Alkaloidgehalt zugesprochen wird, während man einen solchen für die falschen Rinden in Abrede stellt, so würde sich allerdings diese Probe sehr gut dazu eignen, um in zweifelhaften Fällen schnell entscheiden zu können, ob eine Chinarinde zu den echten oder falschen Rinden gehöre.

Indess befinden sich in meiner Sammlung zwei Chinarinden, auf welche diese Bemerkungen keine Anwendung finden. Die eine dieser Rinden ist eine echte, wie es scheint, von *Cinchona pubescens* abstammende Rinde; sie giebt aber gleichwohl diese Reaction nicht und zwar deshalb nicht, weil sie keine Spur irgend eines Chinaalkaloides enthält. Sie würde also nach Grahl zu den falschen Chinarinden zu rechnen sein. Die andere Rinde dagegen, worüber jeder Kenner von Chinarinden beim ersten Anblick derselben nicht in Zweifel sein kann, dass es eine falsche Chinarinde sei, würde noch Grahl zu den echten Chinarinden zählen, weil sie die fragliche Reaction vortrefflich giebt. Das Eintreten der Reaction im letzteren Falle beruht lediglich auf dem Umstande, dass diese Rinde Chinaalkaloide enthält. Es würde somit diese Reaction fernerhin nicht dazu dienen können, um

*) Chemisches Centralblatt f. 1858, p. 97.

**) Chemisches Centralblatt f. 1859, p. 865.

danach die echten von den falschen Rinden zu unterscheiden, sondern um in einer Rinde das Vorkommen der eigentlichen Chinaalkaloide zu constatiren.

Die letztere Rinde habe ich früher mehrmals der „Soft Bark“, der Rinde von *Cinch. lancifolia* var. *obovata* beigemischt gefunden, sie jedoch nicht weiter beachtet, bis erst vor einigen Monaten, wo eine grössere Partie davon (30 bis 40 Ctr.) auf dem Londoner Markte zum Angebote kam. Seitdem ist diese Rinde wiederholt im englischen und deutschen Markte anzutreffen gewesen.

Diese neue Chinarinde besitzt eine schöne, rothe Farbe und unterscheidet sich dadurch vortheilhaft von allen andern echten und falschen Chinarinden. In Uebereinstimmung mit Hrn. Prof. Flückiger nenne ich sie nach ihrer Farbe *China cuprea*, bis sich vielleicht später eine bessere Bezeichnung dafür ergeben wird. Hr. Prof. Flückiger hat es übernommen, den anatomischen Bau der *China cuprea* zu ergründen und wird das Resultat dieser Untersuchung im „Neuen Jahrbuch f. Pharmacie“ mittheilen. Indem ich auf diese bald erscheinende Abhandlung verweise, kann ich mich hierorts darauf beschränken, die Beobachtungen mitzuthemen, welche ich über das chemische Verhalten der kupferrothen Rinde gemacht habe.

Das bläulichrothe Pulver der zerkleinerten *China cuprea* giebt beim Uebergiessen mit Ammoniak eine purpurrothe Lösung, die weisses Filtrirpapier, wenn es in dieselbe getaucht wird, unter dem Einflusse von Luft schön rosa färbt. Salpetersäure und Schwefelsäure erzeugen in der Lösung einen braunrothen, amorphen Niederschlag. Wird dieser Niederschlag beseitigt und das klare, gelbe Filtrat mit Ammoniak wieder übersättigt, so entsteht anfangs nur eine violette Färbung, aber bald tritt die Abscheidung von purpurnen, amorphen Flocken ein, welche offenbar ein Zersetzungsproduct der in der Lösung noch vorhandenen Gerbsäure sind. Diese Gerbsäure, welche sich schon im wässrigen Auszuge der Rinde vorfindet und sich mit Eisenchlorid intensiv grün färbt, scheint somit von der Gerbsäure verschieden zu sein, welche in den echten Chinarinden und in der *China nova*, der Rinde von *Buena magnifolia* vorkommt.

Kalkmilch giebt mit der Rinde eine intensiv dunkelgelbroth gefärbte Lösung, welche an der Luft allmählig eine rothe Kalkverbindung (*Chinaroth-Kalk?*) absetzt. Die von diesem Sediment getrennte, klare Lösung liefert mit überschüssiger Essigsäure einen amorphen Niederschlag, welcher sich in nichts von den Gallertsäuren zu unterscheiden scheint, wie man dieselben unter den gleichen Verhältnissen aus den echten Chinarinden erhält. In der von den Gallertsäuren getrennten und mit Ammoniak neutralisirten Lösung giebt Bleiessig eine reichliche Fällung von basisch chinasaurem Blei, aus welcher die Säure mittelst

Schwefelwasserstoff abgeschieden und an der Entwicklung von Chinon beim Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure erkannt wurde.

Besonders bemerkenswerth für die *China cuprea* ist ihr Gehalt an werthvollen Alkaloiden. Die erste Probe von Rinde ergab mir 1.33 und 1.28 pCt. Chininsulfat, sowie etwas Cinchonin (auf die übrigen Alkaloide wurde dabei nicht weiter Rücksicht genommen). Zwei spätere Proben aus verschiedenen Bezugsquellen ergaben den Gehalt an wasserfreien Alkaloiden, in Procenten ausgedrückt, wie folgt:

	I.	II.
Chinin	1.20	1.26
Conchinin	0.46	0.28
Cinchonin	0.22	0.24
Amorphe Basen	0.37	0.34
Summa der Alkaloide:	2.25	2.12.

Chinidin und Paricin hat sich bis jetzt in der *China cuprea* nicht vorgefunden. Bezüglich des Chinins bemerke ich, dass ich darunter das reine Alkaloid verstehe, nicht etwa ein gewisses Aether-Extract, wie es häufig in den Chinaanalysen anzutreffen ist. So führt z. B. Reichardt*) für *China Huanuco* ein ätherisches Extract für Chinin auf, das sicher zum geringsten Theile aus dieser Base bestand. Würde ich diese Methode der Chininbestimmung bei der *China cuprea* in Anwendung gebracht haben, so würde sich der (scheinbare) Chinin Gehalt derselben zu etwa 1.9 pCt. ergeben haben, während er in Wirklichkeit nicht über 1.26 pCt. beträgt.

Was ferner die amorphen Basen betrifft, die in meinen Analysen aufgeführt sind, so bemerke ich, dass dieselben in der *China cuprea* wirklich enthalten und nicht etwa im Laufe der Bestimmung in Folge eines mangelhaften Verfahrens aus den krystallisirbaren Basen entstanden sind. Diese amorphe Partie giebt übrigens auf Zusatz von Chlor und Ammoniak dieselbe grüne Färbung wie das Chinin und Conchinin und scheint mit „Chinoidin“ identisch zu sein.

Nach diesen Erörterungen haben wir also in der *China cuprea* eine Rinde erkannt, welche, obgleich sie zu den falschen Chinarinden gehört, doch den wichtigsten Bestandtheil der echten Chinarinden, das Chinin nämlich, in nicht unerheblichen Quantitäten enthält. Dieses Resultat ist um so erfreulicher, als man bis jetzt nicht hoffen darf, dass einstens die werthvolleren südamerikanischen Chinarinden durch die in Ostindien producirt genügend ersetzt werden können.

*) Reichardt, Ueber die chemischen Bestandtheile der Chinarinden. Braunschweig 1855.