



Chemische Untersuchung
einer
falschen Chinarinde aus Brasilien.

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doctors der Medicin

verfasst und mit Bewilligung

Einer Hochverordneten medicinischen Facultät der Kaiserlichen Universität zu Dorpat
zur öffentlichen Vertheidigung bestimmt

von

Robert von Rimscha.

Ordentliche Opponenten:

Dr. med. V. Schmidt. — Prof. Dr. B. Körber. — Prof. Dr. G. Dragendorff.



Dorpat.

Druck von C. Mattiesen.

1891.

Allen meinen hochverehrten academischen Lehrern danke ich für die mir von ihnen zu Theil gewordene Anleitung bei meinen Studien.

Insbesondere fühle ich mich zu Dank verpflichtet Herrn Prof. Dr. G. Dragendorff, auf dessen Anregung und unter dessen lebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand.

Den Herren Assistenten des pharmaceutischen Instituts danke ich für lebenswürdiges Entgegenkommen, hauptsächlich aber Herrn Mag. Kresling für manchen practischen Wink.



Einleitung.

Auf meine Bitte um ein Thema für meine Inaugural-Dissertation schlug mir Herr Prof. Dragendorff die chemische Untersuchung einer unter dem Namen „brasilianische Chinarinde“ verkauften falschen Fieber-
rinde vor. Herr Prof. Dragendorff hatte diese Rinde als Geschenk von der pharmaceutischen Handelsgesellschaft in St. Petersburg erhalten und stellte sie mir gütigst zur Verfügung.

Die histiologische Untersuchung dieser und anderer falschen Chinarinden wird augenblicklich von Herrn Greve ausgeführt und wird die betreffende Arbeit demnächst im Druck erscheinen. Herr Greve war nun so liebenswürdig, mir die wichtigsten Unterschiede der brasilianischen von den übrigen falschen Chinarinden zu demonstrieren.

Die *China brasiliensis* stammt — ich verweise auf die Arbeit des Herrn Greve — vielleicht von *Buena hexandra* Pohl (*Cascarilla hexandra* Wedd., *Ladenbergia hexandra* Klztsch). Sie kommt in den Handel in Form von harten, schweren Röhren oder Halbröhren von braunrother Farbe und von einer Dicke bis 12 Mm. Im microscopischen Bau ähnelt sie sehr der Rinde von *Buena magnifolia* Wedd. seu *China nova surinamensis* und der *China rubra spuria* Dittrich.

Doch unterscheidet sie sich von ihnen durch grosse, runde, in mehrfachen Reihen angeordnete Milchsaftegefässe, während wir bei den beiden andern Rinden ovale und in der Regel einreihig gestellte Milchsaftegefässe finden. Mit Unrecht identificirt vielleicht Vogel¹⁾ die *China rubra spuria* Dittrich mit der *China brasiliensis*. Bei der *China nova surinamensis* finden wir noch in der Mittelsrinde Steinzellen, welche in den beiden andern Rinden fehlen. In Bezug auf eine genauere histiologische Beschreibung der *China brasiliensis* verweise ich auf die Arbeit des Herrn Greve.

Was den Gang meiner Untersuchung anbetrifft, so habe ich mich im Wesentlichen an „die qualitative und quantitative Analyse von Pflanzen und Pflanzentheilen“, bearbeitet von Prof. Dr. G. Dragendorff gehalten.

Zum Schluss meiner Arbeit habe ich dann versucht, die Stoffe in der brasilianischen Chinarinde nachzuweisen, die Hlasiwetz²⁾ in der *China nova* gefunden hat. Die histiologische Aehnlichkeit der beiden Rinden liess eine chemische vermuthen.

1) „Beiträge zur Kenntniss der sogenannten falschen Chinarinden“. Encyclopädie III, pag. 47.

2) Annal. Chem. u. Pharm. 79, pag. 130 etc.

Eigene Untersuchungen.

Feuchtigkeitsbestimmung.

Die Rinde wurde möglichst fein gepulvert und in Proben von ca. 1,5 zwischen Klammergläsern bei 110° bis zum constanten Gewicht getrocknet. Die Feuchtigkeit betrug nach mehreren Versuchen durchschnittlich 11,67%. Ich schickte desshalb die Feuchtigkeitsbestimmung voraus, um dadurch in den Stand gesetzt zu sein, jegliche quantitative Bestimmung, die ich mache, auf trockne Rinde umrechnen zu können. Ich will noch bemerken, dass ich zu meinen weiteren Versuchen natürlich stets von demselben gepulverten Rindenquantum, das ich in gut verschlossenem Gefäss hielt, genommen habe.

Aschenbestimmung.

Ca 2,0 wurden in vorher tarirten Platintiegel so lange geblüht, bis die Asche weiss war.

Die summarische Aschenbestimmung betrug durchschnittlich 2,71%.

CO₂bestimmung.

Die CO₂bestimmung habe ich mit dem Geissler'schen Apparat gemacht.

I. Versuch.

0,3040 Asche.

Der Geissler'sche Apparat wog:

vor der Einwirkung der HCl . . 69,0970

nach „ „ „ „ . . 69,0245

$$0,0725 = 23,85\% \text{ CO}_2.$$

II. Versuch.

0,3295 Asche.

Der Geissler'sche Apparat wog:

vor der Einwirkung der HCl . . 64,6925

nach „ „ „ „ . . 64,6180

$$0,0745 = 22,61\% \text{ CO}_2$$

Nach der Einwirkung der HCl konnte man bei diesem Versuche constatiren, dass die Asche etwas Kohle enthielt, wesshalb der %gehalt der CO_2 scheinbar niedriger ist.

III. Versuch.

1,0620 Asche.

Der Geissler'sche Apparat wog:

vor der Einwirkung der HCl . . 67,7435

nach „ „ „ „ . . 67,4865

$$0,2570 = 24,20 \text{ CO}_2$$

Obige 2,71% Asche reduciren sich nach Abzug nach der Kohlensäure (0,64%) auf 2,07%.

Bestimmung von Kieselsäure und Sand.

Zu meinen Aschenanalysen, zu welchen ich grössere Mengen Asche nöthig hatte, gelang es mir die Asche nur relativ weiss zu bekommen. Ich versuchte die Veraschung zu beschleunigen resp. sie vollständig zu Ende

zu führen dadurch, dass ich nach der Verkohlung meines Pflanzenpulvers die Kohle im Achatmörser fein zerrieb, dann aber durch eine oberhalb der Platinschale angebrachte weite Cylinderröhre für starken Luftzug sorgte und dadurch, dass ich in kleinen Portionen recht lange glühte. Als sich nach der Behandlung mit Salzsäure erwies, dass sich trotzdem in der Asche noch etwas Kohle befand, so entschloss ich mich dieselbe quantitativ zu bestimmen, um dann ihr Gewicht von dem der gewogenen Asche abzuziehen. In der später zu beschreibenden Weise wurden 0,0075 Kohle ermittelt.

$$\begin{array}{r}
 \text{Asche } 2,5240 \\
 \text{Kohle } 0,0075 \\
 \hline
 2,5165 \\
 24\% \text{ CO}_2 \text{ } 0,6040 \\
 \hline
 1,9125.
 \end{array}$$

Die Asche wird mit Salzsäure behandelt; darauf wird filtrirt und der Rückstand mit Wasser ausgewaschen. Filtrat + Waschwasser werden zur quantitativen SO_3 u. P_2O_5 bestimmung aufgehoben. Der Rückstand enthält die in Salzsäure unlöslichen Bestandtheile der Asche, nämlich: Kieselsäure, Sand und Kohle. Letztere wird quantitativ bestimmt, indem man den bei 110° bis zum constanten Gewicht getrockneten und darauf gewogenen Rückstand wiederum glüht und den weissen Rückstand wiegt, wobei dann die Differenz das Gewicht der Kohle anzeigt. Ich will hier bemerken, dass jegliche Substanz, die bis zum constanten Gewicht getrocknet werden musste, nach dem Trocknen zuerst über Schwefelsäure abgekühlt und dann gewogen wurde. Es ist meiner Meinung nach

durchaus nothwendig, die getrocknete Substanz eine ganz bestimmte Zeit, minimum 10 Minuten, im Exsiccator zu halten.

Getrockneter Rückstand 0,0985 Kieselsäure + Sand + Kohle
noch dem Glühen . . 0,0910 Kiesels. + Sand

0,0075 Kohle.

Das Gewicht der Kohle wird, wie oben angegeben, vom Gewicht der Asche abgezogen.

Zur Trennung der Kieselsäure vom Sand wird der Rückstand mit 5% Natronlauge ca. 1 Std. erwärmt, wodurch die Kieselsäure gelöst wird, während der Sand ungelöst bleibt. Nach dem Erkalten wird filtrirt, und der Sand mit Wasser bis zur neutralen Reaction ausgewaschen. Darauf wird er getrocknet, auf dem Gebläse in vorher tarirter Platinschale geglüht und gewogen.

Kieselsäure + Sand	4,75%	} vom Gew. der Asche.
Sand	3,58%	
Kieselsäure	1,17%	

Demnach sandfreie Asche = 2,00% der Droge.

S O₂ b e s t i m m u n g.

Das Filtrat, das ich erhielt, als ich die Kieselsäure + Sand + Kohle abfiltrirte, in dem sich also die in Salzsäure löslichen Substanzen der Asche befanden, wurde mit soviel Wasser versetzt, dass das Volumen der Solution 250 Cc. betrug.

Davon werden 50 Cc. mit Chlorbaryum im Ueberschuss, als Bariumsulfat, gefällt. Der Niederschlag wird mit Wasser solange ausgewaschen, bis das Filtrat keine Chlorsilberreaction mehr giebt; darauf wird er getrocknet, geglüht und gewogen.

In 50 Cc. der Lösung 0,0450 BaSO₄

„ 250 Cc. „ „ 0,2250 „

BaSO₄ SO₃ gef. BaSO₄ SO₃ ?

233 : 80 = 0,2250 : X

SO₃ = 0,0773 = 4,19%.

P₂O₅ b e s t i m m u n g.



a) Gewichtsanalytisch.

50 Cc. der oben erwähnten Solution werden nach Vertreibung der Salzsäure in verdünnter Salpetersäure aufgenommen und mit molybdänsaurem Ammon im Ueberschuss, als Phosphormolybdänsäure, gefällt. Der Niederschlag wird mit verdünntem molybdänsaurem Ammon (1 : 3) mehrmals ausgewaschen und dann mit heissem Ammoniak gelöst. Die Solution wird mit Salzsäure neutralisirt, mit Magnesiamixtur gefällt und $\frac{1}{3}$ Volumen Ammoniak hinzugesetzt.

Der Niederschlag, der sich hierbei bildet, ist phosphorsaure Ammoniakmagnesia. Nach 24 Std. filtrirt man den Niederschlag ab und wäscht ihn so lange mit ammoniakhaltigem Wasser aus, bis das Filtrat keine Chlorsilberreaction mehr giebt.

Darauf wird der Niederschlag getrocknet, geglüht, bis er weiss ist und gewogen. Beim Glühen geht phosphorsaure Ammoniakmagnesia in pyrophosphorsaure Magnesia über.

In 50 Cc. der Lösung 0,0205 Mg₂P₂O₇

„ 250 Cc. „ „ 0,1025 „

Mg₂P₂O₇ P₂O₅ gef. Mg₂P₂O₇ P₂O₅ ?

222 : 142 = 0,1025 : X

P₂O₅ = 0,0655 = 3,54%.

b) Durch Titrimethode.

10 Cc. der oben erwähnten Solution werden mit 10 Cc. Natriumacetat versetzt, stark erwärmt und darauf tropfenweise essigsaures Uranoxyd hinzugesetzt. Das essigsaure Uranoxyd ist so eingestellt, dass

1 Cc. essigsaures Uranoxyd = 0,005 P_2O_5 .

Als Indicator wurde Ferrocyankalium benutzt.

Nachdem ich 0,5 essigsaures Uranoxyd zu meiner Lösung hinzugesetzt hatte, begann die Braunfärbung des Ferrocyankalium.

In 10 Cc. = 0,0025 P_2O_5

„ 250 Cc. = 0,0625 „ = 3,39%.

An Basen wurden qualitativ in der Rinde nachgewiesen: Kali, Natron, viel Kalk, Magnesia, Mangan, Thonerde und Eisen.

Durch Petroläther, Aether, Alkohol absolutus, 85% Alkohol, Wasser und 2⁰/₀₀ Natronlauge extrahierte Substanzen.

In 3 Versuchsreihen liess ich genannte Mittel in angegebener Reihenfolge in der Weise auf sehr fein gepulverte Rinde bei Zimmertemperatur einwirken, dass ich auf 1,0 Rinde 10 Cc. des betreffenden Mittels anwandte. Als Gefässe benutzte ich graduirte Glaszylinder, so dass ich in der Lage war, nach Zusatz des Extractionsmittels mir den jedesmaligen Stand der Flüssigkeit zu notiren.

Nachdem nun das betreffende Extractionsmittel die genügende Zeit eingewirkt hatte, konnte ich in zweifacher Weise verfahren:

a) Ich filtrirte vollständig ab, spülte mit demselben Extractionsmittel einige Mal nach, liess Filtrat + Waschflüssigkeit verdunsten und wog den Gesamtückstand.

b) Ich nahm vom Filtrat einen genau gemessenen Theil, liess ihn verdunsten und berechnete aus seinem Gewicht die Menge der aufgenommenen Pflanzenbestandtheile. Natürlich füllte ich, falls bei den mit gut schliessenden Glasstöpseln versehenen Cylindern dennoch etwas verdunstet sein sollte, bis zum vorher von mir notirten Stand nach und schüttelte vor dem Filtriren nochmals um.

Diese letztere Methode nach Dragendorff¹⁾ erweist sich besonders practisch in den Fällen, in welchen man den Rückstand nachher verbrennen will, um seinen Aschengehalt zu ermitteln.

Für jede Versuchsreihe benutzte ich, um nach Möglichkeit Fehler zu vermeiden, nur ein Gefäss und ein Filter. Der jedesmalige Rückstand auf dem Filter wurde entweder bei gewöhnlicher oder, falls dieses nicht möglich war, bei erhöhter Temperatur getrocknet und aufs sorgfältigste vom Filter in dasselbe auch vorher in gleicher Weise getrocknete Gefäss zurückgebracht, während das Filter aufgehoben wurde.

Petroläther. 7 Tage wurde unter häufigem Umschütteln mit Petroläther macerirt. Das Filtrat, bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, hinterlässt einen sehr geringen Rückstand. Derselbe wird für 10 Min. bei 95° in den Trockenofen gebracht, über Schwefelsäure abgekühlt und gewogen.

1) Dragendorff. Pflanzenanalyse.

- I. Versuchsreihe. 10,4583 Rinde: 0,0456 Rückst. = 0,43%.
 II. " 8,1580 " : 0,0329 " = 0,40%.
 III. " 10,0000 " : 0,0402 " = 0,40%.

Bei meiner ersten Versuchsreihe — ich hatte 100 Cc. Petroläther angewandt — liess ich auch Bruchtheile verdunsten und erhielt:

- 10 Cc. Petroläther: Rückstand 0,0049 = 0,46%.
 19 Cc. " : " 0,0093 = 0,47%.

Beim Verdunsten der letzten Tropfen des Petrolätherauszuges ist kein Geruch nach ätherischem Oel wahrnehmbar. Der Rückstand des Petrolätherauszuges war ölig und machte auf blaufärbtem Postpapier Fettflecken. Wegen der geringen Menge unterliess ich eine nähere Untersuchung des Fettes.

A e t h e r. Nach Behandlung der Rinde mit Petroläther wurde 7 Tage unter häufigem Umschütteln mit möglichst wasser- und alkoholfreiem Aether macerirt. Das wasserhelle Filtrat, bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, giebt einen bräunlich-gelben Rückstand. Derselbe wird bei 110° bis zum constanten Gewicht getrocknet.

- I. Versuchsreihe. Rückstand 0,0870 = 0,83%
 II. " " 0,0830 = 0,83%

Ein Versuch, dem Aetherrückstand mit Petroläther noch einen Rest von Fett zu entziehen, fiel negativ aus. Durch die Extraction mit Petroläther war bereits alles Fett aus der Rinde ausgezogen. Der Aetherrückstand ist in Wasser sehr wenig, in Natronlauge theilweise und der Rest in Alcohol auch nur theilweise löslich. Der wässrige Auszug dieses Aetherextractes giebt keine Gerbsäure-

reactionen. Der Aetherrückstand enthält Harz, und zwar sowohl in Natronlauge lösliche Harzsäuren, als auch darin unlösliche indiffirente Harze resp. Harzanhydride.

Auch hier unterliess ich der geringen Menge wegen die weitere Untersuchung des Aetherrückstandes.

Alkohol absolutus. Der mit Petroläther und Aether erschöpfte Rückstand der Rinde wird unter genannten Bedingungen mit absolutem Alkohol behandelt. Nach 7tägiger Maceration erhält man ein Filtrat von dunkelrother Farbe. Dasselbe lässt man bei ca. 40° verdunsten und trocknet den dunkel gefärbten Rückstand bei 110° bis zum constanten Gewicht.

In der II. Versuchsreihe habe ich nach der Extraction mit absolutem Alkohol, 85% Alkohol und Wasser, wobei jedes Mal 75 Cc. des betreffenden Extractionsmittels angewandt wurden, 20 Cc. des Filtrats verdunsten lassen und daraus den %gehalt der aufgenommenen Pflanzenbestandtheile berechnet.

I. Versuchsreihe.	Rückstand	1,8280 = 17,48%.
II.	" "	0,4330 = 19,90%.
III.	" "	2,0120 = 20,12%. 1)

Der Rückstand der II. Versuchsreihe wurde verbrannt; er hinterliess keine Asche.

Im Rückstand des Auszuges mit absolutem Alkohol kann man Chinovagerbsäure und Chinovarothe nachweisen. Beide Substanzen sind weiter unten ausführlich besprochen worden. Auch das in Alkohol leicht lösliche Chinovin, von dem noch des Genaueren die Rede sein soll, befindet sich jedenfalls im Alkoholrückstand.

1) Der Alkohol ist nicht ganz frei von Wasser gewesen.

85% Alcohol. Der Extraction mit absolutem folgte eine mit 85% Alkohol. Das Filtrat, noch roth gefärbt, wird bei 40° verdunstet und sein Rückstand bei 110° bis zum constanten Gewicht getrocknet.

- | | | |
|-------------------|-----------|-----------------|
| I. Versuchsreihe. | Rückstand | 0,9140 = 8,74%. |
| II. | " " | 0,1063 = 9,02%. |
| III. | " " | 0,7460 = 7,46%. |

Der Rückstand der II. Versuchsreihe wurde verbrannt; seine Asche betrug auf Rinde berechnet 0,73%.

Im Rückstand des 85% Alkoholauszuges findet man durch Leimlösung keine Gerbsäuren mehr; wohl lässt sich aber in demselben Chinovarothe nachweisen, das später zum Theil in Wasser und verdünnter Natronlauge aufgenommen wurde. Auch eine zuckerartige Substanz findet sich in diesem Auszuge.

Um die grossen Unterschiede der summarischen Bestimmung der beiden Alkoholextractionen einiger Maassen zu erklären, will ich folgendes bemerken: Wie gesagt, so habe ich in der II. Versuchsreihe aus einem Theil des Filtrats den Gesammtückstand berechnet. Ich will nun ganz absehen von dem kleinen Untersuchungsfehler, der dadurch entstehen kann, dass das alkoholische Filtrat trotz aller Vorsicht ein wenig verdunstet, bevor noch ein genau gemessenes Quantum abgenommen werden kann. Solche Fehler fallen natürlich bei Extractionsflüssigkeiten, die langsam verdunsten, fort. Ich glaube aber a priori annehmen zu dürfen, dass der aus einem Bruchtheil berechnete Rückstand etwas grösser sein wird, als der Rückstand, den Filtrat + Waschflüssigkeit hinterlassen. Diese Annahme finde ich nicht nur durch den Alkoholauszug, sondern auch durch den Petrolätherauszug bestä-

tigt. Ich will nicht bezweifeln, dass durch sehr energisches Auswaschen des Rückstandes, was aber sehr unbequem ist, man zu gleichen Resultaten gelangen wird.

Aus diesen Betrachtungen möchte ich folgenden Schluss ziehen: Falls man irgend eine Substanz zum Zweck quantitativer Bestimmung mit irgend einem Extractionsmittel behandelt, so kommt man zu genaueren Resultaten, wenn man aus einem Bruchtheil des Filtrats den Gesammtückstand berechnet, ganz abgesehen von der Bequemlichkeit dieser Methode resp. der Möglichkeit mehrere Versuche neben einander machen zu können. Lässt man aber dieser Extraction eine andere mit einem solchen Mittel folgen, das dieselben Pflanzenbestandtheile aufzunehmen im Stande ist, so bekommt man zu hohe Resultate.

Wasser. Nach erfolgter Extraction mit Petroläther, Aether, absolutem und 85% Alkohol wurde der Rückstand 48 Std. unter häufigem Umschütteln mit Wasser macerirt. Das bräunliche Filtrat wurde auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft und sein Rückstand bei 110° bis zum constanten Gewicht getrocknet.

I. Versuchsreihe. Rückstand 0,1945 = 1,86%.

II. " " 0,0400 = 1,84%.

III. " " 0,1560 = 1,56%.

Der Rückstand der II. Versuchsreihe wird verbrannt; er enthält, auf Rinde berechnet, 0,25% Asche, deren Basen z. Th. an organische Säuren gebunden sein müssen. Auch Ammoniaksalze etc. waren hier zu erwarten.

Versetzt man 1 Raumtheil des wässrigen Auszuges mit 2 Raumtheilen absoluten Alkohols, so bekommt man anfangs keinen Niederschlag.

Lässt man die Flüssigkeit einige Zeit stehen, so bildet sich ein sehr unbedeutender flockiger Niederschlag, so dass mithin Spuren von Schleim im wässrigen Auszug enthalten sind.

Die bräunliche Farbe des wässrigen Auszuges giebt an, dass auch noch in diesem etwas Chinovarothe enthalten ist.

2⁰/₀₀ Natronlauge. Nach der Wassereextraktion wurde schliesslich der Rückstand des Pflanzenpulvers noch 48 Std. unter häufigem Umschütteln mit 2⁰/₀₀ Natronlauge macerirt.

Ein Theil des, in Folge der Anwesenheit von Chinovarothe, dunkelbraun gefärbten Filtrats wird mit Essigsäure neutralisirt, mit 2 Raumtheilen absoluten Alkohols versetzt und für 24 Std. in die Kälte gestellt. Darauf wird filtrirt, der Rückstand über Schwefelsäure getrocknet und eine Stickstoffuntersuchung nach Lassaigne gemacht. Die Probe fiel positiv aus.

Der, nach Neutralisation mit Essigsäure, durch absoluten Alkohol entstandene Niederschlag beträgt, bei 110° bis zum constanten Gewicht getrocknet, 1,19%.

Liess ich Wasser direct auf die Rinde ca. 48 Std. einwirken, so erhielt ich:

10,0090 Rinde mit 200 Cc. Wasser versetzt.

In 20 Cc.: Rückstand 0,1565 = 15,61%.

„ 20 Cc.: „ 0,1570 = 15,67%.

In diesem Wasserauszuge befindet sich, ausser den in Wasser löslichen Salzen, Spuren von Zucker und Schleim, der ganze Chinovagerbsäuregehalt und ein Theil des Chinovarothe.

So erklärt sich der verhältnissmässig hohe %gehalt der direct mit Wasser behandelten Rinde.

Eiweissbestimmungen.

Sowohl der Auszug mit Wasser, als auch der mit 10% NaCl-Lösung, geben keine Eiweissreactionen.

Durch 2⁰/₁₀₀ NatronlaugeLösung wurden jedenfalls dem Eiweiss verwandte Stoffe aufgenommen, da, wie oben beschrieben, durch die Lassaigne'sche Probe im Alkoholniederschlage dieses Auszuges N nachgewiesen werden konnte. Das veranlasste mich durch eine N-analyse die Menge des Eiweisses in diesem Auszuge zu berechnen.

Stickstoffanalysen.

Zuerst untersuchte ich die Rinde selbst auf ihren N-gehalt.

N-analyse nach der Methode von Will und Varrentrapp.

Ich wandte die modificirte Methode mit Arnold'scher Mischung an.

0,9756 Rinde. 70,0 Arnold'sche Mischung.

Nach den Untersuchungen von Herrn Mag. Kresling neutralisiren 100,0 Arnold'scher Mischung 1,3 Cc. $\frac{1}{10}$ Normalschwefelsäure.

$\frac{1}{10}$ Normal H_2SO_4 vorgelegt . . . 14,1 Cc.

$\frac{1}{10}$ Normal NaHO verbraucht . . . 9,4 Cc.

4,7 Cc.

für die Arnold'sche Mischung . . . 0,9 Cc.

3,8 Cc.

3,8 Cc. $\frac{1}{10}$ Normal H_2SO_4 sind bei der Verbrennung von 0,9756 Rinde neutralisirt worden.

3,8 Cc. $\frac{1}{10}$ Normal H_2SO_4 entsprechen 0,00532 N = 0,55%.

N-analyse nach der Methode von Kjeldahl.

0,7035 Rinde werden mit 20 Cc. einer durch Phosphorsäureanhydrid stark concentrirten Schwefelsäure versetzt. Darauf wird vorsichtig auf der Flamme erhitzt, bis die anfangs schwärzliche Flüssigkeit sich bräunlich färbt. Der Vorschrift gemäss soll dieser Process in ca. 4 Std. beendet sein.

Die grosse Resistenzfähigkeit meiner Rinde, die ich bei der Veraschung beobachtet hatte, musste ich auch hier bei der Zerstörung durch concentrirte Schwefelsäure erfahren. Ich musste durchschnittlich 20 Std. erhitzen, bis die Flüssigkeit vollständig dünnflüssig geworden war; bis zur Braunfärbung konnte ich die Flüssigkeit überhaupt nicht bringen.

Zu dieser Flüssigkeit wurde vorsichtig Kali hypermanganicum hinzugesetzt, bis dieselbe schwach violett sich färbte. Nun wurde die Flüssigkeit mit Natronlauge im Ueberschuss versetzt und ca. 1 Std. gekocht.

Die sich entwickelnden Dämpfe werden in $\frac{1}{10}$ Normalschwefelsäure aufgefangen. Darauf wird mit $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge titrirt.

$\frac{1}{10}$ Normal H_2SO_4 vorgelegt . . . 15,8 Cc.

$\frac{1}{10}$ Normal NaHO verbraucht . . . 12,8 Cc.

3,0 Cc.

0,0042 N = 0,59%.

N-analyse nach einem Wasserauszuge nach Kjeldahl.

I. Versuch.

1,1730 Rinde werden 24 Std. mit Wasser macerirt, durch ein chemisches Filter filtrirt und der Rückstand sammt dem Filter durch concentrirte Schwefelsäure zerstört. Von Herrn Mag. Kresling ist festgestellt worden, dass bei der Verbrennung des Filters 0,35 Cc. $\frac{1}{10}$ Normalschwefelsäure neutralisirt werden.

$\frac{1}{10}$ Normal H_2SO_4 vorgelegt . 17,9 Cc.

$\frac{1}{10}$ Normal NaHO verbraucht . 13,4 Cc.

4,5 Cc.

für das Filter 0,35 Cc.

4,15 Cc.

$$0,00581 \text{ N} = 0,49\%.$$

II. Versuch.

1,1033 Rinde.

$\frac{1}{10}$ Normal H_2SO_4 vorgelegt . 14,7 Cc.

$\frac{1}{10}$ Normal NaHO verbraucht 10,6 Cc.

4,1 Cc.

für das Filter 0,35 Cc.

3,75 Cc.

$$0,00525 \text{ N} = 0,47\%.$$

N-analyse nach Extraction mit 85 % Wein- geist nach Kjeldahl.

I. Versuch.

1,3742 Rinde werden 24 Std. mit 85% Alkohol macerirt. Im Uebrigen bin ich genau so, wie nach dem Wasserauszuge, verfahren.

$\frac{1}{10}$ Normal H_2SO_4 vorgelegt .	15,5 Cc.
$\frac{1}{10}$ Normal NaHO verbraucht	10,5 Cc.
	5,0 Cc.
für das Filter	0,35 Cc.
	4,65 Cc.

$$0,00651 \text{ N} = 0,47\%.$$

II. Versuch.

1,4642 Rinde.

$\frac{1}{10}$ Normal H_2SO_4 vorgelegt .	12,5 Cc.
$\frac{1}{10}$ Normal NaHO verbraucht	7,4 Cc.
	5,1 Cc.
für das Filter	0,35 Cc.
	4,75 Cc.

$$0,00665 \text{ N} = 0,45\%.$$

N-analyse des Rückstandes nach Behandlung des Pflanzenpulvers mit allen Lösungsmitteln. (Petroläther, Aether, Alkohol, Wasser, Natronlauge).

Ich trocknete einen Theil dieses Rückstandes bei 110° bis zum constanten Gewicht und erhielt 0,6920. Die Summe der Rückstände der angegebenen Extractionsmittel beträgt 44,83%, so dass das gefundene Gewicht 0,6920 in der That 55,17% der Rinde beträgt. Auf Rinde umgerechnet haben wir 1,2546.

$\frac{1}{10}$ Normal H_2SO_4 vorgelegt . .	15,9 Cc.
$\frac{1}{10}$ Normal NaHO verbraucht . .	13,1 „
	2,8 Cc.

$$0,00392 \text{ N} = 0,31\%.$$

Ein Vergleich der gemachten N-analysen ergibt:

Durchschnittl. N-gehalt der Rinde	0,57 %
„ „ „ „ nach Wasserreact.	0,48 %
	<u>0,09 %</u>

Der durch Wasser aufgenommene N-gehalt beträgt demnach 0,09%; derselbe wird wohl bedingt durch Ammoniaksalze, salpetersaure Salze und Amide. Fällbare Eiweisse sind jedenfalls im Wasserauszuge nicht vorhanden, vielleicht einige unfällbare.

Durchschnittl. N-gehalt der Rinde nach einer	
Wasserextraction	0,48 %
85 % Alkoholextraction	0,46 %
	<u>0,02 %</u>

0,02% N werden also durch Alkohol mehr aufgenommen, als durch Wasser. Wenn dieser kleine Unterschied nicht auf Untersuchungsfehler zurückzuführen sein sollte, so könnte man daran denken, dass die Alkaloidspuren, welche ich in der Rinde nachgewiesen habe, denselben theilweise bedingten.

Nach einer Extraction mit 85 % Alkohol blieben in	
der Rinde	0,46 % N
Nach einer darauf folgenden Extract. m. Natronlauge	0,31 % N
	<u>0,15 % N</u>

Der N-gehalt, welcher aus der mit Wasser und Alkohol erschöpften Rinde durch 20‰ Natronlauge ausgezogen wurde, kann nur der N der im Auszuge enthaltenen Eiweisssubstanzen sein.

$$0,15\% \text{ N} = 0,94\% \text{ Eiweiss.}$$

Der nach Neutralisation mit Essigsäure durch Alkohol erzeugte Niederschlag des 2⁰/₀₀ Natronlaugeauszuges betrug 1,19%
 Die im Auszuge enthaltene Eiweissmenge beträgt 0,94%
 0,25%

0,25% ¹⁾ beträgt demnach der Pectin- und Schleimgehalt des Niederschlages, denn durch Alkohol wird aus dem neutral gemachten 2⁰/₀₀ Natronlaugeauszuge sowohl Eiweiss als Schleim gefällt.

Bestimmungen von gerbsäureartigen Substanzen.

a) In Alkohol lösliche gerbsäureartige Substanzen (Chinovagerbsäure, Chinovarothe etc.).

I. Versuch.

2,3880 Rinde werden 24 Std. mit 85% Alkohol macerirt. Darauf wird filtrirt und das rothbraune Filtrat + Waschalkohol mit essigsaurem Kupfer im Ueberschuss versetzt, wobei gerbsaures Kupfer herausfällt. Der Niederschlag wird mit Wasser ausgewaschen und bei 110° bis zum constanten Gewicht getrocknet. Der getrocknete Niederschlag beträgt 0,5325.

In einem vorher tarirten Porzellantiegel wird darauf, damit die Verbrennung eine recht vollständige ist, der Niederschlag mit gesättigter Lösung von salpetersaurem Ammon befeuchtet, dann getrocknet und schliesslich verbrannt. Das Verbrennungsproduct 0,1520 ist Kupferoxyd.

¹⁾ Die Angabe in Procenten ist immer als auf Rinde berechnet zu verstehen.

CuO	Cu	gef. CuO	Cu ?
79,4	: 63,4	= 0,1420	: X
		0,1213 Cu.	
0,5325	gerbs. Cu		
0,1213	Cu		
0,4112	Gerbsäure	= 17,22 %.	

II. Versuch.

1,4642	Rinde
0,3875	gerbs. Cu
0,0985	Cu
0,2890	Gerbsäure = 19,74 %.

Die ziemlich grossen Unterschiede in den Resultaten der beiden Versuche sind durch die Untersuchungsfehler, die sich bei den Gerbsäurebestimmungen kaum vermeiden lassen, bedingt. Es handelt sich hauptsächlich um 2 Fehlerquellen. Die alkoholische Lösung, aus der ich durch essigsaures Kupfer die Gerbsäure fälle, muss einiger Maassen concentrirt sein, und es ist daher nach dem Filtriren des Alkoholauszuges nicht möglich, den Rückstand vollständig auszuwaschen. Dabei kann sich aber im Alkohol in dem einen Falle etwas mehr, im andern etwas weniger Gerbsäure gelöst haben. Dieser Fehler ist relativ gering. Doch darf ich den durch essigsaures Kupfer erhaltenen Niederschlag auch nicht stark auswaschen, da eine Zersetzung des gerbsauren Kupfers zu befürchten ist; es können desshalb in demselben gar keine, resp. verschieden grosse Mengen von essigsaurem Kupfer zurückbleiben, wodurch natürlich verschiedene Resultate bedingt werden.

Arbeitet man, wie ich es bei den folgenden Gerbsäurebestimmungen gethan habe, mit annähernd gleich grossen Mengen, so sind auch die Untersuchungsfehler annähernd gleich gross und die Resultate entsprechend übereinstimmend. Ich will jedoch nicht behaupten, dass sie desshalb richtiger sind.

b) In Alkohol und Wasser lösliche
gerbsäureartige Substanzen.

Das Filtrat des Alkoholauszuges wird auf dem Wasserbade bis zur Syrupconsistenz eingedampft, mit Wasser gemischt, zersetzt und filtrirt, so dass im Filtrat die in Alkohol und zugleich in Wasser löslichen Gerbsäuren sich befinden. Im Uebrigen werden die Versuche genau so ausgeführt, wie oben beschrieben.

I. Versuch.

1,3742 Rinde

0,1383 gerbs. Cu

0,0110 Cu

0,1273 Gerbsäure = 9,26%.

II. Versuch.

1,4270 Rinde

0,1430 gerbs. Cu

0,0193 Cu

0,1237 Gerbsäure = 8,44%.

Durchschnittl. Gehalt der in Alkohol löslichen gerbsäureartigen Substanzen	18,48%
Durchschnittl. Gehalt der in Alkohol u. Wasser löslichen gerbsäureartigen Substanzen . .	8,96%
In Alkohol löslich, in Wasser unlöslich . . .	9,52%.

Die in Alkohol und zugleich in Wasser löslichen gerbsäureartigen Substanzen sind wohl ihrer grössten Menge nach Chinovagerbsäure, während in Alkohol Chinovagerbsäure + Chinovarothe gelöst sind.

Zuckerbestimmungen.

Aus dem Filtrat des wässrigen Auszuges werden die Gerb- und Pflanzensäuren etc. durch basisch essigsaures Blei vollständig ausgefällt. Das überschüssige essigsaure Blei wird aus dem Filtrate durch verdünnte Schwefelsäure gefällt und das Filtrat durch Natronlauge schwach alkalisch gemacht. Die Lösung wird auf dem Wasserbade bis auf 250 Cc. eingedampft und mit einer genau präparirten Fehling'schen Lösung titirt.

10,1810 Rinde.

6,6 Cc. der Lösung reduciren 1,0 Cc. Fehling'sche Lösung.

$$0,1894 \text{ Zucker} = 1,86\%.$$

10,1950 Rinde.

6,7 Cc. der Lösung reduciren 1,0 Cc. Fehling'sche Lösung.

$$0,1852 \text{ Zucker} = 1,82\%.$$

100 Cc. der Lösung werden mit 400 Cc. absoluten Alkohols versetzt, wobei event. Schleim, Dextrin, Sini-strin, Triticin ausfallen würden. Das Filtrat wird unter Zusatz von 1% Salzsäure unter Rückflussskühlung erhitzt und darauf wird nochmals mit Fehling'scher Lösung titirt. Auch hier reducirten wiederum 6,6 Cc. 1 Cc. Fehling'sche Lösung; es fand sich demnach nur Glycose. Da ausserdem Alkohol keinen Niederschlag gab, so waren auch die erwähnten Kohlehydrate (Dextrin etc.) abwesend.

Stärkebestimmungen.

Nachdem die Rinde mit Wasser ausgelaugt war, wurde der Rückstand mit 2% Salzsäure ca. 4 Stunden schwach gekocht. Das Filtrat wurde durch Natronlauge schwach alkalisch gemacht und mit Wasser verdünnt, so dass die Solution 250 Cc. betrug.

Darauf wurde mit Fehling'scher Lösung titirt.

Ich will hier bemerken, dass ich, um jegliche Zersetzung in der Fehling'schen Lösung zu vermeiden, nach Dragendorff ¹⁾ die einzelnen Bestandtheile derselben erst kurz vor dem Gebrauch mischte.

I. Versuch.

9,8030 Rinde.

5,5 Cc. der Lösung reduciren 3,0 Cc. Fehling'sche Lösung.

$$0,6136 \text{ Stärke} = 6,26\%.$$

II. Versuch.

10,0855 Rinde.

5,2 Cc. der Lösung reduciren 3,0 Cc. Fehling'sche Lösung.

$$0,6491 \text{ Stärke} = 6,43\%.$$

Da nicht ausgeschlossen werden konnte, dass ausser der Stärke auch noch andere Kohlehydrate durch das Kochen mit HCl invertirt worden waren, so machte ich noch 2 andere Stärkebestimmungen nach einer von Prof. Dragendorff in seiner Pflanzenanalyse angegebenen Methode.

1) Dragendorff. „Die qualitative und quantitative Analyse von Pflanzen und Pflanzentheilen“. Göttingen, 1882.

Die gepulverte Rinde wurde mit 30 Theilen einer 4% alkoholischen Kalilauge in einem Autoclaven ca. 30 Std. bei 100° erwärmt. Darauf wurde filtrirt und der Rückstand mit Alkohol solange ausgewaschen, bis das Filtrat nicht mehr alkalisch reagirte. Das Filtrat war anfangs von schwarzer Farbe und unangenehmem Geruch. Nachdem der Rückstand mit Alkohol erschöpft war, wurde mit Wasser solange ausgewaschen, bis dasselbe vollständig hell ablief. Auch das Waschwasser war anfangs schwarz gefärbt und klärte sich erst nach langem Waschen auf.

Die so vorbereitete Rinde wurde nun in derselben Weise mit Salzsäure behandelt, wie oben angegeben.

I. Versuch.

2,0080 Rinde.

18,6 Cc. der Lösung reduciren 1 Cc. Fehling'sche Lösung.

$$0,0605 \text{ Stärke} = 3,01\%.$$

II. Versuch.

2,0025 Rinde.

18,8 Cc. der Lösung reduciren 1 Cc. Fehling'sche Lösung.

$$0,0598 \text{ Stärke} = 2,98\%.$$

Aus diesen Stärkebestimmungen geht zur Evidenz hervor, dass, falls man den Rückstand des wässrigen Auszuges mit Salzsäure kocht und den dadurch erhaltenen Traubenzucker auf Stärke umrechnet, das Resultat zu gross ausfällt.

Ich erhielt auf diese Weise durchschnittlich	6,35% Stärke.
nach der Dragendorff'schen Methode	
durchschnittlich	3,00% „
	3,35% Stärke.

Die angegebene Differenz 3,35% verschafft uns eine Vorstellung über die Menge der in der Rinde enthaltenen Kohlehydrate, die, gleich der Stärke, durch Kochen mit Salzsäure leicht invertirt werden können, aber der Einwirkung alkoholischer Kalilauge nicht widerstehen.

Zellstoffbestimmung.

Der nach Behandlung der Rinde im Autoclaven ausgewaschene Rückstand wurde zum Zweck der Stärkebestimmung mit 2% HCl ausgekocht. Der nun bleibende Rückstand wird zuerst mit 85%, dann mit 97%, dann mit absolutem Alkohol und schliesslich mit Aether gründlich ausgewaschen. Der so präparirte Rückstand wurde bei 110° bis zum constanten Gewicht getrocknet, darauf in vorher tarirter Platinschale verascht und das Gewicht der Asche vom Gewicht des trockenen Rückstandes abgezogen.

2,0080 Rinde.

Trockner Rückstand 0,5378

Asche 0,1778

Zellstoff 0,3600=17,93%

Ausserdem machte ich noch eine Zellstoffbestimmung nach einer Methodo von F. Schulze ¹⁾.

1) Dragendorff, Pflanzenanalyse, pag. 94.

2,0005 Rinde werden mit 40 Cc. Salpetersäure von 1,17 spec. Gew. und mit 2,0 Kaliumchlorat ca. 10 Tage unter häufigem Umschütteln macerirt.

Da die Rinde noch gelb gefärbt ist, wird ein wenig concentrirte Salpetersäure hinzugegossen und bei 40° digerirt. Nach Verlauf einiger Tage erweist sich die Rinde noch immer hellgelb gefärbt.

Die Mischung wird nun mit Wasser verdünnt und filtrirt. Der Rückstand wird mit Wasser, ammoniakhaltigem Wasser, Alkohol und schliesslich mit Aether gründlich ausgewaschen. Darauf wird der Rückstand bei 110° bis zum constanten Gewicht getrocknet, in vorher tarirter Platinschale verascht und das Gewicht der Asche von dem des trocknen Rückstandes abgezogen.

2,0005 Rinde.

Trockner Rückstand	0,3082
Asche	0,0020
	0,3062 = 15,31 %

Die Differenz beider Versuche ist vorzugsweise auf das Lignin der sclerotischen und Bast-Zellen zurückzuführen.

Alkaloidbestimmungen.

Die Untersuchung auf Alkaloide habe ich nach der Dragendorff'schen Ausschüttelungsmethode ¹⁾ gemacht.

30,0 Rinde wurden mit schwach schwefelsäurehaltigem Wasser 24 St. macerirt. Die Maceration wird co-

1) Dragendorff. Ermittlung der Gifte, pag. 119.

lirt und dann filtrirt. Das Filtrat wird zuerst in saurer Lösung mit Petrolaether, Benzin und Chloroform ausgeschüttelt; darauf wird es durch Ammoniak schwach alkalisch gemacht und mit denselben Flüssigkeiten in alkalischer Lösung ausgeschüttelt. Die Ausschüttellungsflüssigkeiten lässt man bei ca. 40° verdunsten. Alle lassen nur kaum sichtbare Rückstände zurück. Diese Rückstände werden nun mit concentrirter Schwefelsäure, Vanadinschwefelsäurebihydrat, Vanadinschwefelsäuremonohydrat und mit dem Froehde'schen Reagens behandelt. Nur die Rückstände der alkalischen Ausschüttellungsflüssigkeiten geben schwache Reactionen, während die der sauren garnicht verändert werden. — Bei einem neuen Versuch wird zur Entfernung des Fettes mit Petrolaether in saurer Lösung und darauf mit Benzin und Chloroform in alkalischer Lösung ausgeschüttelt. Die Benzin- und Chloroformrückstände werden in schwach schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst und mit Gruppenreagentien behandelt:

	Rückstand der alkal. Benzinausschüttelung.	Rückstand der alkal. Chloroformausschüttelung.
1. Phosphor molybdänsäure.	anf. keine React.; darauf schwach weissl. Trübung	keine Reaction.
2. Tannin.	keine Reaction	keine Reaction.
3. Kaliumquecksilberjodid.	weisslicher Niederschlag.	anf. keine React., darauf schwach weissl. Trübung.
4. Kaliumkaliumjodid.	weissl. Trübung.	anf. keine React., darauf schwach weissl. Trübung.
5. Froehde'sches Reagens.	violette Färbung.	keine Reaction.
6. Jodjodkalium.	schwärzl.-brauner Niederschlag.	sehr unbedeutender bräunlicher Niederschlag.

Noch eine Methode Alkaloide zu bestimmen wurde versucht:

Ein concentrirtes wässriges Filtrat wird durch essig-saures Blei gefällt; das überschüssige Blei wird mit verdünnter Schwefelsäure entfernt und diese saure Lösung mit den erwähnten Gruppenreagentien behandelt.

Nach dieser Methode erhielt ich gar keine Ausbeute, die Alkaloidreactionen gab.

Ich machte noch einige physiologische Versuche:

Das Extract von 30,0 Rinde wurde einer Katze per os eingegeben. Ausser einer Verstopfung, die 4 Tage anhielt und die wohl auf den hohen Gerbsäuregehalt in der Rinde zurückzuführen ist, traten keine charakteristischen Erscheinungen auf.

Der Rückstand der alkalischen Chloroformausschüttelungsflüssigkeit von 30,0 Rinde wurde mit schwach schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst und diese Lösung einem Frosch injicirt.

Herr Prof. Kobert war so liebenswürdig, den Versuch persönlich zu leiten. Der Erfolg war vollständig negativ.

Es sind demnach in der *China brasiliensis* nur Spuren eines Alkaloides enthalten; doch hat dasselbe keine physiologische Wirkung, wie überhaupt diese *China brasiliensis* keine stark wirkende Bestandtheile zu enthalten scheint.

Illasiwetz ¹⁾ hat in der *China nova* kein Alkaloid gefunden.

Wie ich bereits in der Einleitung erwähnte, versuchte ich zum Schluss meiner Arbeit die Stoffe darzu-

1) Annal. Chem. u. Pharmac. 79. pag. 153.

stellen, die Hlasiwetz ¹⁾ in der China nova gefunden hat. Ich richtete mich bei der Darstellung genau nach der Vorschrift von Hlasiwetz.

Chinovagerbsäure.

Ein wässriges Decoct wurde mit Bleizucker ausgefällt. Das Filtrat in 3 Theile getheilt, das eine Drittel mit Bleiessig vollständig ausgefällt und mit den beiden Dritteln vermischt. Der dadurch entstandene lichtbraune Niederschlag wird abfiltrirt und das Filtrat abermals mit Bleiessig gefällt. Der isabellfarbige Niederschlag, der nun entsteht, gleicht dem chinovagerbsaurem Bleioxyd. Er wird unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Schwefelblei wird abfiltrirt, das Filtrat gelinde erwärmt und das dabei noch nicht entwichene Schwefelwasserstoffgas durch Bleizuckerlösung gefällt und entfernt. Zum klaren Filtrat, das einen Ueberschuss von essigsaurem Bleioxyd enthält, werden nun 2 Raumtheile absol. Alkohols gesetzt, wodurch die Flüssigkeit sich trübt und allmählig einen flockigen, lichten Niederschlag zu Boden fallen lässt, der die reine Bleiverbindung der Chinovagerbsäure ist. Nach neuem Zersetzen dieses Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff, Entfernen des Schwefelbleies und des überschüssigen Schwefelwasserstoffs, hinterbleibt eine Lösung reiner Gerbsäure.

Sie wurde in einer Retorte, in die ein continuirlicher CO₂strom ging, auf dem Wasserbade stark eingedampft und der Rest über Schwefelsäure getrocknet.

Die so dargestellte bräunlich gefärbte, spröde Masse lässt sich leicht zu einem Pulver verreiben.

1) Annal. Chem. u. Pharm. 79. pag. 130.

Die Chinovagerbs. ist löslich in Wasser und Alkohol,
 durch Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt,
 mit essigs. Kupfer grünbrauner Niederschlag,
 mit Leimlösung weisslicher Niederschlag,
 mit Brechweinstein kein Niederschlag,
 salpeters. Silber wird beim Erhitzen reducirt,
 Goldchlorid wird schon in der Kälte reducirt,
 mit Cyankalium erhält man keine Rothfärbung,
 mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte braun,
 beim Erwärmen rothbraun, dann dunkelbraun,
 mit Alkalien braune Färbung an der Luft ins Rothe
 übergehend,

mit Alkali und Kupferlösung direkt gekocht, erfolgt
 eine Abscheidung von Kupferoxydul.

Die angegebenen Reactionen, abgesehen von einzelnen, die ich mehr gemacht habe, stimmen mit denen von Hlasiwetz überein. Doch behauptet Hlasiwetz, dass Chinovagerbsäure mit Leim keinen Niederschlag gebe, so dass im Lehrbuch von Graham und Otto sich die Bemerkung findet, dass die Chinovagerbsäure, da sie weder durch Leim- noch durch Brechweinsteinlösung gefällt wird, eigentlich keine Gerbsäure sei. Ich erhielt mit Leimlösung einen deutlichen, weisslichen Niederschlag.

Hlasiwetz hat ferner gefunden, dass die Chinovagerbsäure durch Hydrolyse in Chinovarothe und ein Kohlehydrat zerlegt werden kann. Er giebt an, dass man aus einer chinovagerbsäurehaltigen Flüssigkeit durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure eine schwach gefärbte Flüssigkeit erhalten könne, die Fehling'sche Lösung reducirt. Doch bezweifelt er, dass diese Eigenschaft der reinen Chinovagerbsäure zukommt.

An einer andern Stelle sagt er direct, dass man Chinovagerbsäure mit verdünnten Mineralsäuren ohne sichtbare Veränderung kochen könne.

Rembold ¹⁾ giebt kurz an, dass Chinovagerbsäure mit verdünnter Schwefelsäure gekocht in Chinovarothe und Zucker zerfalle. Ich habe den Versuch Rembold's geprüft und konnte ihn bestätigen.

Chinovarothe.

Schon Pelletier und Caventou ²⁾, die 1821 die China nova untersuchten, fanden in derselben einen rothen Farbstoff, dem sie keinen besonderen Namen gaben. Sie stellten ihn aus dem alkoholischen Auszug durch Fällen mit Magnesia dar. Durch einige Reactionen unterschieden sie ihn vom Farbstoff der echten Chinarinde.

Erst Hlasiwetz ³⁾ hat diesen Farbstoff Chinovarothe genannt und ihn genauer untersucht.

Rembold ⁴⁾ giebt kurz an, dass dieser Farbstoff durch Spaltung der Chinovagerbsäure erhalten werden könne. Ein Theil desselben ist aber in der Rinde bereits präformirt vorhanden.

Bei meiner Darstellung bin ich den Angaben von Hlasiwetz gefolgt. Die Rinde wird mit verdünntem Ammoniak digerirt und das Filtrat durch Salzsäure gefällt. Der Niederschlag wird mit Wasser tüchtig ausgewaschen, um ihn von der Chinovagerbsäure zu befreien.

1) Annal. Chem. u. Pharm. 143, pag. 273.

2) Journ. Pharm. 7, pag. III.

3) Annal. Chem. u. Pharm. 79, pag. 138.

4) Annal. Chem. u. Pharm. 143, pag. 273.

Darauf wird der Niederschlag mit Kalkmilch gekocht, um ihn vom Chinovin zu befreien. Das Chinovarothe geht mit Kalk eine feste Verbindung ein, während Chinovin, in Kalkmilch gelöst, sich im Filtrat befindet. Das Auskochen mit Kalkmilch muss nun so viel Mal wiederholt werden, bis das Filtrat mit Salzsäure keinen Niederschlag mehr giebt. Dann wird die Kalkverbindung des Chinovarothe durch Salzsäure zersetzt und das Chinovarothe solange mit Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat keine Chlorsilberreaction mehr giebt. Darauf wird das Chinovarothe nochmals in Ammoniak gelöst, mit Salzsäure gefällt und mit heissem Wasser rein ausgewaschen. Das Chinovarothe wird nun in starkem Alkohol gelöst und der ungelöst gebliebene Theil abfiltrirt.

Hlasiwetz giebt an, dass diese dunkelrothe alkoholische Lösung in viel Wasser gegossen zarte Flocken von reinem Chinovarothe ausscheiden sollte. Ich bekam bei meinen Versuchen durch Wasser keinen Niederschlag. Ich dampfte daher, analog der Darstellung des Chinovarothe von Schwarz ¹⁾, die alkoholische Lösung bis zur Trockene ein. Auf diese Weise erhielt ich ein schwärzliches Pulver, während das Chinovarothe, durch Spaltung der Chinovagerbsäure entstanden, rothbraun gefärbt war.

Das Chinovarothe ist in kaltem Wasser wenig löslich,
in kochendem Wasser theilweise löslich,
in starkem Alkohol wenig löslich,
in Aether unlöslich,
in Ammoniak und Natronlauge mit kirschrother
Farbe löslich, durch Salzsäure wieder fällbar.

1) Journ. pract. Chem. 56, pag. 74.

Die heissbereitete wässrige Lösung des Chinovaro-
 roth giebt:

- mit essigs. Kupfer — rothbräunl. flockigen Niederschlag,
- „ essigs. Blei — rothbräunl. flockigen Niederschlag,
- „ Eisenchlorid — bräunlichen Niederschlag,
- „ salpetersaurem Silber — keine Veränderung,
- „ Leimlösung — keine Veränderung.

Angegebene Reactionen erhielt man sowohl bei dem
 direct dargestellten (schwarz), als auch bei dem durch
 Zersetzung der Chinovagerbsäure entstandenen (rothbraun)
 Chinovarothe. Letzteres ist noch schwerer löslich.

Das von Hlasiwetz gefundene Chinovarothe bildet
 „im getrockneten Zustande fast schwarze glänzende
 Massen. Gepulvert ist es dunkelroth, in Wasser beinahe
 unlöslich, leicht löslich in Alkalien, Weingeist und auch
 in Aether. Eisenchlorid giebt keine erhebliche Farben-
 reaction“.

Hlasiwetz hat noch angegeben, dass man das
 Chinovarothe aus dem wässrigen resp. alkoholischen Aus-
 zuge der Rinde durch Fälln mit neutralem essigsauern
 Blei darstellen könne. Aus einer grösseren Menge Rinde
 ist das Chinovarothe im pharmaceutischen Institut aus
 dem wässrigen Auszuge, als rothbraunes Pulver, darge-
 stellt worden. Die Ausbeute bei dieser Darstellungs-
 weise ist eine relativ geringe, da ja das Chinovarothe in
 Wasser sehr schwer löslich ist.

Das Chinovarothe scheint in der Rinde zum Theil
 sich aus Chinovagerbsäure zu bilden, zum Theil, wie ge-
 sagt, präformirt zu sein.

Die Unterschiede der von Hlasiwetz und mir
 angegebenen Reactionen des Chinovarothe sind durch die

Unbeständigkeit solcher Phlobaphene resp. durch die Anwesenheit von Spuren fremder Körper zu erklären. Berücksichtigt man das Verhalten der Rinde und das des oben erwähnten von mir abgeschiedenen Chinovarothe zum Alkohol, so findet man in der Löslichkeit bedeutende Differenzen und solche zeigen sich auch bei Behandlung mit Wasser.

Es scheinen diese Phlobaphene in verschiedenen Modificationen mit ungleicher Löslichkeit vorliegen zu können, oder schon unter den Händen des Arbeitenden bei der Isolirung eine chemische Zersetzung zu erfahren.

Chinovin.

So spärlich in der Literatur Angaben über Chinovagerbsäure und Chinovarothe zu finden sind, um so reichlicher stösst man auf solche über Chinovin.

Wieder sind es Pelletier und Caventou¹⁾, die bei ihrer Bearbeitung der China nova in derselben eine Säure gefunden haben, die sie Chinovasäure nennen; sie selbst sprechen schon die Vermuthung aus, dass dieser Name kein bleibender sein wird.

Winkler²⁾ findet die Chinovasäure auch in der China regia. Darauf untersucht auch er die China nova, weist in derselben die Chinovasäure nach und zwar in bedeutend grösserer Menge, als in der China regia; er bestätigt somit die Angaben von Pelletier und Caventou.

Ausserdem aber glaubt er in der China nova einen neuen Bitterstoff entdeckt zu haben, den seiner Meinung

1) Journ. Pharm. 7. pag. 111.

2) Repert. Pharm. 49, pag. 116, 51 pag. 193.

nach Pelletier und Caventou übersehen haben müssen und den er Chinovabitter nennt. Er stellt ihn in complicirter Weise dar.

Auf Veranlassung Winkler's macht Buchner¹⁾ eine Elementaranalyse vom Chinovabitter. Er behauptete, „dass das Chinovabitter mit dem von Poggiale dargestellten Salseparin nicht nur gleiche Zusammensetzung habe, sondern dass sie auch in allen ihren Eigenschaften vollkommen übereinstimmend sich verhalten und mithin ein und derselbe Körper sind“. Die Formel des Chinovabitters ist nach Buchner $C_{17}H_{29}O_6 + 2H_2O$.

Petersen²⁾ widerspricht der Anschauung Buchner's, dass Chinovabitter und Salseparin identisch sind.

Er stellt die Formel $C_{15}H_{24}O_4$ für das Chinovabitter auf.

Inzwischen hat Winkler³⁾ die Darstellungsweise seines Chinovabitters bedeutend vereinfacht. Er kocht die Rinde mit Kalkhydrat aus und fällt das Filtrat durch Salzsäure. Diese Darstellung, die Winkler bereits 1843 angiebt, ist bis jetzt von keiner bessern übertroffen worden.

Winkler weist das Chinovabitter noch in der Cortex Esenbeckiae febrifugae und in der China pseudonbra nach.

Schnedermann⁴⁾ unterwirft auf Veranlassung von Prof. Wöhler das Chinovabitter einer genauen

1) Repertor. Pharm. 53 pag. 1.

2) Annal. Chem. u. Pharm. 17 pag. 164.

3) Repertor. Pharm. 81. pag. 42, 51, 322, 91 pag. 314 (3) 4 pag. 206.

4) Annal. Chem. u. Pharm. 45, pag. 277.

Untersuchung. Er bestätigt die Ansicht Petersen's, dass das Chinovabitter und das Salseparin nicht dieselbe Constitution haben. Er identificirt Chinovabitter und Chinovasäure. Sie ist nicht krystallinisch und hat die Formel $C_{38}H_{58}O_9 + H_2O$.

De Vrij ¹⁾ beweist, dass die Chinovasäure resp. Chinovabitter in allen Chinarinden vorkomme. Er behauptet ferner, dass im Chinovabitter 2 bittere Stoffe enthalten seien, die er zu trennen aber nicht im Stande ist. Mit grosser Ausführlichkeit berechnet er den %gehalt des Chinovabitters in den verschiedenen Theilen der China nova. So findet er in der Wurzel 2,57%, während in den trocknen Blättern nur 0,23% Chinovabitter vorhanden sind.

Nach De Vrij ist das Chinovabitter amorph.

Rembold ²⁾ hat die Chinovasäure in der Tormen-
tillwurzel gefunden.

Hlasiwetz ³⁾ steht bei seinen ersten Untersuchungen auf dem Schnedermann'schen Standpunkte.

Auch er identificirt Chinovasäure und Chinovabitter. Schnedermann trocknete die Chinovasäure auf dem Dampfbade, Hlasiwetz trocknet sie bei 160° und stellt die Formel $C_{12}H_9O_3$ auf.

9 Jahre später erkennt Hlasiwetz ⁴⁾ als erster die glycosidische Natur der Chinovasäure resp. des Chinovabitter. Er hält den zuerst von Löwig gebrauchten Namen „Chinovin“ für besser, als Chinovabitter, während er Chinovasäure ein Zersetzungsproduct des Chinovins

1) Journ. Pharm. 37, pag. 255.

2) Annal. Chem. u. Pharm. 155, pag. 5.

3) Annal. Chem. u. Pharm. 79, pag. 145.

4) Annal. Chem. u. Pharm. 111, pag. 182.

nennt. Leitet man nämlich nach H l a s i w e t z getrocknetes Salzsäuregas in eine in starkem Alkohol gelöste Chinovinsolution, so zerfällt das Chinovin in Chinovsäure und Zucker.

S c h w a r z ¹⁾ hat bei seinen Untersuchungen der Königsrinde das Chinovin gefunden und bestätigt die Angabe Winkler's, dass dasselbe in den echten Chinarrinden vorkomme.

R o c h l e d e r ²⁾ nimmt für das Chinovin dieselbe Formel wie H l a s i w e t z an. Er empfiehlt das Chinovin, anstatt durch Salzsäuregas, durch Natriumamalgam zu zerlegen.

S t ö d e r ³⁾ stellt das Chinovin dar, indem er mit Natronlauge die Rinde auszieht und durch Salzsäure fällt.

D e V r i j ⁴⁾ verwirft die Stöder'sche Darstellungsweise, da seiner Meinung nach durch Natronlauge die anwesenden Pflanzenfette zum Theil verseift, zum Theil emulgirt werden, so dass die Flüssigkeit trübe durch das Filter geht. D e V r i j empfiehlt die W i n k l e r'sche Methode: durch Kalkmilch die Rinde auszuziehen.

N o w a k ⁵⁾ untersuchte die Cortex Remigiae Velozii. Eine organische Base, nach der er suchte, fand er nicht, wohl konnte er aber Chinovin in der Rinde nachweisen.

In neuerer Zeit ist von Liebermann und Giesel ⁶⁾ eine genaue, ausführliche Untersuchung des Chino-

1) Journ. pract. Chem 56, pag. 76.

2) Journ. pract. Chem. 102, pag. 16.

3) Nieuw Tijdschr. Pharm. Nederl. 1878, 152.

4) Nieuw Tijdschr. Pharm. Nederl. 1878, 306

5) Zeitschrift des allgem. österr. Apotheker-Vereins. XI, 518.

6) Ber. d. d. ch. Ges. 1883 I, pag. 926.

vins gemacht worden. Liebermann und Giesel stellten das Chinovin aus dem Nebenproduct dar, welches bei der Chininfabrikation abfällt. Sie digerirten dieses Nebenproduct mit Kalkmilch und fällten das Filtrat mit Salzsäure. Zur Reinigung lösten sie das Chinovin in Alkohol und versetzten die Lösung bis zur beginnenden Fällung mit Wasser. So erhielten sie das Chinovin in Form kleiner, glitzernder, weisser Schüppchen. Sie unterscheiden α u. β Chinovin, die sie durch characteristische Reactionen von einander differenziren. Liebermann und Giesel zerlegen das Chinovin, ähnlich wie Hlasiwetz, durch Salzsäuregas in Chinovasäure und Zucker.

Oudemans jr. ¹⁾ hat, bis auf kleine Abweichungen in den Zersetzungsproducten, die Resultate von Liebermann und Giesel bestätigt.

Bei der Darstellung des Chinovins bin ich folgender Maassen vorgegangen. Die einmal mit Wasser ausgelaugte Rinde wurde mit Kalkmilch ausgekocht und das Filtrat durch Salzsäure gefällt. Darauf wurde der Niederschlag wieder in Kalkmilch gelöst, das Filtrat durch Thierkohle entfärbt und abermals durch Salzsäure gefällt. Der Niederschlag von weisser Farbe zieht sich beim Trocknen sehr zusammen und wird gelb. Dieses unreine Chinovin wird in 85% Alkohol gelöst und mit Wasser bis zur beginnenden Fällung versetzt. Dabei scheidet sich das Chinovin vollständig weiss ab. Ich löste nochmals in Alkohol und schied wieder durch Wasser ab in der Hoffnung, die von Liebermann und Giesel beschriebenen Krystalle zu erhalten. Um zum zweiten Mal das noch

1) Ber. d. d. ch. Ges. 1883, III. pag. 2770.

feuchte Chinovin in Alkohol zu lösen, musste ich absoluten Alkohol in relativ grossen Mengen anwenden. Ich erwartete nun, dass bereits bei geringem Zusatz von Wasser das Chinovin ausfallen werde, doch auffallender Weise war ungefähr das fünffache Volumen Wasser erforderlich, um eine Abscheidung herbeizuführen. Dieser Reinigungsprocess ist übrigens mit grossen Verlusten verknüpft. Was nun die Krystallisation anbetrifft, so gelang es mir nicht, die von Liebermann und Giesel beschriebenen „weissen glitzernden Schüppchen“ zu erhalten. Nach Zusatz von Wasser zur alkoholischen Lösung ähnelt die Flüssigkeit einer Emulsion, aus der sich allmählig ein scheinbar amorphes Pulver ausscheidet. Mit Hülfe des Polarisationsapparates konnte ich im feuchten Chinovin nur ab und zu ein Kryställchen entdecken. Das getrocknete Chinovin musste wohl, aber auch nur auf Grund des Befundes am Polarisationsapparat, krystallinisch genannt werden.

Liebermann und Giesel führen in ihrer Arbeit ferner an, dass sie bei der Darstellung des Chinovins aus harzigem Rohmaterial einen anderen Weg einschlagen mussten, um das Chinovin krystallinisch zu erhalten. Sie versetzten die alkoholische Lösung in der Wärme mit concentrirtem Ammoniak, worauf nach kurzer Zeit die ganze Masse zu einem Krystallbrei gestand. Auf diese Weise dargestellt, erhielten sie das β Chinovin. Ich versuchte auch mit concentrirter Ammoniaklösung zu fällen; ich erhielt aber keinen Niederschlag. Die dadurch hervorgerufene Vermuthung, dass das von mir dargestellte Chinovin ein α Chinovin ist, sollte durch spätere Reactionen bestätigt werden.

Das Chinovin ist ein weisses, lockeres, krystallinisches Pulver,

in kaltem Wasser unlöslich,
 in heissem Wasser fast unlöslich,
 in Alkohol leicht löslich,
 in Aether schwer löslich,
 in Ammoniak u. Natronlauge löslich,
 Fehling'sche Lösung reducirt es nicht,
 beim Verdunsten einer alkoholischen Lösung
 über Schwefelsäure erhält man eine
 gummiartige Masse ohne Abscheidung
 von Krystallen.

Das von mir dargestellte Chinovin giebt folgende Reactionen:

in Essigsäureanhydridlösung mit concentrirter Schwefelsäure schöne Rothfärbung,

in Eisessiglösung mit concentrirter Schwefelsäure erst nach einiger Zeit Rothfärbung,

mit concentrirter Schwefelsäure und Furfurol Rothfärbung,

mit concentrirter Schwefelsäure allein nach längerem Stehen Rothfärbung.

Die rothe Farbe wird beim Stehen der Lösung an der Luft allmählig kirschroth.

Angegebene Reactionen machte ich auch mit der Chinovasäure, die mir Herr Prof. D r a g e n d o r f f aus der Sammlung des Instituts gütigst zur Verfügung stellte. Die Reactionen traten bei der Chinovasäure langsamer und schwächer ein, ganz besonders deutlich war das an der Eisessigreaction zu sehen.

Die hauptsächlichsten Unterschiede zwischen α und β Chinovin sind nach Liebermann und Giesel folgende:

Das β Chinovin ist in Aether unlöslich, das α Chinovin schwer löslich;

eine Lösung von β Chinovin in absolutem Alkohol scheidet nach einiger Zeit, selbst wenn die Verdunstung des Alkohols ausgeschlossen ist, Krystalle ab — eine Lösung von α Chinovin scheidet keine Krystalle ab.

Das von mir dargestellte Chinovin war in Aether nicht unlöslich und seine Lösung in absolutem Alkohol schied nach wöchentlichem Stehen keine Krystalle ab. Somit kann ich mit Bestimmtheit annehmen, dass das in der brasilianischen Chinarinde enthaltene Chinovin ein α Chinovin im Sinne von Liebermann und Giesel ist.

Zum Schluss versuchte ich durch Salzsäuregas das Chinovin in Chinovasäure und Zucker zu spalten, was mir auch gelang.

R e s u m é.

Die *China brasiliensis* lässt sich histiologisch mit Sicherheit von der wiederholt untersuchten *China nova surinamensis* unterscheiden. Letztere stammt bestimmt von *Buena magnifolia* Wedd., erstere vielleicht von *Buena hexandra* Pohl, jedenfalls nicht von *Buena magnifolia* Wedd.

In chemischer Beziehung zeigen beide Rinden viel Uebereinstimmung. Die 3 wichtigsten Stoffe: Chinovagerbsäure, Chinovarothe und Chinovin sind in beiden Rinden enthalten. Die Alkaloidspuren, die ich in der *China brasiliensis* gefunden, sind nur mit Hülfe der Dragendorff'schen Ausschüttelungsmethode nachweisbar gewesen.

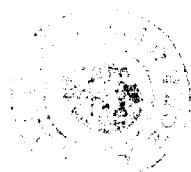
Zum Schluss lasse ich eine Uebersicht der summarischen Bestimmungen, die ich in der *China brasiliensis* gemacht habe, folgen:

Feuchtigkeit	11,67%
Aschengehalt	2,00%
Auf Asche berechnet.	Sand 3,58%
	Kohlensäure 24,00%
	Kieselsäure 1,17%
	Schwefelsäure 4,19%
	Phosphorsäure 3,47%

Alkaloide in Spuren.

Thesen.

1. Die Anschauung ist irrig, dass der zukünftige Specialist seine allgemeine medicinische Ausbildung in irgend einer Weise lässig zu betreiben berechtigt wäre.
 2. Auch bei vorgeschrittener Arthritis deformans leistet Jodkalium zuweilen noch gute Dienste.
 3. Eingiessungen von Adstringentien in die Nase bei Schnupfen können leicht gefährlich werden.
 4. Die Behandlung des ulcus molle mit Jodol ist empfehlenswerth.
 5. Die vielen Theorien über die pharmacotherapeutische Wirkung des Eisens haben alle ihre Berechtigung.
 6. Junge Mädchen sollten zur Zeit der Pubertätsentwicklung nicht Bälle besuchen.
 7. Ein routinirt ausgeführter Kindsmord kann leider vom Gerichtsarzt nicht mit Bestimmtheit als solcher diagnosticirt werden.
 8. Jeder Arzt sollte es sich zur Pflicht machen, falls er in einer Familie Hausarzt wird, sobald als möglich einen genauen Status von allen Familiengliedern aufzunehmen.
-



15589