

Ausserdem sprechen auch die von Claus angegebenen äusseren Kennzeichen seiner Verbindung (rosthohes Pulver mit grünlichem Metallreflex) dafür, dass dieselbe zu den Amidoanthrachinonderivaten gehöre, und dass demnach die Wirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Nitroanthrachinonsulfosäure analog derjenigen auf Nitroanthrachinone verläuft.

### 18. O. Hesse: Zur Geschichte der Cuprearinden.

(Eingegangen am 9. Januar.)

Vor längerer Zeit habe ich in diesen Berichten IV, 818, darauf hingewiesen, dass eine falsche Chinarinde, welche damals wiederholt in den Handel kam, wirklich Chinaalkaloide enthalte und an einem andern Orte,<sup>1)</sup> dass durch diese Thatsache der von J. E. Howard noch kurz vorher (1869) bekräftigte sogenannte Erfahrungssatz, nach welchem ein solcher Gehalt nur den echten Chinarinden zukomme, hinfällig werde. Da jene Rinde unser Interesse neuerdings mehrfach in Anspruch nahm, so mag es mir gestattet sein, wenn ich auf dieselbe nochmals zurückkomme.

Bekanntlich nannte ich diese Rinde 1871 in Uebereinstimmung mit Flückiger, dem ich eine Probe davon gegeben hatte, *China cuprea*. Volle sieben Jahre später bemerkte man diese Rinde nicht mehr im Handel; erst im Mai 1879 tauchte dieselbe wieder in London auf. Von nun ab begegnen wir ihr öfter in dem fraglichen Verkehr und schliesslich in solch' colossalen Mengen, dass sie den betreffenden Markt ganz wesentlich beeinflusste.

Der Grund dieser umfangreichen Importation ist darin zu suchen, dass man in den Wäldern der Berge, östlich von Bucaramanga, im columbischen Staate Santander, den Baum, welcher unsere *China cuprea* liefert, in grosser Anzahl entdeckt hatte und nun mit Hülfe von etwa 1700 Arbeitern diese Entdeckung möglichst rasch auszunutzen suchte. Zwar sind heute diese Quellen nahezu versiecht, allein weitere Nachforschungen ergaben, dass fraglicher Baum noch in grosser Menge, in südlicher Richtung von Bucaramanga, insbesondere bei Tolima angetroffen werde, so dass fragliche Importation noch längere Zeit anhalten dürfte.

Trotz der in Hülle und Fülle in den Handel gelangenden *China cuprea* blieb uns gleichwohl der betreffende Baum in botanischer Be-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 166, 218.

ziehung lange unbekannt. Zwar nannten Einige diese Pflanzenspecies *Cinchona cuprea*, allein schon ein Blick mittelst des Mikroskopes auf den Zellenbau dieser Rinde würde ihnen genügt haben, diesen Irrthum klar zu legen. Erst Triana gelang es in *Remijia pedunculata* den Baum zu ermitteln, der die *China cuprea* liefert.

Freilich ist dieser Nachweis nicht über allem Zweifel erhaben, insofern sich derselbe nur auf die Rinde aus den südlicheren Distrikten, auf Proben bei Susumuco, Villavicencio, Papamene und an den Ufern des Guavire u. s. w. gesammelt, erstreckte, nicht auf die von Bucaramanga und die originale Rinde. Ich habe deshalb diese Rinden nachträglich unter dem Mikroskop mit einander verglichen, wobei als Repräsentant der Rinde aus den südlicheren Distrikten eine solche von Tolima diente, und kann beifügen, dass diese Rinden bezüglich des anatomischen Baues befriedigend mit einander übereinstimmen; ich glaube daher, dass ihre sonstigen Unterschiede z. B. in der Farbe und im Gehalt von Alkaloiden nicht gegen die Annahme sprechen, dass die verschiedenen Chinin enthaltenden Cuprearinden von ein und derselben Pflanzenspecies, von *Remijia pedunculata*, abstammen, die beiläufig bemerkt Triana und Karsten zwischen Susumuco und Villavicencio entdeckten.

Bemerkenswerth ist, dass gegenwärtig diese Rinden bezüglich der Farbe von der originalen Rinde, welche ausgesprochen kupferroth gefärbt ist, mehr oder weniger abweichen. Diese Differenz mag jedoch dadurch bedingt sein, dass man in der Folge beim Einsammeln der Rinde auf ihre äussere Erscheinung weniger Rücksicht nahm wie früher. Auch scheinen klimatische Verhältnisse von Einfluss auf die Farbe unserer Cuprearinde zu sein.

Bezüglich des Alkaloidgehaltes dieser Rinde zeigte ich 1871, dass dieselbe Chinin, Conchinin, Cinchonin und amorphe Basen in wechselnden Mengen enthalte, dagegen kein Cinchonidin und Paricin. Das gleiche Resultat ist später bei jeder echten Cuprearinde erzielt worden. Nachträglich habe ich aber beizufügen, dass wenn man das aus dieser Rinde erhaltene Chinin, Conchinin und Cinchonin in saurer Lösung mit Kaliumpermanganat zersetzt, dann kleine Mengen der betreffenden Hydrobasen (Hydrochinin, Hydroconchinin und Hydrocinchonin) erhalten werden. Ferner erhält man sehr kleine Mengen Cincholin, wenn man die oben erwähnte amorphe Partie mit Wasser kocht. Nach Beseitigung des Cincholins bleibt als Rückstand Diconchinin,  $C_{40}H_{46}N_4O_3$ , das aus der fraglichen Remijiarinde ganz besonders leicht rein dargestellt werden kann, weil diese kein Diconchinon, Chinamin und Conchinamin enthält, welche Basen die Darstellung des Diconchinins aus den Cinchonarinden erheblich erschweren.

Die Salze dieses interessanten Alkaloïdes<sup>1)</sup> besitzen indess zur chemischen Untersuchung derselben wenig einladende Eigenschaften, ausgenommen das saure Platinsalz,  $C_{40}H_{46}N_4O_3, 2PtCl_6H_2 + 4H_2O$ , welches ein schön gelbes, dichtes Pulver bildet.

Wie oben angegeben, so wurde von mir bei der Untersuchung von echten Cûprearinden niemals Cinchonidin (und ich kann heute ergänzend beifügen: auch niemals Homocinchonidin) gefunden. Inzwischen (Herbst 1880) beobachtete einer meiner Mitarbeiter, Hr. J. A. Tod, eine eigenthümliche Krystallisation, wenn er das aus einigen Cuprearinden erhaltene Chininsalz der Liebig'schen Chininprobe unterwarf. Ueber ein Jahr später signalisirten gleichzeitig D. Howard und Hodgkin, Paul und Cownley, sowie G. Whiffen das Vorkommen eines neuen Alkaloïds in den fraglichen Rinden, während bald darauf C. H. Wood und E. L. Barret das Vorkommen desselben in Abrede stellten und es für eine Verbindung von Chinin und Conchinin zu gleichen Theilen erklärten.

Später bin ich für die Existenz dieses von Howard und Hodgkin Homochinin genannten Alkaloïdes eingetreten und möchte nur noch beifügen, dass eine Probe von dem neuen Alkaloïd, welche ich Hrn. Dr. Paul verdanke und die von seiner gemeinschaftlich mit Cownley geführten Untersuchung herrührt, keine Spur von Conchinin enthielt und in jeder Weise mit dem von Hrn. Tod im Laufe der Zeit gesammelten Alkaloïd übereinstimmte. Andererseits habe ich mich aber vergeblich bemüht, eine Verbindung von Chinin und Conchinin, beide aus Cuprearinde absolut rein dargestellt, nach der Vorschrift von Wood und Barret darzustellen.

Nach diesen Erörterungen möchte ich anführen, dass unter dem Namen *China cuprea* eine Zeit lang auch die alkaloïdfreie Rinde von *Buena magnifolia* im Handel figurirte. In der That, diese Buenarinde hat grosse Aehnlichkeit mit der fraglichen Remijiarinde, namentlich wenn letztere von alten Bäumen stammt. Diese Verwechslung scheint sogar früher (vor 22 Jahren) in entgegengesetzter Richtung stattgefunden zu haben d. h. es wurde die Remijiarinde für *China nova* (oder Buenarinde) angesprochen.

Eine andere Cuprearinde, welche ebenfalls wie die vorige, aus Santander stammt, bemerkte Arnaud. Diese Rinde ist jedoch härter und specifisch schwerer als die Rinde von *Remijia pedunculata*; ihre Zellen sind zum Theil mit einer rothen harzigen Masse erfüllt, wodurch ihr Bruch hornartig wird. Triana leitet diese Rinde von

<sup>1)</sup> Interessant deshalb, weil der Chinolog Kerner es im Archiv für Pharmacie mit »Geheimmitteln und Schnäpsen« vergleicht. Meines Wissens hatte bisher kein Alkaloïd eine ähnliche Vergleichung zu bestehen.

*Remijia Purdiana* ab, welche Species Purdie in den Wäldern von Antiopia (Columbien) auffand. Arnaud zeigte, dass diese Rinde ausser 0.8—1 pCt. Cinchonin noch eine besondere Base, das Cinchonamin, enthält. Letzteres Alkaloid findet sich nach meinen Beobachtungen in den Rinden von *Remijia pedunculata* nicht vor.

Im Pharm. J. Trans, (3) 12, 517 habe ich auf eine weitere Cuprearinde hingewiesen. Dieselbe traf 1881 wiederholt in bisweilen mehrere Tausend Kilogramm umfassenden Posten in London und Paris ein, doch scheint sie wenig Interesse für sich erweckt zu haben und ist daher wohl gegenwärtig aus dem bezüglichen Verkehr verschwunden. Diese Rinde ist sehr dünn, innen meist blassroth, aussen grau. Unter dem Mikroskop erkennt man, dass die langgestreckten, mit gelblicher Harzmasse erfüllten Bastzellen strahlenartig das Parenchymgewebe durchsetzen.

In der citirten vorläufigen Mittheilung, die sich auf die Alkaloidmenge basirte, welche ich aus etwa 100 kg Rinde erhalten hatte, wurde angegeben, dass diese Rinde ausser Cinchonin und einem neuen Alkaloid grosse Mengen Aricin und Cusconin enthalte.

Was zunächst das angedeutete neue Alkaloid betrifft, so habe ich dasselbe schon in diesen Berichten XV, 855, kurz unter dem Namen Hydrocinchonin erwähnt und bin heute der Ansicht, dass dasselbe mit dem von Caventou und Willm entdeckten Hydrocinchonin identisch ist; nur würden dann einige ältere Angaben über Hydrocinchonin, insbesondere die von Skraup, nicht korrekt sein. Ich werde darauf in meiner ausführlichen Mittheilung über Hydrocinchonin zurückkommen.

Was ferner die für Cusconin angesprochene Base unserer Rinde betrifft, welche den Hauptantheil des bezüglichen Alkaloidgehaltes ausmacht, so zeigt dieselbe zwar das gleiche Verhalten gegen Säuren, Basen u. s. w. wie das Cusconin, auch giebt sie in salzsaurer Lösung mit Platinchlorid ein Platinsalz, das die gleichen Eigenschaften und die gleiche Zusammensetzung also  $(C_{23}H_{26}N_2O_4)_2, PtCl_6H_2 + 5H_2O$  hat wie das Cusconinplatinsalz und besitzt die pure Base, wenn entwässert, die gleiche Zusammensetzung und Formel wie das Cusconin, dagegen unterscheidet sich dieses Alkaloid, das ich Concusconin nennen will, in folgenden Punkten vom wirklichen Cusconin:

- 1) es schmilzt wasserfrei bei  $144^{\circ} C.$  (Cusconin bei  $110^{\circ}$ );
- 2) krystallisirt aus Alkohol mit 1 Molekül Krystallwasser (Cusconin mit  $2H_2O$ );
- 3) löst sich schwerer in kaltem Alkohol als das Cusconin;
- 4) lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts ab (Cusconin nach links; bei  $p = 2, t = 15, 97$  procentigen Alkohol ist für Concusconin  $(\alpha)_D = + 36.8^{\circ}$ , für Cusconin  $(\alpha)_D = - 54.3^{\circ}$ ).

Das Concusconin steht somit in denselben Beziehungen zu dem Cusconin, wie das Conchinin zu dem Chinin.

Bezüglich der anderen für Aricin gehaltenen Base, die aus der in Rede stehenden Rinde in derselben Art und Weise dargestellt worden war wie das Aricin aus der Cuscorinde und welche im allgemeinen die gleichen Eigenschaften besitzt wie das Aricin, hat die eingehendere Untersuchung derselben ebenfalls eine Berichtigung ergeben. Zwar hat sich meine frühere Schmelzpunktbestimmung, welche  $184^{\circ}$  C. (Aricin  $188^{\circ}$ ) ergab, als richtig erwiesen, dagegen ergab sich, dass diese Base nach rechts (Aricin ist linksdrehend) dreht, so zwar, dass bei  $p = 2$ ,  $t = 15$  in 97procentigem Alkohol  $(\alpha)_D = + 121,1^{\circ}$  beträgt. Aber auch ihre Zusammensetzung ist eine andere, nämlich  $C_{19}H_{24}N_2O$ . Diese Base bläut in alkoholischer Lösung rothes Lackmuspapier und neutralisirt die Säuren vollständig. In saurer schwefelsaurer Lösung giebt dieselbe weder Fluorescenz, noch mit Chlor und überschüssigem Ammoniak grüne Färbung. Mit Platinchlorid giebt die salzsaure Lösung einen gelben flockigen Niederschlag  $(C_{19}H_{24}N_2O)_2$ ,  $PtCl_6H_2$ , mit Goldchlorid einen rothbraunen Niederschlag. Das neutrale Sulfat krystallisirt aus Alkohol in derben, farblosen, nach  $(C_{19}H_{24}N_2O)_2$ ,  $SO_4H_2$  zusammengesetzten Prismen, welche sich schwer in Alkohol, leicht in Wasser lösen. Wird letztere Lösung langsam verdunstet, so scheidet sich etwas Alkaloid ab und bleibt im weiteren ein amorpher Rückstand. Bei  $p = 2$ ,  $t = 15$  und Wasser ist  $(\alpha)_D = + 36,8^{\circ}$ , und wenn als Lösungsmittel Wasser  $+ 2$  Moleküle  $SO_4H_2$  dient  $(\alpha)_D = + 35,7^{\circ}$ .

Das fragliche Alkaloid wird in saurer Lösung durch Kaliumpermanganat oxydirt; es unterscheidet sich daher in dieser Beziehung von seinen Isomeren, dem Hydrocinchonin und Hydrocinchonidin. Dagegen stimmt es befriedigend mit Arnaud's Cinchonamin überein. Die kleinen Differenzen, welche die beiderseitigen Beobachtungen ergeben haben, darf ich wohl darauf zurückführen, dass ich mit Material von vollendeter Reinheit arbeitete.

Ausser diesen Alkaloiden enthält die fragliche Cuprearinde noch ein weiteres Alkaloid, das dem Cusconidin entspricht und ich daher Concusconidin nenne. Dasselbe ist nach  $C_{23}H_{26}N_2O_4$  zusammengesetzt, ist ein amorphes, gelblich weisses, bei  $124^{\circ}$  schmelzendes Pulver, und giebt mit Schwefelsäure ein Salz, das sich aus kochendem Wasser gallertartig abscheidet. Indess verwandelt sich diese Masse bald in zarte Nadeln. Auch die übrigen Salze, so weit dieselben bis jetzt untersucht werden konnten, krystallisiren. Das Platinsalz  $(C_{23}H_{26}N_2O_4)_2$ ,  $PtCl_6H_2 + 5H_2O$  ist jedoch ein amorpher, flockiger Niederschlag. Das Concusconidin polarisirt sehr schwach nach rechts.

Mit dem Concusconidin scheint indess die Zahl der Alkaloïde unserer Cuprearinde noch nicht abgeschlossen zu sein. Da mir die Firma Friedr. Jobst in Stuttgart über 100 kg von fraglicher Rinde gütigst zur Untersuchung überlassen hat, so hoffe ich diese Frage erledigen zu können. Auch gedenke ich mich mit der Untersuchung des Concusconins, Concusconidins und Cinchonamins weiter zu befassen.

#### 19. H. Weiske: Ueber das Vorkommen von grossen Magnesiumammoniumphosphatkrystallen im Menschenharn.

(Eingegangen am 10. Januar.)

In Bd. XV dieser Berichte S. 37 theilt Hr. Schwanert mit, dass er in einem Harn, der circa 100 Jahre lang in einer verstöpselten Flasche aufbewahrt worden war, drei grössere, durchscheinende, monokline Krystalle aufgefunden habe, welche sich bei der chemischen Untersuchung als Magnesiumammoniumphosphat erwiesen. Der grösste dieser Krystalle war 8 mm lang.

Eine Abscheidung derartig grosser, gut ausgebildeter Krystalle von Magnesiumammoniumphosphat hatte ich vor einiger Zeit Gelegenheit, gleichfalls zu beobachten; jedoch war in diesem Falle die Bildung der Krystalle schon nach verhältnissmässig kurzer Zeit erfolgt. Der betreffende Harn war stark sauer, von dunkelgelber Farbe und setzte einige Zeit nach dem Entleeren aus der Blase reichlich ein Sediment von eiterähnlichem Aussehen ab, welches sich bei näherer Untersuchung als Ammoniumurat erwies. Nach zweimonatlichem Stehen dieses Harns in einem mit Papier bedeckten Becherglas hatte sich an der Oberfläche desselben in bekannter Weise eine dicke Pilzhaut mit vielen Krystallen durchsetzt gebildet. Mehrere dieser Krystalle ragten aus der Pilzhaut weit hervor und besaßen eine Länge bis zu 7 mm. Der trübe, dunkelgefärbte Harn roch deutlich nach Ammoniak und reagirte stark alkalisch. Am Boden und an den Wandungen des Becherglases fanden sich neben zahlreichen kleineren Krystallen vier grössere vor, deren einer 9 mm lang war. Einige dieser wasserhellen Krystalle wurden zur Untersuchung verwendet, wobei sich ergab, dass sie sich in Wasser nicht lösten und beim Kochen weisslich, und an der Oberfläche perlmutterglänzend wurden. In Essigsäure und Mineralsäuren lösten sie sich; die Lösungen entwickelten, mit Natronlauge erwärmt, reichlich Ammoniak; gaben mit Ammoniummolybdat versetzt, einen starken Niederschlag von Ammoniumphosphormolybdat, resp. mit Ammoniak übersättigt, einen weissen