

Chinons in obigem Process gebildet zu werden, ein grosser Theil des Hydrochinons wird jedoch stets in Oxalsäure übergeführt.

Ich gedenke zunächst das Verhalten der Nitranilsäure gegen reducirende Agentien zu studiren. Da die Beschaffung des Materials jedoch noch erhebliche Schwierigkeiten bietet, hoffe ich mir durch diese Mittheilung die weitere Bearbeitung dieses Gebietes zu sichern.

Leiden, Universitäts-Laboratorium.

### 551. O. Hesse: Beitrag zur Kenntniss des von Henry und Delondre Chinidin genannten Alkaloïds.

(Eingegangen am 21. December.)

Anlässlich der Behauptung von Pasteur, sein Chinidin sei mit dem Alkaloïd identisch, welches Henry und Delondre 1833 aus einer gelben Chinparinde abschieden und ebenfalls Chinidin nannten, untersuchten Bouchardat und Boudet<sup>1)</sup> das Letztere und zwar das Sulfat desselben, wobei sie fanden, dass dasselbe in anderer Weise auf das polarisirte Licht reagire, als Pasteur von seinem Alkaloïd angegeben hatte. Obwohl Bouchardat und Boudet diese Substanz nicht weiter prüften, ob dieselbe einheitlich oder ein Gemisch sei, so berechtigt doch das bei der optischen Probe erhaltene Resultat zu der Annahme, dass beide Alkaloïde ganz bestimmt von einander verschieden seien. Dass fragliches Sulfat etwas anderes sei, als für das es ausgegeben wurde, dürfte in Anbetracht des Zweckes jener Untersuchung kaum anzunehmen sein.

Neuerdings hat jedoch Bouchardat<sup>2)</sup> der früheren Angabe eine neue Lesart untergeschoben, indem er nämlich die Bezeichnung des betreffenden Präparates: „Chinidinsulfat von Henry und Delondre“ verschwinden liess und dafür die Bezeichnung „Chinidinsulfat von Delondre“ gebrauchte. Ausserdem behauptet Bouchardat, Delondre habe lange Zeit hindurch das Sulfat von Winkler's Alkaloïd Chinidinsulfat genannt.

Bei dem Interesse, welches ich an der richtigen Wiedergabe der Geschichte des fraglichen Gegenstandes habe, glaubte ich daher den Gegenstand von neuem untersuchen zu sollen. Ich wende mich deshalb an Delondre selbst.

Delondre sagt nämlich in seiner Quinologie, welche er 1854 in Gemeinschaft mit Bouchardat herausgab, dass unter Chinidin ein Alkaloïd zu verstehen sei, welches früher Henry und Delondre für ein besonderes Hydrat des Chinins gehalten hätten. Es

<sup>1)</sup> Journ. de Pharm. (3) 23, S. 208.

<sup>2)</sup> Moniteur scientifique (8) 7, 502.

werden in diesem Werke vier Rinden aufgeführt, welche Chinidin oder das vermeintliche Chininhydrat enthalten sollen, nämlich:

- |                             |                  |
|-----------------------------|------------------|
| 1) Quinquina rouge de Mutis | } aus Neugranada |
| 2) Quinquina jaune de Mutis |                  |
| 3) Quinquina rouge vif      | } aus Ecuador.   |
| 4) Quinquina rouge pâle     |                  |

Delondre gab diese Rinden, wie überhaupt alle Rinden, welche seiner Quinologie zur Vorlage dienten, nach dem Erscheinen dieses Werkes an Professor Wiggers ab, der noch jetzt im Besitze dieses Unicum's ist. Auf meine Bitte überliess mir Prof. Wiggers gütigst das zur bezüglichen Untersuchung erforderliche Material, so dass jetzt die Chinidinfrage durch das Experiment entschieden werden konnte.

Gleichzeitig habe ich aber die Gegenprobe angestellt. Bekanntlich behaupten Einige heute noch, dieses fragliche Alkaloid sei unser Conchinin. Um mir daher ein Urtheil darüber bilden zu können, wie gross der Conchingehalt einer Rinde wenigstens sein musste, damit derselbe Henry und Delondre bemerklich wurde, so habe ich diese Untersuchung auch auf die authentische *Quinquina pitayo* ausgedehnt, welche Rinde ich früher<sup>1)</sup> für conchininhaltig erklärte. Henry sowohl wie Delondre fanden in derselben nur Chinin und Cinchonin.

Delondre, dem wir die betreffenden Analysen in der genannten Quinologie verdanken, fand in 100 Theilen von Quinquina:

	rouge de M.	jaune de M.	rouge vif	rouge pâle	pitayo
Chinin . . .	0.89—1.04	0.89—1.04	1.47—1.84	1.12—1.34	1.47—1.84
Cinchonin	0.48—0.56	0.41—0.48	0.82—0.98	0.41—0.48	0.82—0.98.

Das Chinin, welches Delondre anscheinend in Form von Sulfat aus den ersteren vier Rinden gewann, erwies sich als chinidinhaltig, während das aus der Pitayorinde erhaltene Sulfat diese Eigenschaft nicht besass.

Meine Analysen ergaben dagegen in 100 Theilen von Quinquina:

	rouge d. M.	jaune d. M.	rouge vif	rouge pâle	pitayo
Chinin . . .	0.00	0.96	1.33	1.26	0.77
Chinidin . .	0.00	0.17	0.51	1.88	Spur
Conchinin . .	0.00	Spur	0.00	Spur	0.21
Cinchonin . .	0.17	0.27	0.55	0.59	0.40
Chinamin . .	Spur	0.00	0.00	0.00	0.00
Amorphe Basen	<u>0.43</u>	<u>0.47</u>	<u>1.66</u>	<u>1.92</u>	<u>1.32</u>

Was zuvörderst die Rinde I betrifft, so herrschten über das Wesen derselben damals, als Delondre seine Quinologie verfasste, verschiedene Ansichten. Delondre sagt nämlich, dass die in der Sammlung des (Pariser?) Museums sich befindende Quinquina rouge de Mutis eine falsch etikettirte China nova und seine Chinarinde die wirk-

<sup>1)</sup> Liebig'se Annalen, 185, S. 328.

liche Mutis'sche Rinde sei, während Andere das Gegentheil davon behaupten. Wie dem auch sein mag, das Eine ist sicher, dass beide Rinden sich nicht zur Darstellung von Conchinin oder Pasteur's Chinidin eignen, aus dem einfachen Grunde, weil sie keins enthalten.

Bezüglich der Rinden II—IV muss darauf hingewiesen werden, dass dieselbe ausser Chinin, Cinchonin und Chinidin kein anderes krystallisirbares Alkaloid enthalten, dessen Menge von Belang wäre. Das darin enthaltene Chinidin ist aber Winckler's Chinidin. Mithin kann auch das Chinidin von Delondre nichts anderes als Winckler's Chinidin gewesen sein.

Nun aber erklärt Delondre sein Chinidin für dasselbe Alkaloid, welches er in Gemeinschaft mit Henry 1833 erstmals beobachtete und ein Jahr später für ein Hydrat des Chinins ansprach. Hieraus folgt dann von selbst, dass auch das vermeintliche Chininhydrat aus den Jahren 1833 und 1834 identisch mit Winckler's Chinidin sein muss.

Uebrigens kommt bei Erörterung des letzteren Punktes lediglich die *Quinquina jaune de Mutis*<sup>1)</sup> in Betracht, da diese Rinde es war, bei deren Verarbeitung auf Chinin das angebliche Hydrat beobachtet wurde. Diese Rinde enthält aber nur Spuren (weniger als 0.01 pCt.) Conchinin. Da aber Delondre sowohl, wie vor ihm sein Freund Henry nicht verstand, dieses Alkaloid in einer Rinde nachzuweisen, welche 0.21 pCt. davon enthielt, so darf hieraus doch wohl geschlossen werden, dass es beiden Chemikern auch gemeinschaftlich unmöglich war, dieses Problem zu lösen. Ehe beide Chemiker in den Besitz dieser Spuren kommen konnten, welche die *Quinquina jaune ocre* (so nannte Delondre auch die fragliche Rinde) enthält, war es erst nöthig relativ grosse Mengen eines andern Alkaloids zu beseitigen, welches damals unbekannt war.

Allein bei dem geübten Blicke, mit welchem Flückiger<sup>2)</sup> den Chininfabrikanten Delondre ausgestattet sein lässt, musste es Letzterem auffallen, dass vorzugsweise in der Mutterlauge des Chininsulfats ein Alkaloid enthalten war, welches im Gegensatz zu dem Chinin aus Alkohol sehr leicht krysalisirte. Dass dieses Alkaloid sich angeblich mit Krystallwasser (5.8 pCt.) abschied und Eigenschaften besass, welche nicht ganz mit denen des gereinigten Chinidins von Winckler übereinstimmten, wird für damalige Zeit zu entschuldigen sein. Ich sollte nun glauben, dass heute, wo unsere Kenntniss des

<sup>1)</sup> Die Behauptung Bouchardats, dass zur Darstellung des fraglichen Alkaloids 1833 Calisayarinde gedient habe, findet in den betreffenden Mittheilungen von Henry sowohl wie von Delondre nicht eine einzige Stütze und erweist sich als irrthümlich, als Delondre selbst seiner Zeit auf eine bezügliche Anfrage die *Quinquina jaune de Mutis* als die Rinde bezeichnete, aus welcher 1833 das Chinidin abgeschieden wurde.

<sup>2)</sup> Archiv für Pharmacie 210, 393.

fraglichen Gegenstandes erheblich vervollkommenet ist, wir am allerwenigsten Ursache hätten, die geringe Verunreinigung, welche Henry's und Delondre's Chinidin ohne Zweifel enthielt, für das Alkaloid selbst anzusprechen.

Nach Ermittlung dieses Thatbestandes erweist sich der Name Chinidin für das 1844 von Winckler in einem Chininsulfat und später (1847) in einer Chinarinde wieder aufgefundenen Alkaloid als historisch begründet.

### 552. O. Hesse: Ueber die Alkaloide der Chinarinden.

(Eingegangen am 21. December.)

Meine weiteren Untersuchungen der Chinaalkaloide haben unter anderem ergeben, dass das Cinchonidin von Koch, wie Derselbe<sup>1)</sup> behauptet, wirklich von Winckler's Chinidin verschieden ist. Da ferner Pasteur's Cinchonidin ein Gemisch von beiden Alkaloiden (nahezu 2 Theile Winckler's Chinidin und 1 Theil Koch's Cinchonidin) ist, so finden damit die Widersprüche ihre befriedigende Erklärung, welche sich in den betreffenden Mittheilungen von Hrn. Pasteur<sup>2)</sup> und von Hrn. Koch vorfinden. Damit erweist sich auch Flückiger's Ausspruch<sup>3)</sup>, dass Pasteur den Begriff Cinchonidin mit unübertrefflicher wissenschaftlicher Schärfe definiert habe, keineswegs als richtig.

Das Cinchonidin von Koch ist homolog zu dem Chinidin von Winckler; beide Alkaloide sind sich in vieler Beziehung äusserst ähnlich und daher leicht mit einander zu verwechseln. Obwohl für Winckler's Alkaloid der Name Chinidin historisch begründet ist, so wird doch jetzt fast allgemein der Name Cinchonidin dafür angewendet; wir können daher mit letzteren Namen, dessen Beibehaltung ich aus verschiedenen Gründen befürworte, nicht auch gleichzeitig das andere Alkaloid bezeichnen, wenn wir nicht neue Verwechslungen beider Alkaloide herbeiführen wollen.

Ich hoffe daher, dass man es billigen wird, wenn ich in der folgenden Uebersicht über das Gebiet der Chinologie, sowie in Zukunft, den Namen Homocinchonidin für Koch's Cinchonidin gebrauche. Uebrigens muss hervorgehoben werden, dass Winckler dieses Homocinchonidin ebenfalls entdeckte; nur hielt derselbe es für Cinchovat in oder Aricin.

Chinin.  $C_{20}H_{24}N_2O_2$ . — Das aus seiner Auflösung in verdünnter Säure durch einen Ueberschuss von Ammoniak oder Natriumhydroxyd niedergeschlagene Alkaloid ist amorph, wasserfrei, verwan-

<sup>1)</sup> Pharmaceutische Post 10.207 (1877).

<sup>2)</sup> Moniteur scientifique (8) 7.500.

<sup>3)</sup> Archiv f. Pharmacin 210.395 (1877).