

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 Derselbe¹⁾ 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. Pasteur²⁾ und von Hrn. Koch vorfinden. Damit erweist sich auch Flückiger's Ausspruch³⁾, 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-

¹⁾ Pharmaceutische Post 10.207 (1877).

²⁾ Moniteur scientifique (8) 7.500.

³⁾ Archiv f. Pharmacin 210.395 (1877).

delt sich jedoch unter Aufnahme von $3\text{H}_2\text{O}$ sehr bald in kleine Krystalle. Das Anhydrid scheidet sich zum Theil auch in kleinen, weissen Nadeln ab, wenn die schwach erwärmte Lösung eines Chininsalzes mit Soda oder Natriumbicarbonat gefällt wurde. Beide Substanzen, das Anhydrid sowohl wie das Trihydrat, sind auch fähig in sehr langen dünnen Prismen zu krystallisiren und bilden dann Massen, welche eben so leicht sind als jene des krystallisirten Chininsulfats. Das krystallisirte Anhydrid schmilzt bei 177° , das Trihydrat bei 57° ; ersteres löst sich in Wasser ohne vorher zu schmelzen und scheidet sich beim Erkalten der Lösung wieder in sternförmig gruppirten Nadeln ab; letzteres dagegen schmilzt in kochendem Wasser und seine Lösung liefert beim Erkalten bloss milchige Trübung ohne das mindeste Anzeichen von Krystallisation. Ein Theil des Anhydrids löst sich bis bei 15° in 1960 Theilen Wasser, ein Theil des Trihydrats in 1670 Theilen.¹⁾

Aether löst beide Substanzen anscheinend gleich leicht auf und scheidet einen Theil davon beim langsamen Verdunsten in zarten weissen Nadeln ab, den Rest amorph. Aber auch dieser Rest erstarrt nach einiger Zeit krystallinisch.

Nicht selten zeigt die ätherische Lösung die Eigenthümlichkeit, dass sie plötzlich in Folge von Chininabscheidung gallertförmig erstarrt. Dabei hat das Chinin eine solche Form angenommen, in welcher es sich ziemlich schwer in Aether löst. In dieser Form braucht dann 1 Theil Chinin (wasserfrei) bei 15°C . 16—25.5 Theile Aether ($\delta = 0.72$) zur Lösung. Die Differenz in meinen bezüglichen Bestimmungen mag vielleicht davon herkommen, dass dem schwer löslichen Chinin leichtlösliches beigemischt war. Der bei gelinder Temperatur erhaltene Aetherrückstand ist amorph, krystallisirt aber sofort, wenn derselbe bei 110 — 120° ausgetrocknet wird.

Die Auflösung des Chinins in verdünnter überschüssiger Schwefelsäure fluorescirt in Blau, solche in verdünnter Salzsäure zeigt diese Eigenschaft nicht. Da noch mehrere andere Substanzen, namentlich Chlormetalle, die Eigenschaft des Chinins zu fluoresciren aufheben²⁾, so folgt hieraus, dass die Nachweisung des Chinins mittelst des Fluoreskops unter Umständen nicht zuverlässig sein kann.

Mit Chlor und überschüssigem Ammoniak giebt es grüne Färbung (Thalleiochin).

Von den Salzen des Chinins mögen folgende angeführt werden: Das Chlorhydrat $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2, \text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ das neutrale Sulfat $2\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2, \text{SO}_4\text{H}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ und das einfach schwefelsaure Salz $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2, \text{SO}_4\text{H}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$.

¹⁾ Liebig's Annalen 176, 1.205 und 207.

²⁾ Liebig's Annalen 182, 136.

Von diesen Salzen verwittert das neutrale Sulfat ganz besonders leicht; dabei bersten die Krystalle anfangs senkrecht zur Axe, später parallel zu derselben. Hierdurch wird die Oberfläche immer grösser und jedenfalls dadurch die Verwitterung beschleunigt. Hieraus würde folgen, dass man darauf bedacht sein sollte, ein möglichst wenig verwittertes Präparat zu erhalten. Ein solches mit etwa 15.3 pCt. Krystallwasser ($= 7\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) scheint diesen Anforderungen nach meinen Erfahrungen am besten zu entsprechen.

Die Prüfung des Chininsulfats auf die Gegenwart anderer Chinalkaloide geschieht am leichtesten und besten nach der Methode von Kerner¹⁾. Nach dieser Methode hat man 1 Theil Sulfat mit 10 Theilen Wasser von 12 – 15° C Wasser so lange zu mischen bis dass das Ganze eine Emulsion bildet, hierauf die Mischung eine halbe Stunde lang stehen zu lassen, dann das Flüssige abzufiltriren und 5 Cc. des Filtrats mit 7 Cc. Ammoniaklösung von 0.96 spec. Gew. zu übergiessen und vorsichtig zu mischen. War das Sulfat rein, so resultirt eine vollkommen klare Lösung.

Man hat vorgeschlagen, das Chininsulfat behufs der Prüfung mit heissem Wasser zu behandeln, um angeblich des Cinchonidinsulfat besser in Lösung zu bringen, allein diesen Vorschlag halte ich deshalb nicht für empfehlenswerth, weil durch Anwendung von heissem Wasser leicht Zersetzungen des Chininsulfats veranlasst werden können.²⁾

Uebrigens muss beigefügt werden, dass die Kerner'sche Probe den Gehalt von Cinchonidinsulfat des Präparates erst dann zu erkennen giebt, wenn derselbe mehr als 1 pCt. beträgt. Liebig's Methode zeigt denselben erst von 10 pCt. ab an, dagegen giebt ihn die Schrage'sche Chininprobe³⁾ in keiner Weise zu erkennen.

Conchinin, isomer mit Chinin, von van Heijningen entdeckt. krystallisirt aus Alkohol mit $2\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ in verwitternden Prismen, aus Aether in Rhomboëdern mit $2 \text{H}_2\text{O}$, aus kochendem Wasser in zarten Blättchen mit $1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. In letzteren beiden Fällen zeigt es keine Verwitterung bei gewöhnlicher Temperatur.

Während sein Isomeres, das Chinin, die Ebene des polarisirten Lichtes nach links ablenkt, bewirkt das Conchinin eine Ablenkung derselben nach rechts.

Von den Salzen $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{SO}_4\text{H}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ und $2\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{SO}_4\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ behauptet nur das letztere einen namhaften Platz im Handel.

Chinicin $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$, bildet sich aus dem Chinin und Conchinin in höherer Temperatur namentlich unter dem gleichzeitigen

¹⁾ Zeitschrift f. analyt. Chem. 1862, S. 150.

²⁾ Vgl. auch Pharm. J. Tr. a. (8) 4, 589.

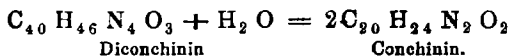
³⁾ Archiv f. Pharm. 205, 504.

Einfluss von gewissen Säuren. So gehen beispielsweise die einfach schwefelsauren Salze von Chinin oder Conchinin im Augenblicke des Schmelzens ohne Gewichtsverlust in Chinicinsulfat über.

Das Chinicin ist amorph, vermag indess mit mehreren Säuren krystallisirbare Salze zu bilden. Es lenkt die Polarisationssebene schwach nach rechts ab.

Das Chinicin findet sich nicht in den Chinarinden vor.

Diconchinin, $C_{40}H_{46}N_4O_3$, der wesentliche Bestandtheil des Chinoidins¹⁾, begleitet das Chinin und Conchinin in wohl allen Chinarinden. Es ist als amorphes Alkaloid dieser Rinden den letzteren Namen nach schon längst bekannt, allein sein Wesen bis zur Stunde verkannt worden. Zwar ist mir die Umwandlung des Diconchinins in Conchinin noch nicht gelungen, allein Vieles deutet darauf hin, dass beide Alkaloide in sehr naher Beziehung zu einander stehen müssen, die sich wohl zum Theil aus der folgenden Gleichung ergibt:

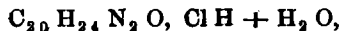


Das Diconchinin ist vollständig amorph und scheint auch nur amorphe Salze bilden zu können. Es fluorescirt in schwefelsaurer Lösung wie Chinin oder Conchinin und giebt ebenso wie diese Alkaloide mit Chlor und überschüssigem Ammoniak grüne Färbung. Es lenkt ferner die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts ab.

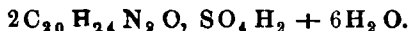
Das Diconchinin ist nicht fähig, beim Erhitzen mit 1 Mol. SO_3 Chinicin zu bilden.

Cinchonidin $C_{20}H_{24}N_2O$, von Henry und Delondre 1833 zuerst beobachtet, dann 1834 wieder aufgegeben, von Winckler 1844 abermals entdeckt, von Kerner α -Chinidin genannt, krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Prismen, bei einer gewissen Verdünnung der Lösung auch in matten, weissen Nadeln oder endlich in Blättchen, in allen Fällen wasserfrei. Vollkommen frei von Chinin oder Conchinin zeigt es in schwefelsaurer Lösung weder Fluorescenz, noch giebt es grüne Färbung mit Chlor und Ammoniak. Es lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes nach links ab.

Von den Salzen dieses Alkaloids führe ich folgende an: Das Chlorhydrat



welches grosse monoklinödrische Doppelpyramiden (sog. Octaëder) bildet, und das Sulfat

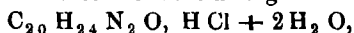


¹⁾ Chinoidin ist ein Collectivname, welcher vorzugsweise das Gemisch der amorphon Chinaalkaloide bezeichnet. Liebig ermittelte die procentische Zusammensetzung von Chinoidin des Handels und erhielt dabei Zahlen, die ganz zufällig zu der Formel $C_{20}H_{24}N_2O_3$ führten. Das Diconchinin enthält über 2 pCt. C mehr als die von Liebig für Chinoidin aufgestellte Formel verlangt.

Letzteres scheidet sich aus der heissen, wässrigen Lösung bei deren Erkalten in mehr oder weniger langen, glänzenden Nadeln ab, welche beim Trocknen an der Luft nicht zusammenschrumpfen. In reinem Chloroform ist das Sulfat nahezu unlöslich; allein es quillt darin gallertartig auf. Wird die Gallertmasse vom Chloroform befreit, so krystallisirt dann das Salz aus heissem Wasser wieder in glänzenden Nadeln.

Cinchonin, isomer mit Cinchonidin, mithin nach der Formel $C_{20}H_{24}N_2O$ zusammengesetzt, krystallisirt aus starkem, heissem Alkohol in glänzenden, wasserfreien Prismen, welche in verdünnter Schwefelsäure gelöst, keine blaue Fluorescenz der Lösung verursachen. Es lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts ab.

Mit Salzsäure bildet es die Verbindung



welche in langen Nadeln krystallisirt, und mit Schwefelsäure das Salz $2C_{20}H_{24}N_2O, SO_4H_2 + 2H_2O$, das aus wässriger Lösung in compacten Prismen anschiesst.

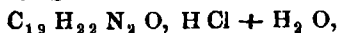
Cinchonicin $C_{20}H_{24}N_2O$. Wenn die einfach schwefelsauren entwässerten Salze vom Cinchonidin oder Cinchonin auf etwa 130° erhitzt werden, eventuell so lange erhitzt, bis dass sie schmelzen, so verwandeln sich dieselben ohne Gewichtsverlust in Cinchonicinsulfat.

Das Cinchonicin lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts ab, ist amorph, bildet aber mit mehreren Säuren hübsch krystallisirende Salze. Es findet sich nicht in den Chinarinden vor.

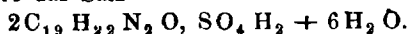
Dicinchonin $C_{40}H_{48}N_4O_2$ ist als Bestandtheil des amorphen Alkaloids oder Chinoidins von solchen Rinden zu erwarten, welche erhebliche Mengen Cinchonidin oder Cinchonin enthalten. Es gelang mir indess noch nicht, dasselbe (aus Chinoidin) ganz frei von Diconchinin zu erhalten, so dass die angeführte Formel durch die Analyse erst bestätigt werden muss.

Homocinchonidin $C_{19}H_{22}N_2O$, krystallisirt aus starkem Alkohol in grossen Prismen, aus verdünntem in Blättchen. Es lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes nach links ab und zwar beträgt bei $2p^1$) Substanz in 97 vpc.²⁾ Alkohol und $t = 15^{\circ}$ ($\alpha_D = -109.34^{\circ}$).

Mit Salzsäure bildet es ein in monoklinoedrischen Doppelpyramiden krystallisirendes Salz



mit Schwefelsäure das Salz



Letzteres krystallisirt in zarten Nadeln, so zwar, dass die Masse bei einer gewissen Concentration gallertartig erscheint. Beim Trocknen

¹⁾ p bedeutet die Menge von sogenannter activer Substanz, welche in 100 Cc. enthalten ist.

²⁾ vpc. Abkürzung für Volum-Procent.

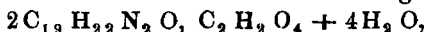
an der Luft schrumpft dann die Masse ausserordentlich zusammen und kann sogar hornartig werden. Wenn das noch nasse gallertartige Salz einer Temperatur von etwa 30° ausgesetzt wird, so zerfließt es in dem eingeschlossenen Wasser. Allein bei einer gewissen Concentration der Lösung lässt es sich auch in dichten Massen erhalten, welche bei vorsichtigem Trocknen in leichten, der Magnesia ähnlichen Stücken sich darstellen lassen. In letzter Form wird das Homocinchonidinsulfat meist in den Handel gebracht.

In Chloroform quillt das Salz, welches lufttrocken in der Regel wasserfrei ist, gallertförmig auf. Wird es dann in kochendem Wasser gelöst, so krystallisirt es beim Erkalten der Lösung wieder in der ihm eigenen Form.

Der Umstand, dass das Sulfat dieses Alkaloids bei einer gewissen Concentration seiner Lösung in gallertförmigen Massen sich abscheidet, ist offenbar die Ursache gewesen, dass Manche es für Ariciu gehalten haben. In der That ist das vor mehr wie dreissig Jahren von Winkler aus der *Cinch. ovata* dargestellte Cinchovatin oder Aricin im Wesentlichen nichts anderes als Homocinchonidin. Andererseits verdanken aber auch die meisten Aricinsulfate des Handels ihr eigenthümliches Verhalten zu Wasser einer gewissen Beimengung von Homocinchonidinsulfat. Es hängt dann lediglich von der Concentration der bezüglichen Lösung ab, ob man Cinchonidinsulfat, Homocinchonidinsulfat oder ein Gemisch von beiden Salzen erhält.

Homocinchonin $C_{19}H_{22}N_2O$, isomer mit Homocinchonidin, würde wohl das Cinchonin von Skraup¹⁾ sein. Wie es den Anschein hat, so findet sich dieses Alkaloid in der Rinde von *C. rosulenta* vor.

Homocinchoninicin $C_{19}H_{22}N_2O$. Das entwässerte einfach schwefelsaure Homocinchonidinsulfat geht beim Schmelzen ohne Gewichtsverlust in Homocinchonicsulfat über. Dieses neue Alkaloid ist amorph; es bildet mit Oxalsäure die Verbindung



welche dem entsprechenden Cinchonicinsalz im hohen Grade ähnlich ist.

Dihomocinchonin $C_{38}H_{44}N_4O_2$, amorph, begleitet das Homocinchonidin und Cinchonidin, Homocinchonin (?) und Cinchonin in der Rinde von *C. rosulenta*. Es lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes stark nach rechts ab. Mit Säuren scheint es nur amorphe Salze bilden zu können.

Man wird annehmen dürfen, dass sich das Dihomocinchonin unter gewissen Umständen ebenfalls im Chinoidin vorfindet.

Chinamin $C_{19}H_{24}N_2O_2$, von mir 1872 in der Rinde von *C. succirubra* von Darjeeling aufgefunden, habe ich inzwischen in allen Rinden derselben Species aus Britisch Indien und Java, welche

¹⁾ Chem. Centralbl. 629 (1877).

von mir untersucht wurden, nachgewiesen. Ausserdem habe ich das Vorkommen dieses Alkaloids in vielen südamerikanischen Chinarinden constatirt, nämlich in der *Quinquina rouge de Mutis* aus Delondre's Sammlung, in der Rinde von *C. nitida*, *C. erythrantha*, *C. erythroderma*, *C. rosulenta*, *C. Calisaya* var. Schuhkrafft und *C. Calisaya*, welche als Pararinde im englischen Handel bekannt ist.

Bei der Darstellung des Chinamins bietet die Gegenwart der amorphen Alkaloide einige Schwierigkeiten dar. De Vrij ¹⁾ behauptet zwar, dass letztere Alkaloide durch Rhodankalium beseitigt werden können, weil dieselben mit Rhodanwasserstoff im Gegensatz zu dem Chinamin schwer lösliche Salze bilden, allein thatsächlich geht ein nicht unbeträchtlicher Theil Chinamin in den harzigen Niederschlag über, der auf Zusatz von Rhodankaliumlösung zur essigsäuren Lösung des Alkaloidgemisches entsteht, während andererseits ein gewisser Theil der amorphen Alkaloide gelöst bleibt. Führt man fort, weitere Mengen von Rhodankaliumlösung zuzufügen, so gelangt man endlich dahin, dass nur noch Spuren von Chinamin, aber noch reichliche Mengen von amorphen Alkaloiden in der Lösung sich befinden.

Wird jedoch in der Weise verfahren, dass man verdünnte Rhodankaliumlösung zur ebenfalls verdünnten essigsäuren Lösung der fraglichen Alkaloide mischt, bis dass letztere Lösung, welche anfänglich mehr oder weniger dunkelgelb gefärbt ist, nur noch blassgelb gefärbt erscheint, wird diese Lösung hierauf, nachdem sie sich vollständig geklärt hat, mit Ammoniak übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt, so liefert jetzt der Aetherrückstand, wenn derselbe in verdünntem heissem Alkohol gelöst wird, beim Erkalten der Lösung entweder sogleich oder nach kurzer Zeit das Chinamin krystallisirt, während die noch vorhandenen amorphen Alkaloide gelöst bleiben.

Ich habe früher ²⁾ für das Chinamin die Formel $C_{20}H_{26}N_2O_2$ aufgestellt, zu welcher auch jetzt ein Theil meiner Analysen führte, allein die nächsten Zersetzungsprodukte, welche das Chinamin liefert, bestimmen mich, die Formel $C_{19}H_{24}N_2O_2$ dafür in Anwendung zu bringen. Letztere Formel findet zudem in der Formel und dem Verhalten des Conchinamins eine weitere Stütze.

Conchinamin $C_{19}H_{24}N_2O_2$, begleitet das Chinamin in den Rinden von *C. succiruba* und *C. rosulenta*, vielleicht in allen oben genannten Rinden. Es krystallisirt in langen, glänzenden Prismen, welche schon bei 123° (Chinamin bei 172°) schmelzen. Ferner zeigt es bei $t = 15^{\circ} C.$, $p = 1.8$ in 97 vpc Alkohol $(\alpha)_D = +200^{\circ}$; es wirkt also fast noch einmal so stark auf das polarisirte Licht wie das Chinamin.

¹⁾ Pharm. J. Trans. (3) 4, 609.

²⁾ Liebig's Annalen 166, 269.

Im Uebrigen verhält es sich ganz so wie Chinamin. Es wird daher erst in concentrirter Lösung durch Platinchlorid gefällt, giebt mit Goldchlorid einen gelben, bald purpurroth werdenden Niederschlag, mit Jodwasserstoff ein in hübschen Prismen krystallisirendes Salz.

Chinamidin $C_{19}H_{24}N_2O_2$, ein amorphes Alkaloid, welches aus dem Chinamin beim längeren Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht. Es wird aus seiner Auflösung in Säuren schwierig durch Ammoniak, leicht durch Natriumhydroxyd gefällt und löst sich leicht in Aether. Mit Salzsäure bildet es ein in Wasser ziemlich schwerlösliches, in Prismen krystallisirendes Salz, das mit Goldchlorid einen gelben amorphen Niederschlag giebt, der sich alsbald purpurroth färbt.

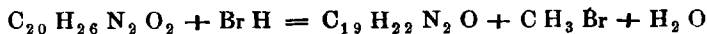
Apochinamin $C_{19}H_{22}N_2O$, isomer mit Homocinchonidin, wird durch Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf Chinamin und Conchinamin erhalten:



Um dieses Alkaloid zu erhalten, genügt es das Chinamin oder Conchinamin während einiger Minuten mit Salzsäure zu kochen. Dagegen scheint es sich aus Chinamidin nicht bilden zu können.

Auch bei Anwendung von Bromwasserstoffsäure anstatt Salzsäure bildet sich anfangs Apochinamin, welches aber beim längeren Kochen in eine andere Substanz übergeführt wird, deren Bromhydrat ein unlösliches, purpurfarbenedes Harz ist, das beim Erkalten erstarrt.

Würde das Chinamin nach der Formel $C_{20}H_{26}N_2O_2$ zusammengesetzt sein, so müssten anfänglich der Gleichung



entsprechend 29.1 pCt. vom angewandten Gewicht des Chinamins an Brommethyl entstehen, während thatsächlich keine Spur von Brommethyl beobachtet werden konnte.

Das Apochinamin ist ein weisses, amorphes Pulver, leichtlöslich in Aether und Alkohol, wie auch in verdünnter Salzsäure. Letztere Lösung giebt mit concentrirter Salzsäure, besser noch mit concentrirter Salpetersäure einen amorphen Niederschlag. Das Chlorhydrat ist amorph. Dessen Lösung giebt mit Platinchlorid einen gelben amorphen Niederschlag $(C_{19}H_{22}N_2O, HCl)_2 + PtCl_4$. Auch mit Goldchlorid entsteht ein gelber, amorpher Niederschlag, allein dieser färbt sich nicht. Die schöne Reaction, welche das Chinamin und Conchinamin mit Goldchlorid geben, ist also bei der bezüglichen Umlagerung und Zersetzung in Apochinamin verloren gegangen.

Chinamicin $C_{19}H_{24}N_2O_2$, bildet sich neben etwas Chinamidin, wenn (1 Mol.) Chinamin (und wahrscheinlich auch Conchin-

amin¹⁾ in verdünnter (1 Mol. Gew. SO_3 enthaltender) Schwefelsäure gelöst, diese Lösung bei gelinder Wärme abgedampft und der erhaltene Rückstand bei etwa 100° ausgetrocknet wird. Man erhält fast genau das verlangte Gewicht $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2 + \text{SO}_3, \text{H}_2\text{O}$. Der Rückstand löst sich leicht in kaltem Wasser. Aus dieser Lösung scheidet Natriumbicarbonat das Chinamicin ab, welches durch wiederholtes Lösen in Essigsäure und Fällen mit Bicarbonat von etwa anhaftendem Chinamidin getrennt werden kann.

Das Chinamicin ist ein weisses, amorphes, bei $95\text{--}102^\circ$ schmelzendes Pulver, lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes schwach nach rechts ab, löst sich leicht in verdünnter Salzsäure und giebt in dieser Lösung mit Platin- oder Goldchloridlösung gelbe Fällung. Bezüglich des Verhaltens zu Goldchlorid ist es dem Apochinamin an die Seite zu stellen.

Allein das Chlorhydrat des Chinamicins ist ebenfalls, wie jenes des Chinamidins, fähig, Krystalle zu bilden. Dessen Lösung giebt auf Zusatz von concentrirter Salzsäure oder Salpetersäure amorphe Fällungen.

Das Alkaloid löst sich leicht in Aether, wodurch es sich von dem Protochinamicin unterscheidet, das sich bildet, wenn der obige Rückstand anstatt bei 100° bei höherer Temperatur, namentlich bei $120\text{--}130^\circ$, ausgetrocknet wird. Dabei färbt sich die Masse dunkelbraun und zeigt einen Verlust, welcher mehrere Procent vom angewandten Gewicht des Chinamins betragen kann. Das Protochinamicinsulfat, welches sich unter diesen Umständen bildet, ist in kaltem Wasser nahezu unlöslich. Das aus demselben durch Natriumbicarbonat abgeschiedene Alkaloid $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ löst sich leicht in Essigsäure, eine braungefärbte Lösung bildend, und wird daraus durch Ammoniak oder Natriumbicarbonat in hellbraunen, amorphen Flocken gefällt, die nach dem Trocknen schwarzbraune Massen bilden. Mit Platinchlorid liefert es ein Salz, das im Aeusseren frisch gefällter Humussäure gleicht.

Das Protochinamicin ist unlöslich in Aether.

Es hat den Anschein, als ob der Bildung des Protochinamicins die Bildung eines Alkaloids vorausgehe, welches dieselbe Zusammensetzung wie Chinamicin habe, jedoch unlöslich in Aether sei.

Das chemische Verhalten des Protochinamicins erinnert uns lebhaft an das bezügliche Verhalten des Paricins.

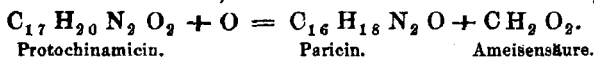
Paricin, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$, begleitet das Chinamin in der Rinde von *C. succirubra* von Darjeeling. Man trennt es von allen den vorgenannten, natürlich vorkommenden Alkaloiden durch Natriumbicarbonat, welches das Paricin aus verdünnter Lösung fällt, die an-

¹⁾ Der Versuch mit Conchinamin konnte wegen Mangel an Material noch nicht ausgeführt werden.

deren Alkaloide nicht, wenigstens nicht für den ersten Augenblick. Die endliche Reinigung bietet jedoch noch besondere Schwierigkeiten dar, die in der ausführlichen Mittheilung über diesen Gegenstand näher erörtert werden sollen.

Das Paricin ist ein blassgelbes, amorphes Pulver, das sich anfänglich leicht in Aether (und zwar mit gelber Farbe) löst, allein im Laufe der Zeit mehr und mehr unlöslich wird, indem es sich verändert, wobei es anscheinend Sauerstoff aufnimmt. Es bildet mit Säuren nur amorphe Salze und wird durch Goldchlorid schmutzig gelb gefärbt, ohne jedoch Metallreduction oder Purpurfärbung zu bewirken.

Das gemeinschaftliche Vorkommen von Paricin und Chinamin in der Natur macht es wahrscheinlich, dass beide Alkaloide verwandt mit einander sind. Möglich, dass sich in der Pflanze erst aus dem Chinamin Protochinamin bildet, das dann weiter in Paricin übergeht:



Paytin, $\text{C}_{21} \text{H}_{20} \text{N}_2 \text{O} + \text{H}_2 \text{O}$, in der weissen Chinarinde von Payta enthalten, krystallisirt in hübschen Prismen. Es giebt mit Goldlösung die gleiche Reaction wie Chinamin, Conchinamin und Chinamidin, wird jedoch im Gegensatz zu diesen durch Platinchlorid sehr leicht gefällt. Mit wenig Natronkalk erbitzt, liefert es, einen in gelben Blättchen krystallisirenden Körper, das Payton. Das Paytin dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nach links.

Paytamin nenne ich heute das amorphe Alkaloid, welches das Paytin in der vorgenannten Rinde begleitet. Dasselbe löst sich leicht in Aether; es giebt mit Goldchlorid Purpurfärbung und wird durch Platinchlorid gefällt, scheint jedoch kein Payton bilden zu können.

Cusconin, $\text{C}_{23} \text{H}_{26} \text{N}_2 \text{O}_4 + 2 \text{H}_2 \text{O}$, ein in Blättchen krystallisirender Bestandtheil einer als Cuscochina bezeichneten Chinarinde, von Leverkusohn entdeckt, zeichnet sich vor allen Chinaalkaloiden dadurch aus, dass es mit Schwefelsäure eine amorphe gallertartige Abscheidung von (neutralem) Sulfat bildet, das sich auf Zusatz von weiteren Mengen Säure nicht löst. Sein Acetat bildet eine zitternde Gallerte, eine Eigenthümlichkeit, welche auch die anderen Salze dieser Base mehr oder weniger ausgeprägt zeigen.

Aricin, $\text{C}_{23} \text{H}_{26} \text{N}_2 \text{O}_4$, isomer mit Cusconin und Begleiter desselben in genannter Rinde, von Pelletier und Coriol entdeckt, krystallisirt in weissen glänzenden, bei 188° schmelzenden Prismen, lenkt wie das Cusconin, die Ebene des polarisirten Lichtes nach links ab und bildet mit Säuren Salze, die sich weniger durch die gallertartige Beschaffenheit, die sie manchmal aufweisen, auszeichnen, als wie durch ihre Schwerlöslichkeit. Namentlich zeichnet sich in letzter Beziehung das Bioxalat und Acetat vor allen ähnlichen Verbindungen aus.

Cusconidin, ein Alkaloid, das die beiden zuletzt genannten Alkaloide in der Cuscorinde begleitet, ist anscheinend unfähig, für sich oder in Verbindung mit Säuren empfehlenswerthe Formen anzunehmen. Aus seiner Auflösung in Säuren, die bislang nie farblos zu erhalten war, scheidet es sich auf Zusatz von Ammoniak in blassgelben, amorphen Flocken ab, welche nach dem Auswaschen mit Wasser eine leicht zusammenhängende Masse darstellen. Allein beim Trocknen an der Luft wird diese Masse immer dichter und schmilzt dann schliesslich zusammen. Die procentische Zusammensetzung dieser Substanz wurde bis jetzt noch nicht ermittelt.

Die Zahl der Chinaalkaloide ist mit der vorgenannten keineswegs als abgeschlossen zu betrachten. Ich will heute nur bemerken, dass ich aus der Rinde von *C. Calisaya* var. *javanica*, welche 1875 in Amsterdam zum Verkauf gelangte, ein Alkaloid aus den sogenannten „amorphen Basen“ abscheiden konnte, welches sich aus Wasser allmählich in rhombischen Blättchen abscheidet, sich sehr leicht in Aether löst, ohne bei dessen Verdampfen wieder zu krystallisiren, mit Oxalsäure ein neutrales, in Blättchen krystallisirendes Salz bildet und sich endlich in verdünnter Schwefelsäure mit intensiv gelber Farbe löst. Dieses Alkaloid hat von mir vorläufig den Namen Javanin erhalten. Ein anderes Alkaloid bemerkte ich in junger Calisayarinde aus Bolivien. Dasselbe ist flüssig, macht auf Papier Fettflecken und besitzt einen penetranten, an Chinolin erinnernden Geruch. Wahrscheinlich ist es flüchtig.

Die Untersuchung beider Alkaloide ist jedoch kaum über den Anfang hinaus gediehen, so dass ich mich auf die wenigen Bemerkungen darüber beschränken muss. Aus dem fast gleichen Grunde muss ich heute die Hydrocinchonine¹⁾ und die von Zorn durch Einwirkung von hochconcentrirter Salzsäure auf Chinin, Conchinin, Cinchonidin und Cinchonin, erhaltenen Alkaloide ganz unberücksichtigt lassen.

553. O. Hesse: Zur Kenntniss der Pereiro-Rinde.

(Eingegangen am 17. December.)

Die in Brasilien als Fiebermittel gerühmte Pereiro-Rinde, auch *Pingnaciba* und *Canudo amargoso* genannt, enthält nach Correa dos Santos ein Alkaloid, dessen Vorkommen Goos²⁾ 1838 bestätigte. Dasselbe ist nach Letzterem amorph; doch beobachtete später Perretti³⁾, dass es fähig sei, sich aus Aether oder Weingeist in Körnern,

¹⁾ Neues Handwörterbuch der Chemie 2, 713.

²⁾ Repertorium f. Pharm. 76, 32.

³⁾ Journ. Chim. méd. 26, 162.