

**504. C. Etti: Ueber das Vorkommen des Kinoïns im malabarischen Kino.**

(Eingegangen am 30. Septbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nachdem ich bis jetzt aus malabarischem Kino, das aus verschiedenen Quellen bezogen wurde, jedesmal dasselbe krystallisirte Kinoïn<sup>1)</sup> nebst dessen Gerbstoff mit seinen charakteristischen Eigenschaften darstellen konnte, so war es für mich befremdend, aus einer Untersuchung über Kinogerbsäure des Hrn. A. Bergholz<sup>2)</sup>, die unter specieller Anleitung des Hrn. Professor der Pharmacie Dr. Dragendorff in Dorpat in dessen Laboratorium ausgeführt wurde, zu entnehmen, dass kein Kinoïn in dem hierbei verwendeten malabarischen Kino gefunden wurde, analog dem Ergebnisse, über welches im vorigen Hr. Kremler in der Wiener »pharmaceutische Post« 16, 117 berichtete.

Um die Ursachen dieses Widerspruchs aufzudecken, seien mir hier folgende Mittheilungen gestattet.

Hrn. Kremler genügte die alleinige Anwendung der bekannten Eisenchlorid-Reaktion, um sich von der Nichtexistenz des Kinoïns und von dem Vorhandensein der Protokatechusäure in der genannten Kinosorte zu überzeugen. Da derselbe in dem abgedampften Aetherauszuge aus einem mit Natriumcarbonat versetzten wässrigen Kinoauszuge mit Eisenchlorid Brenzkatechin nicht auffinden konnte, so schloss er, kein Brenzkatechin, daher auch kein Kinoïn, in der irrigen Voraussetzung, als ob Kinoïn, in welchem Brenzkatechin mit Methyl zugleich an Gallussäure chemisch gebunden ist, in gedachter alkalischer Lösung dasselbe Verhalten zeigen müsste, wie das ungebundene, freie Brenzkatechin. Da er ferner aus dem angesäuerten Kinoauszuge eine Aetherausschüttelung bekam, deren Krystalle einschliessender Rückstand nach dem Verdunsten durch Eisenchlorid grün gefärbt wurde, so war für ihn die Gegenwart von Protokatechusäure erwiesen, in der irrigen Voraussetzung, als gäbe es ausser Brenzkatechin und der zuletzt genannten Säure keine anderen Substanzen, die mit Eisenchlorid eine grüne Farbe zustande zu bringen vermögen. Nun gehört zu den letzteren gerade das amorphe Kinoroth im Kino, welches ebenfalls aus saurer Lösung von Aether aufgenommen wird und gegen Eisenchlorid u. s. w. ganz ähnlich wie Protokatechusäure reagirt. Die durch diese Reaktion erzeugte grüne Farbe verdeckt aber die rothe Farbe, die Kinoïn mit Eisenchlorid hervorruft, ganz und gar, so dass zugleich

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 1879.

<sup>2)</sup> Alexander Bergholz: »Ein Beitrag zur Kenntniss der Kinogerbsäure«. Inaugural-Dissertation. Dorpat 1884.

anwesendes Kinoïn auf diesem Wege nicht beachtet werden kann. Diese Thatsachen machen es unmöglich, mit dem von Hrn. Kremler angewendeten Verfahren Kinoïn und Protocatechusäure im Kino aufzufinden und zu erkennen.

In den Versuchen des Hrn. Bergholz, auf den nach seinem Berichte die von Hrn. Kremler gezogenen Schlüsse nicht ohne Einfluss waren, bemerkt man bezüglich der Untersuchungsmethode insofern einen Fortschritt, als bei denselben auch die Wage eine Rolle spielt, wodurch quantitativ analytische Resultate erzielt wurden, die zu einer regelrechten Besprechung einladen und eine Verständigung möglich machen. Wie nachstehende Auseinandersetzung thatsächlich darlegt, hatte Hr. Bergholz, ohne es zu ahnen, Kinoïn wirklich in Händen. Derselbe bereitete sich auf dem Dampfbade, gleich mir, einen wässrigen Auszug aus Kino und fällte den grössten Theil des Kinoroths, anstatt, wie ich, mit Salzsäure, durch Hinzugabe von Kochsalz. Während ich das Filtrat zur Gewinnung des Kinoïns mit Aether ausschüttelte, wählte er hierzu Essigäther. Nach dem Verdunsten des letzteren erhielt er eine »hellrothe Masse«, welche er als Gerbsäure des Kino betrachtet und die er, ohne sie durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser zur Entfernung des ihr in geringer Menge anhängenden Kinoroths zu reinigen, zur Analyse benutzte.

In einer Portion seiner Gerbsäure, die er für die reinste hält, fand er eine procentische Zusammensetzung, welche ich hier mit der für Kinoïn von mir berechneten, sowie mit der von Hrn. Bergholz aufgestellten Formel zur Vergleichung anführe:

	Gefunden	Berechnet	
	von Hrn. Bergholz	von Hrn. Bergholz für $C_{21}H_{21}O_3$	von mir für $C_{14}H_{12}O_6$
C	60.89	60.43	60.87 pCt.
H	5.06	5.03	4.35 »

Bei näherer Betrachtung der beiden Formeln findet man, bis auf einen kleinen Unterschied im Wasserstoffgehalt, vollständige Uebereinstimmung und nur die Molekulargrößen sind verschieden.

Einen weiteren Beweis, dass Hr. Bergholz dieselben Körper aus dem Kino, wie ich, analysirte, liefert seine Analyse derjenigen rothen Substanz, die er beim Erhitzen seiner Gerbsäure mit 2 pCt. Schwefelsäure im Rohre erhielt, der er die Formel  $C_{21}H_{19}O_8$  zuschreibt und die er unpassend »Spaltungsprodukt« nennt, da dieselbe nach meinen Versuchen auch beim Trocknen des Kinoïns bei  $140^{\circ}$  bis  $150^{\circ}$  resultirt, wobei letzteres Wasser verliert, amorph wird und jetzt ein rothes Pulver, durch Leim fällbar und Eisenchlorid grün färbend, darstellt. Dass diese zwei auf verschiedenem Wege bereiteten Substanzen identisch sind, dafür sprechen die von Hrn. Bergholz

und mir ausgeführten Analysen. Ich nannte, ihre Entstehungsweise und Zusammensetzung berücksichtigend, die Substanz erstes Anhydrid des Kinoïns mit der Formel  $C_{23}H_{22}O_{11} = 2C_{14}H_{12}O_6 - H_2O$ .

	Gefunden		Berechnet		
	von Hrn. Bergholz I.	II.	von mir	von Hrn. Bergholz für $C_{21}H_{19}O_8$	von mir für $C_{23}H_{22}O_{11}$
C	63.373	63.045	62.85	63.16	62.92 pCt.
H	4.131	3.945	4.35	4.76	4.15 »

Man wird finden, dass die gefundenen Zahlen, welche den Wasserstoff betreffen, mit letzterer Formel in besserem Einverständnis sind, als mit ersterer.

Es geht aus diesen Notizen unzweifelhaft hervor, dass von Hrn. Bergholz und mir aus dem malabarischen Kino auf ähnliche Weise ein und derselbe Körper von ganz gleicher Zusammensetzung dargestellt wurde. Trotzdem stimmen wir bezüglich der Eigenschaften und der Molekulargrösse dieses Körpers nicht mit einander überein. Ueber die Ursache dieser Verschiedenheit geben folgende vier Punkte, welche sich auf die Untersuchungsmethode des Hrn. Bergholz beziehen, wie ich glaube, befriedigenden Aufschluss.

1. Nachdem Hr. Bergholz unterliess, jene »hellrothe Masse« aus der Essigätherlösung auf ihre Krystallisationsfähigkeit zu prüfen und sie dann durch Umkrystallisiren zu reinigen, so lag ihm ein mit wenig Kinoroth verunreinigtes Kinoïn vor, das aus diesem Grunde Leim fällte und durch Eisenchlorid grün gefärbt wurde, während reines, weisses, krystallisirtes Kinoïn Leim nicht fällt, durch Eisenchlorid roth gefärbt wird und bei ungefähr 140—145° zu einer dunkelrothen, amorphen Masse zusammenschmilzt.

2. Derselbe unterliess ferner, die eigentlichen Spaltungsprodukte, welche er nach dem Erhitzen seiner Kinogerbsäure mit 2 pCt. Schwefelsäure im Rohre nach dem Ausschütteln mit Aether und dessen Verdunsten als krystallinische Masse in sehr geringer Menge erhielt, in grösserer Menge darzustellen, sie zu trennen, zu reinigen und ihre wahre Natur durch quantitative Analyse, Schmelzpunktsbestimmungen u. s. w. festzustellen. So war es ihm nur möglich, die vorhandene geringe Menge mit Eisenchlorid zu prüfen. Die dadurch entstandene grüne Farbe, glaubte er, werde durch Protokatechusäure verursacht, während in Wahrheit nach meiner Untersuchung Methyl, Gallussäure und Brenzkatechin die Spaltungsprodukte des Kinoïns sind. Eine sichere, zuverlässige Kenntniss der näheren Bestandtheile, welche die Gerbsäuren zusammensetzen, gewährt allein einen richtigen, vorurtheilsfreien Einblick in die Beschaffenheit und Constitution dieser verbind-

dungsfeindlichen Körperklasse. Ohne diesen ist nur ein planloses Untersuchen derselben nach der Schablone möglich, das zu keiner Aufklärung führt.

3. Hr. Bergholz bestimmte die Molekulargrösse seiner Gerbsäure, wie üblich, durch Darstellen und Analysiren ihrer Blei- und Kupferverbindungen. Da aber alle Metallbasen ohne Ausnahme auf das Kinoïn in hohem Grade verändernd einwirken, was sich schon durch die auffallende, auch von Hrn. Bergholz bemerkte bedeutende Farbenveränderung kundgiebt und da infolge dessen das Kinoïn aus seinen Salzen nicht mehr im unveränderten Zustande gewonnen werden kann, so ist es begreiflich, dass diese Bestimmungsmethode eine verfehlte und untaugliche sein muss. Aus diesem Grunde zeigen auch die Analysen des Hrn. Bergholz in dem Bleigehalte eine Differenz von 51—59.7 pCt. an Bleioxyd.

4. Während ich das Kinoroth im Kino, das sich nach meinen Versuchen mit dem ersten Anhydrid, dem wirklichen Gerbstoffe des Kinoïns als identisch erwies, so oft zur Reinigung in Alkohol löste und mit Wasser fällte, als noch ein Aschengehalt vorhanden war, reinigte Hr. Bergholz dasselbe durch Auflösen in Ammoniakwasser und Fällen mit Salzsäure. Da nun, wie bekannt, Gallussäure und Brenzkatechin, das die näheren Bestandtheile des Kinoroths sind, von Ammoniak bei Luftzutritt bedeutend verändert werden, so wird es Niemand wundern, wenn derselbe zu klagen in der Lage ist, »dass die Methode der Darstellung nicht tadelfrei ist« und nach der Verbrennung Zahlen (C 61.6, H 4.2 pCt.) vorfindet, die begreiflicherweise ausser allem Zusammenhang stehen müssen. Trotz dieses Eingeständnisses und des auffälligen, ihm nicht erklärbaren Resultates durch die Analyse kann Hr. Bergholz doch nicht umhin, eine Formel aufzustellen und auf Grund dieser zu folgern, das »präformirte Kinoroth« und das erste Anhydrid, der wirkliche Gerbstoff des Kinoïns, seien zweierlei.

Wien, im September 1884.