

Zur Geschichte des Chinins und Cinchonins;

von

Henry (Sohn) und Plisson *).

Die Art, wie die Alkaloide der China in der Rinde verbunden seyn, war bisher noch nicht genau erforscht. Pelletier und Caventou glauben, daß sie mit Chinasäure zu wahren Salzen darin vorhanden seyn, andere schrieben auch der färbenden Materie Antheil an dieser Verbindung zu und wieder andere läugneten die Alkalität dieser näheren Bestandtheile und leiteten dieselbe von den zur Darstellung angewandten Stoffen ab. Um zur Lösung der obwaltenden Zweifel beizutragen, wurden nachstehende Untersuchungen vorgenommen. Der erste Theil unserer Arbeit bestand darin, die Verbindungen der Chinasäure mit mehreren Basen, besonders mit den China-Alkaloiden zu studiren.

Verfahren, um sehr schnell das Chinasulfat ohne Anwendung von Alkohol und die Chinasäure zu erhalten.

1 Kilogram. gröblich gepulverte Königschina wird mit schwefelsaurem Wasser wie gewöhnlich ausgekocht. Die Deste werden mit frisch gefälltem und noch feuchten Bleypoxydhydrat angerührt, so daß der Neutralisationspunkt eben erreicht wird und die Flüssigkeit schwach gelblich gefärbt erscheint. Der Bodensatz wird abgefondert. Er besteht aus den mit dem Bleypoxyde verbundenen färbenden Materien, aus schwefelsaurem Blei und etwas freiem Chinin, ein basisches Bleiäminat findet sich nicht darin. Die Flüssigkeit enthält Bleiäminat, Kalk-, Chinin- und Cinchonin-Kinat und etwas färbende Materie. Das Blei wird durch Schwefelsäure daraus abgeschieden, das Chinin durch Kalkmilch prä-

*) Annales de Chim. de Phys. XXXV. 165.

ciptirt und mit Schwefelsäure gesättigt zum Krystallisiren gebracht. Die Flüssigkeit enthält nun fast reines Kalk, Kinat. Sie wird zur Syrupsdicke abgeraucht, dem Krystallisiren überlassen, und das angeschossene Salz durch Umkrystallisiren oder durch Behandeln mit starkem Alkohol, Auflösen in wässrigtem Alkohol oder Wasser und Krystallisiren gereinigt. Das reine Salz wird in Wasser aufgelöst und durch Oxalsäure der Kalk präcipitirt.

Zu bemerken ist, daß wenn die Entfärbung der Dekotte durch Kalkmilch nicht gehörig erreicht worden ist, das durch die Kalkmilch präcipirte Chinin röthlich ausfällt und schwer krystallisirt.

Wenn man zuviel Bleyoxydhydrat hinzusetzt, so wird die Flüssigkeit zwar sehr hell, aber fast alles Chinin schlägt sich nieder und es bildet sich auch ein basisches Bleykinat. Es würde dasselbe statt finden, was bei der gewöhnlichen Darstellung des Chinins mit Kalküberschuß eintritt, Zersetzung des natürlichen Chininkinates, würde man nur die zur Sättigung der freien Säure nöthige Menge Kalk anwenden, welches aber wegen der färbenden Materie schwieriger zu isoliren seyn möchte. In unseren angezeigten Versuchen erhält man ohngefähr $\frac{2}{3}$ des Chinins sogleich und ohne Alkohol zu gebrauchen, der Rest findet sich bei dem Niederschlage und läßt sich durch Weingeist abscheiden. Diese Methode ist indessen im Großen nicht praktisch; aber wegen ihrer schnellen Ausführung verdienet sie Aufmerksamkeit und ist geeignet, den Alkaloidgehalt einer China schnell zu bestimmen.

Bleypsalze wirken nicht so gut als das Hydrat, weil ihre Säure einen Theil der färbenden Materie in Auflösung zu halten scheint, welche sich nachher mit dem Chinin bei dessen Niederschlagung abscheidet.

Eigenschaften der Chininsäure.

Ihre verdünnte Auflösung ist farblos; bei der Concentration an freier Luft oder in der Leere färbt sie sich immer braun. Sie schmeckt sehr sauer, riecht nach geranntem Zucker. Sie krystallisirt in weichen gallertartigen warzigen Massen.

Mit Magnesia, Natron, Bleyoxyd, Chinin und Cinchonin giebt sie schwer zu krystallisirende Salze, diese sind in starkem Alkohol fast unlöslich. Die Alaunerde scheint sich kaum damit zu verbinden. Der Chinasäure Kalt krystallisirt, löst sich in Alkohol von 20 bis 22° und wird vom Bleyoxyde nur zersetzt, wenn dasselbe in großem Ueberschuß angewendet wird.

Künstliches chinasäures Chinin.

Wenn frischgefälltes Chinin bei mäßiger Wärme in Chinasäure aufgelöst wird, so erhält man eine helle, kaum säuerliche bittere Flüssigkeit, welche im Wasserbade abgeraucht einen firnißartigen Ueberzug giebt; gießt man auf diesem einige Tropfen Wasser, so verwandelt er sich nach einigen Stunden in eine warzenförmig krystallisirte Masse.

Künstliches chinasäures Cinchonin.

Auf dieselbe Weise dargestellt wie das vorige Salz; verhält sich rücksichtlich seiner Krystallisation eben so, doch sind die Krystalle deutlicher. Sie sind leichtlöslich in Wasser, im Alkohol schwerlöslich wie das vorige Salz, schmecken sehr bitter.

Darstellung des natürlichen chinasäuren Chinins und Cinchonins.

Wäßriges Chinadekott wird bis zur Syrupconsistenz verdunstet, man vermischt den Rückstand mit seinem dreifachen Gewicht kalten Wasser, wodurch ein Theil sich abscheidet, und man eine saure bittere rosenrothe Flüssigkeit er-

hält, welche bis zur Hälfte eingeengt und mit einigen Stücken kohlensauren Kalk fast gesättigt wird; man setzt dann etwas Bleghydrat hinzu und filtrirt die nun hellgelbe Flüssigkeit, scheidet den Blegehalt durch Schwefelwasserstoff ab, verdampft sie zur Syrupsdicke, und behandelt den Rückstand mit Alkohol von 36°, es scheidet sich dadurch der chinasaurer Kalk, Gummi und etwas der chinsaurer Alkaloide ab. Die geistige Auflösung giebt durch Verdunsten einen Rückstand, welcher durch wiederholte Behandlungen mit Alkohol und Wasser und Stehen an der Luft die chinsaurer Alkaloide giebt, wie oben. Raucht man das Produkt über offenem Feuer ab, so erhält man ein klebriges Extract, welches vor dem Zerfallen schmilzt, nach Caramel riecht und endlich ohne merklichen Rückstand verbrennt.

Wegen der anhängenden gelben färbenden Materie und einer eigenthümlichen klebrigen Substanz, deren Natur uns noch unbekannt ist, krystallisiren diese Salze sehr schwierig.

Das natürliche chinsaurer Chinin ist sehr bitter, leichtlöslich in Wasser, schwerlöslich in Alkohol von 36°. Abgeraucht bildet es einen klebrigen Ueberzug, welcher sich an der Luft nach Befeuchtung mit einigen Tropfen Wasser zu krystallinischen Körnern verwandelt. Das natürliche chinsaurer Cinchonin verhält sich ähnlich.

Durch Alkalien werden diese Salze zerlegt, mit Kalkmilch geben sie Chinin, Cinchonin und chinsaurer Kalk. Wurde ihre Auflösung in Alkohol mit einer geistigen Auflösung von essig- oder salzsaurem Kalk vermischt, so entstand ein Niederschlag von chinsaurem Kalk, die Auflösung erhielt essig- oder salzsaures Alkaloid, welches aber wegen der klebrigen Materie nicht krystallisirte. Wurde das chinsaurer Chinin in Wasser aufgelöst und mit neutralem oxalsaurem Kali vermischt und erwärmt, so krystallisirte daraus sehr reines oxalsaures Chinin, und die Auflösung, welche nun

Chinasaures Kali enthielt, gab mit essigsaurem Kalk versetzt und dann mit Alkohol von 36° vermischt einen Niederschlag, welcher eine bedeutende Menge krystallisirten Chinasauren Kalk lieferte. Diese Versuche zeigen somit deutlich, daß die hier dargestellten Salze wirklich die Alkaloidsalze waren in dem Zustande, wie sie in der Rinde existiren; also als chroomsaure Alkaloide,

Pharmaceutische Bemerkungen;

vom

Apotheker Büchner in Mainz.

Ich glaube nicht unrichtig bemerkt zu haben, daß eine mehr als zehnfache Verdünnung der salpetersauren Bismuthauflösung der Ergiebigkeit, Zartheit und Weiße des Bismuthi nitrici praecipitati im Wege steht. Bekanntlich werden 20 bis 30 Theile zur Verdünnung vorgeschrieben.

2.

Die Calcaria sulphurato-stibiata wird nach der zweiten Ausgabe der Preuß. Pharmacopoe auf nassem Wege bereitet. Sie verdirbt öfters sehr bald, trotz der besten Verwahrung. Dies ist der Fall aber nur, wenn sie noch, wenn auch nur wenig, feucht ist. Ist sie vollkommen staubtrocken, dann hält sie sich sehr lange unverändert. Die neue Preuß. Pharmacopoe schreibt zweckmäßiger die Bereitung auf trockenem Wege vor.

3.

32 Unzen lufttrockner Schwämme lieferten mit 15 Unzen Carbo spongiarum, wenn dieselben einer langsamen Verkohlung bei einem nur eben hinreichenden Wärmegrad