

thane“ (diese Berichte X, 690) habe ich als vorläufige Notiz angegeben, dass ich aus Phenylsenföhl und Glycerin mit Kalilauge einen weissen, blättrig krystallinischen Körper erhalten habe. Bei der Analyse hat sich aber gezeigt, dass dieser Körper Sulfo-carbanilid gewesen ist.

Belgrad, 20. Juni 1878.

Chem. Laborat. d. fürstl. serbischen Hochschule.

### 396. O. Hesse: Zur Kenntniss der Loturrinde.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Unter Loturrinde verstehe ich die Rinde der in Indien einheimischen *Symplocos racemosa*. Da diese Rinde unter verschiedenen Namen bisher beschrieben wurde und zwar an Orten, die nicht Jedermann zugänglich sind, so ist deren Geschichte sehr zu Missverständnissen geeignet.

Pomet und Lemery sprechen zuerst in ihren Werken von einer *écorce d'Autour*. Später erhielt Winckler <sup>1)</sup> diese Rinde unter dem Namen *China nova*, hielt sie aber für *China californica*, welche vordem von Batka <sup>2)</sup> beschrieben worden war. Mettenheimer <sup>3)</sup> machte alsdann auf diesen Irrthum aufmerksam, den auch später Winckler <sup>4)</sup> anerkannte und berichtigte. Bei dieser Gelegenheit machte auch Winckler Mittheilung über die *China nova brasiliensis*, welche bis dahin für verschieden von Batka's *China californica* galt und welche nun Winckler für identisch damit erklärte. Andere Autoren, denen offenbar der Inhalt von Winckler's bezüglichen Mittheilungen nicht ganz klar war, stellten hierauf die Behauptung auf, Winckler's vermeintliche *China californica* sei die Zweigrinde des Baumes, welcher die *China nova brasiliensis* liefere. Nur Martiny wollte dies nicht zugeben und mit Recht, denn Winckler's vermeintliche *China californica* ist so verschieden von Batka's echter Rinde, dass jene Behauptung bezüglich der gleichen Abstammung der fraglichen Rinden unmotivirt erscheint.

Einer weiteren Lesart in Betreff der Abstammung unserer Rinde begegnen wir in Frankreich, denn dort beschreibt Guibonet in seiner *Histoire naturelle des drogues* die *écorce d'Autour* unter dem Namen *China de Paraguanan*. Indess gelang es Guibonet <sup>5)</sup> schliesslich zu zeigen, dass die fragliche Rinde weder die *China de Paraguanan* noch Batka's *China californica* oder Winckler's *China nova brasiliensis*

<sup>1)</sup> Repertorium für Pharmacie, 82, 32 (1843).

<sup>2)</sup> Trommsdorff's Journal f. Pharmacie, 7, 29.

<sup>3)</sup> Repertorium für Pharmacie, 89, 345.

<sup>4)</sup> Daselbst, 91, 220.

<sup>5)</sup> Journ. pharm. chim. 33, 5 (1858).

sei noch *écorce d'Autour* heisse, sondern die Rinde, welche vor sehr langer Zeit Della Sudda *écorce de Lotour* oder *Lotur* genannt habe und von der in Indien wachsenden *Symplocos racemosa* stamme. Linné, der gegen 20 Species der Gattung *Symplocos* beschreibt, welche in Indien und Neugranada einheimisch sein sollen, erwähnt die vorbezeichnete Species nicht; sie muss daher erst später aufgestellt worden sein.

Die Loturrinde wurde von Winckler auch chemisch untersucht, wobei es ihm gelang, aus derselben einen eigenthümlichen Bitterstoff auszuscheiden. Derselbe, Californin genannt, war amorph und wie bestimmt versichert wird, kein Alkaloid. Allein in Wiggers Pharmakognosie, 5. Aufl., S. 301, finden wir diesen Stoff irrthümlich als Alkaloid aufgeführt, wofür der Name Autourin als zweckmässig empfohlen wird. Andererseits wird das Californin in den bekannten chemischen Werken von Gmelin, Handbuch der Chemie, Bd. 7, S. 2174 und von Husemann, Pflanzenstoffe S. 864, zwar richtig beschrieben, dagegen zur Darstellung desselben von Batka's *China californica* ausgegangen, die ihn, wie Winckler lang und breit nachwies, nicht enthält.

Winckler gab einen Theil von seiner Loturrinde an Professor Wiggers ab, welch' Letzterem ich eine Probe dieser Rinde verdanke, deren Untersuchung zur Entdeckung dreier Alkaloide führte, welche ich Loturin beziehungsweise Colloturin und Loturidin nenne.

Behufs der Darstellung dieser Alkaloide wird die zerkleinerte Rinde mit heissem Wasser extrahirt, der Alkohol entfernt und der mit Sodalösung im Ueberschuss behandelte Rückstand mit Aether ausgeschüttelt. Letzterer nimmt die basischen Substanzen auf, welche an verdünnte Essigsäure und von da nach dem Uebersättigen mit Ammoniak oder Soda an alkoholfreien Aether übergeführt werden, der sie beim Verdunsten zum Theil krystallisirt zurücklässt.

Diesen Rückstand löst man in verdünnter Essigsäure und bringt hiezu, nachdem die Lösung in der Wärme durch Ammoniak neutralisirt worden ist, wässrige Rhodankaliumlösung, wodurch Loturin und Colloturin in Form von Rhodanaten niedergeschlagen werden, während das von Loturidin gelöst bleibt. Der krystallinische mit wenig kaltem Wasser ausgewaschene Niederschlag wird mit Soda zersetzt und ebenfalls mit Aether ausgeschüttelt, welcher die beiden Alkaloide aufnimmt und sie beim Verdunsten in Krystallen zurücklässt. Diese werden durch Umkrystallisiren aus verdünntem heissen Alkohol unter Beigabe von etwas Thierkohle vollkommen farblos erhalten. An trockener Luft verwittert sehr rasch der grössere Theil der Krystalle, während einige wenige Krystalle diese Eigenschaft nicht besitzen und im Gegensatz zu den andern ihren Glanz beibehalten. Diese glänzenden,

nichtverwitternden Krystalle, welche leicht durch Auslesen für sich gewonnen werden können, sind das Colloturin.

Wir wollen zunächst bei dem Loturin verweilen, von welchem die in Rede stehende Rinde 0.24 pCt. enthält. Dasselbe krystallisirt aus Aether oder Alkohol in glänzenden, oft sehr langen, glatten Prismen, welche an den Enden meist rechtwinklich abgestumpft sind; an trockner Luft werden diese rasch weiss, undurchsichtig, indem sie verwittern.

Das Loturin löst sich leicht in Aceton, Aether oder starkem Alkohol und krystallisirt daraus beim Verdunsten des Lösungsmittels. Auch Chloroform löst es leicht, fast gar nicht dagegen Wasser, Ammoniakliquor oder Natronlauge. Wird die wässrige Lösung des Nitrats, Chlorhydrats oder Acetats mit Ammoniak oder Natronlauge vermischt, so erfolgt milchige Trübung derselben und bald scheidet sich das Alkaloid, unter Verschwinden dieser Trübung, in farblosen, platten Nadeln aus. Die alkoholische Lösung des Loturins reagirt basisch und besitzt schwach brennenden Geschmack. Eisenchlorid färbt weder die Base noch die Salze derselben. Bringt man zu der mit Salzsäure angesäuerten alkoholischen Lösung des Alkaloids etwas Chlorkalklösung und dann überschüssiges Ammoniak, so entsteht ebenfalls keine Färbung.

Bei 234<sup>o</sup> (uncorr.) schmilzt das Loturin, sublimirt aber zum Theil schon einige Grade unter dieser Temperatur in farblosen Prismen.

Concentrirte Salpetersäure löst die Substanz beim Erwärmen, jedoch ohne sich damit zu färben. Concentrirte Schwefelsäure löst andererseits das Alkaloid in der Kälte zwar farblos, allein diese Lösung zeigt im reflektirten Lichte intensive blauviolette Fluorescenz. Beim Erwärmen bräunt sich die letztere Lösung und damit verschwindet auch die Fluorescenz.

Besonders bemerkenswerth ist, dass die Auflösungen des Loturins in verdünnten Säuren, wie z. B. Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure blauviolette Fluorescenz zeigen, die weit intensiver ist als jene der Auflösungen von Chinin, Conchinin oder Diconchinin in verdünnter Schwefelsäure. Diese Eigenschaft kommt jedoch schon den neutralen Loturinsalzen zu. Ist deren Lösung sehr concentrirt, so ist die Fluorescenz wenig bemerklich, nimmt aber bis zu einem gewissen Grade in dem Maasse an Intensität zu, als die Lösung mit Wasser oder Alkohol verdünnt wird.

Das Loturin neutralisirt Salz- oder Schwefelsäure vollständig. Es bildet mit den Säuren Salze, die meist recht hübsch krystallisiren. Darüber wurde insbesondere Folgendes ermittelt:

Salzsaures Loturin bildet zarte, weisse Prismen, welche sich in Wasser und Alkohol ziemlich leicht lösen.

Salzsaures Loturin-Platinchlorid, blassgelber, pulveriger Niederschlag, in heissem Wasser etwas löslich.

Salzsaures Loturin-Goldchlorid, schön gelber Niederschlag, der bald nach seinem Entstehen pulvrig wird.

Salzsaures Loturin-Quecksilberchlorid krystallisirt in kleinen, weissen, concentrisch gruppirten Nadeln, welche sich leicht in heissem, sehr wenig in kaltem Wasser lösen.

Jodwasserstoffsäures Loturin, kleine, weisse, aus concentrisch gruppirten Nadeln bestehende Krystallaggregate, leicht löslich in heissem Wasser, schwer löslich in Jodkaliumsolution.

Jodwassersäures Loturin-Quecksilberjodid, blassgelbe, sternförmig gruppirte Nadeln. Wird die kalte, wässrige Lösung des Chlorhydrats mit Kaliumquecksilberjodidlösung vermischt, so entsteht schon bei grosser Verdünnung der ersteren ein weisser, flockiger Niederschlag, der sich bald in Krystalle umsetzt.

Sulfocyanwasserstoffsäures Loturin, sternförmig gruppirte, glänzende Nadeln, fast unlöslich in Wasser.

Salpetersäures Loturin bildet äusserst zarte, weisse Nadeln, welche sich leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser lösen und fast unlöslich in salpetersäurehaltigem Wasser sind. Es schmeckt, wie die meisten Loturinsalze, anfangs bitter, dann brennend scharf.

Essigsäures Loturin krystallisirt in zarten, weissen, in Wasser leicht löslichen Nadeln.

Chromsaures Loturin, erhalten durch Wechselersetzung von Loturinnitrat und Kaliumdichromat krystallisirt in schön gelben Nadeln, welche sich sehr schwer in kaltem Wasser lösen.

Pikrinsaures Loturin. Beim Vermischen der wässrigen concentrirten Lösung von Loturinchlorhydrat mit Kaliumpikratsolution bildet sich eine kleisterartige, aus zarten Nadeln bestehende Fällung von Loturinpikrat. Man erhält dieses Salz in sehr schönen, langen gelben Nadeln, wenn die Loturinlösung sehr verdünnt und erwärmt ist.

Gerbsäures Loturin fällt auf Zusatz von wässriger Tanninlösung zur Auflösung von Loturinnitrat in Wasser in weissen, amorphen Flocken nieder, die sich schwer in Essigsäure lösen.

Phosphorwolframsäures Loturin. Das Alkaloid wird durch Phosphorwolframsäure aus der stark verdünnten, wässrigen Lösung seines Nitrats in weissen, amorphen Flocken gefällt, jedoch unvollständig. Die Fällung ist vollständig auf Zusatz von etwas Salpetersäure.

Colloturin ist zu etwa 0.02 pCt. in der Loturrinde enthalten. Es scheidet sich aus Alkohol in langen, glänzenden, an beiden Enden durch Pyramiden begrenzten Prismen, aus Aether in körnigen Krystallen ab. Die Prismen, welche weiter beobachtet wurden, behalten an trockner Luft ihren Glanz bei. Eine minimale Probe dieser Kry-

stalle, welcher längere Zeit einer Temperatur von 234° ausgesetzt war, sublimirte bei dieser Temperatur. Eine Wiederholung dieses Versuches behufs der Schmelzpunktbestimmung konnte leider wegen Mangels an Material nicht ausgeführt werden. Ermittelt wurde nur noch, dass die Auflösung des Alkaloids in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure blauviolette Fluorescenz zeigt und dass Goldsolution in der salzsauren Lösung einen gelben, flockigen Niederschlag giebt.

Loturidin, zu etwa 0.06 pCt. in der fraglichen Rinde enthalten, ist amorph. Es bleibt gelöst, wenn die essigsäure Lösung des Alkaloidgemisches mit Rhodankalium gefällt wird. Die gelbe Lösung wird dann mit Ammoniak übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt, welcher das Alkaloid bei seinem Verdunsten als zähe, gelbbraune, amorphe Masse zurücklässt. Die Auflösungen des Loturidins in verdünnten Säuren zeigen ebenfalls blauviolette Fluorescenz, welche bei starker Verdünnung dieser Lösungen ganz besonders intensiv zum Vorschein kommt.

Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe und fluorescirt dann in Violett; beim Erwärmen bräunt sich diese Lösung. Concentrirte Salpetersäure löst es mit gelber Farbe.

Das Loturidin reagirt in alkoholischer Lösung schwach basisch.

Mit Salpetersäure bildet es eine amorphe, in Wasser leicht lösliche Verbindung. Das salzsaure Loturidin ist ebenfalls amorph; dessen wässrige Lösung wird durch Platin- und Goldlösung, dichromsaures und pikrinsaures Kalium in gelben, amorphen Flocken, durch Quecksilberchlorid und Tannin in weissen, amorphen Flocken gefällt.

Wegen Mangel an Material muss ich mich leider auf das Vorstehende beschränken. Wie es den Anschein hat, so stehen diese drei Alkaloide in denselben Beziehungen zu einander wie das Cusconin, Aricin und Cusconidin; darüber werden weitere Versuche zu entscheiden haben.

Was nun noch das oben genannte Californin betrifft, so erlaube ich mir darüber noch anzuführen, dass dasselbe zufolge seiner Darstellung, welche Winckler ausführlich beschreibt, nothwendigerweise die essigsäuren Salze von Loturin, Colloturin und Loturidin enthalten musste. Es wird daher das Californin aus der Liste der chemisch einfachen Stoffe zu streichen sein.

### 397. O. Hesse: Notizen über einige Chininsurrogate.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Vor einiger Zeit wurde behauptet, dass die *Alstonia constricta* (Müller), welche in Australien in grosser Menge wächst, in ihrer Rinde Chinin enthalte, das, wie ein Correspondent der Weserzeitung