Fünfte Gruppe.

PFLANZENBASEN, ALKALOIDE UND DEREN PRÄPARATE *).

A. Chinin und Chininpräparate.

1) Chinin. Krystallisirtes Chinin.

Chininum. Chininum crystallisatum.

$C_{20}H_{12}NO_2 + 3$ Aq. $= 189$ oder $\overset{+}{Ch} + 3$ Aq.

Darstellung. Wenn man schon im Besitze von reinem basischen schwefelsaurem Chinin (dem officinellen Chininum sulphuricum) ist, so löst man eine beliebige Menge unter Hinzutröpfeln von etwas Schwefelsäure in der 24fachen Menge Wasser auf und versetzt die Flüssigkeit solange mit einer Aetznatronlösung, bis sie basisch reagirt und nicht mehr durch Natronlösung getrübt wird, sammelt den krystallinisch-pulverförmigen, weissen Niederschlag auf einem Filter, wäscht ihn mit destillirtem Wasser aus und trocknet ihn.

Der Vorgang ist hiebei ein ganz einfacher. Durch Zutröpfeln von Schwefelsäure beim Auflösen des officinellen schwefelsauren Chinins in Wasser, wird dasselbe in ein leichtlösliches neutrales oder auch in ein saures Salz verwandelt, dessen Schwefelsäure beim spätern Hinzufügen von Natronlauge durch letztere neutralisirt wird und leichtlösliches schwefelsaures Natron bildet, während das in Freiheit gesetzte Chinin in Verbindung mit 3 At. Wasser, als ein schwerlösliches krystallinisches Pulver herausfällt.

Hat man das Chinin aus den Chinarinden abzuscheiden, so wählt man dazu die sogenannte Königschina und zwar möglichst dicke Splintstücke, pulvert und digerirt sie mit der vierfachen Gewichtmenge Wasser, dem man zuvor aufs Pfund $^1/_2$ Loth concentrirte Schwefelsäure zugemischt hatte, presst nach 24 Stunden das Flüssige ab, und behandelt den Rückstand in gleicher Weise noch ein Mal, und endlich noch ein Mal ohne Schwefelsäure. Die sämmtlichen Flüssigkeiten werden hierauf vereinigt, bis auf $^1/_{12}$ verdunstet und mehrere Tage der

*) S. Bd. II. S. 165.

Ruhe überlassen, endlich filtrirt und bis zur stark basischen Reaction mit Aetznatronlauge versetzt, worauf man den erhaltenen Niederschlag auf einem Filter sammelt, auswäscht und trocknet. Er stellt ein unreines, noch mit Chinaroth, (Chinagerbsäure) verunreinigtes Chinin dar und muss noch fernerhin gereinigt werden. Zu diesem Behuf wird das trockne Pulver mit seinem 10—12fachen Gewichte Weingeist von 90—94 p. C. digerirt, heiss filtrirt und nachgewaschen, das Filtrat mit Schwefelsäure bis zur schwach sauern Reaction versetzt, sodann mit dem vierten Theile des Volumens Wasser vermischt und um den Weingeist wieder zu gewinnen in einer Retorte destillirt. Der Rückstand in der Retorte wird nun in eine Porzellanschale gegeben, die noch in der Retorte befindlichen kleinen Krystalle werden mit Wasser nachgespült und das Ganze hierauf bis zur vollständigen Verflüchtigung des noch dabei befindlichen Alkohols verdampft und endlich zum Erkalten mehrere Tage an einen kühlen Ort gestellt. Die gebildete krystallinische Masse (basisches schwefelsaures Chinin) wird jetzt durch ein feines leinenes Colatorium gesondert und von der Mutterlauge, die den grössten Theil des Farbstoffs, so wie das leichtlösliche schwefelsaure Cinchonin enthält, befreit, und in einer Porzellanschale mit Aetznatronlauge mehrere Stunden digerirt. Hiedurch wird das Chinin abermals abgeschieden und der Farbstoff von der überschüssigen Natronlauge gelöst. Sollte das Präparat noch nicht vollkommen weiss erscheinen, so müssen die vorbeschriebenen Operationen nochmals damit vorgenommen werden, nämlich es muss nochmals in Weingeist gelöst, die Lösung muss mit Wasser verdünnt und mit Schwefelsäure bis zur kaum wahrnehmbaren sauren Reaction vermischt, der Weingeist wieder durch Destillation oder durchs Verdampfen entfernt und das zurückbleibende basisch-schwefelsaure Chinin von der Mutterlauge getrennt uud durch Aetznatronlösung zersetzt werden. Wenn die schwefelsaure Chininlösung mit gereinigter Thierkohle macerirt wird, so wird sie rascher und vollkommen entfärbt, allein man erleidet einigen Verlust, da die Kohle etwas schwefelsaures Chinin in ihren Poren zurückhält.

Die Mutterlaugen enthalten Cinchonin, noch etwas Chinin und die harzigen Farbstoffe, Chinaroth, Gerbsäure etc. Wenn reine Königschina angewendet worden war, so ist wenig oder kein Cinchonin vorhanden; die im Handel vorkommenden Chinarinden enthalten aber gewöhnlich Rinden von andern Cinchonen beigemengt, so dass, wenn man sie vor der Behandlung nicht besonders ausgelesen hatte, auch Cinchonin mit ausgeschieden wird. Werden die Mutterlaugen mit Aetznatron präcipitirt, so lässt sich aus dem Präcipitate, wenn viel Cinchonin vorhanden sein sollte, dasselbe noch abscheiden; im entgegengesetzten Falle wird das Präcipitat mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und als Chinoidin verwendet.

Es gibt noch andere Methoden zur Abscheidung des Chinins, die aber minder vortheilhaft zu sein scheinen. So extrahirt man nach Wittstock die Chinarinden mit Salzsäure, wendet auf jedes Pfund 3 Unzen Salzsäure von 1,13 spec. G. an und wiederholt das Ausziehen 3 bis 4 Mal. Je auf 3 Unzen der angewandten Salzsäure wird eine Unze Kali zur Fällung des Chinaroths genommen und hierauf die Flüssigkeit durchs

Verdunsten so weit concentrirt, dass für jedes Pfund China 2 Pfunde Flüssigkeit hinterbleiben. Bei Anwendung von ½ Drachme Zinnchlorür auf 1 Pfd. China soll dann das Chinaroth vollständig gesondert werden. Auf 1 Pfd. China wendet man endlich zur Präcipitation der Alkaloide eine halbe Unze gut gebrannten Kalk an, nachdem er vorher in Kalkhydrat verwandelt worden ist. Die Präcipitation durch Natron ist der durch andere Alkalien vorzuziehen, da das Natron selbst am wenigsten löslich auf diese Pflanzenbasen einwirkt.

Eigenschaften. Das Chinin erscheint im isolirten Zustande in Verbindung mit 3 At. Wasser und bildet weisse, seidenglänzende, nadelförmige Krystalle, ohne Geruch aber von einem anhaltend bittern Geschmack. Es erfordert gegen 400 Theil Wasser zur Auflösung, Weingeist von 0,83 sp. G. löst die Hälfte seines Gewichts auf, und Aether $^1/_{60}$. Die meisten Verbindungen des Chinins mit Säuren sind leichtlöslich und besitzen einen bittern Geschmack. Von Alkalien werden sie zersetzt und das Chinin daraus abgeschieden; auch werden sie von Platinchlorid und von Gallustinctur gefällt.

Prüfung. Ein reines Chinin muss sich vollständig in Alkohol, Aether und in verdünnten Säuren auflösen. Enthält es Cinchonin, so hinterbleibt dasselbe beim Schütteln mit Aether. Verfälschungen mit Gyps, Amylon etc. hinterlässt der Alkohol und können diese Körper leicht an ihren besondern Eigenschaften erkannt werden.

2) Schwefelsaures Chinin. Basisch-schwefelsaures Chinin.

Chininum sulphuricum.

$$2\ C_{20}H_{12}NO_2 + SO_3 + 10\ Aq. = 454.\ \overset{+}{C}h_2 + SO_3 + 10\ Aq.$$

Darstellung. Die Bereitung des schwefelsauren Chinins ist in dem Artikel „Chinin" enthalten. Sie wird gewöhnlich fabrikmässig ausgeführt, so dass dies Präparat, das in bedeutenden Quantitäten consumirt wird, als Handelswaare bezogen werden kann und vom Pharmaceuten nur auf seine Reinheit geprüft zu werden braucht, da es nicht selten Verfälschungen unterliegt.

Eigenschaften. Es ist eigentlich ein basisches Salz, aus 2 At. Chinin 1 At. Schwefelsäure und 10 At. Krystallwasser beztehend, bildet zarte, seidenglänzende, weisse, biegsame Nadeln und Blättchen, löst sich in 740 Th. kaltem, in 40 Theilen heissem Wasser und in 60 Theilen Alkohol, in Aether aber fast gar nicht auf. Die Auflösungen reagiren neutral.

Prüfung. Sein Verhalten zu Wasser, Weingeist und Aether lassen besonders seine normale Beschaffenheit erkennen. Ist es mit Gyps, Kreide, phosphorsaurem Kalk verfälscht, so bleiben diese dabei ungelöst zurück und können an ihren besondern Eigenschaften leicht erkannt werden. Enthält es Amylon, so bildet es mit heissem Wasser einen Kleister, der durch Jod blau gefärbt wird. Enthält es Stearin und man übergiesst es mit Wasser und fügt etwas Schwefelsäure hinzu, so löst sich das schwefelsaure Chinin, indem ein leichtlösliches saures Salz gebildet wird, auf, das Stearin aber bleibt zurück. Enthält es Cinchonin, so schüttelt man es mit der 5—6fachen Menge Wasser und

etwas Ammoniak, präcipitirt dadurch die Alkaloide, sondert sie von der Flüssigkeit, trocknet und schüttelt sie hierauf mit Aether, der das Chinin aufnimmt, das Cinchonin aber ungelöst zurücklässt.

3) Salzsaures Chinin. Basisch-salzsaures Chinin.

Chininum muriaticum.

$$2\ C_{20}H_{12}NO_2 + ClH + 3\ Aq. = 387{,}4.\ \overset{+}{Ch_2} + ClH + 3\ Aq.$$

Darstellung. Man kann es direct, durchs Erhitzen von gewässerter Salzsäure mit überschüssigem reinem Chinin und nachheriges Abdampfen der filtrirten Lösung bis zum Krystallisationspunkte herstellen, wohlfeiler jedoch aus dem schwefelsauren Chinin durch Digestion desselben mit einer Chlorbariumlösung erhalten. Nsch Duflos bringt man 3 Th. bei 100° C. getrocknetes officinelles schwefelsaures Chinin in 12 Th. siedendes Wasser, fügt sodann eine Lösung von 1 Th. Chlorbarium hinzu, digerirt das Ganze eine Zeit lang in der Siedhitze, filtrirt es noch siedend heiss, wäscht den Rückstand mit heissem Wasser nach, verdampft bis zum Krystallisationspuncte (bis einige Krystalle auf der Oberfläche sich zeigen), und stellt die Lösung an einen kühlen Ort zum Erkalten hin. Beide Salze zersetzen sich dabei, es entsteht 1 At. schwefelsaurer Baryt und 1 At. basisch-salzsaures Chinin, das in Verbindung mit 3 At. Wasser beim Verdampfen und Krystallisiren der filtrirten Lösung sich abscheidet. Bei Anwendung der obigen Mischungsverhältnisse bleibt ein Minimum von schwefelsaurem Chinin unzersetzt; dadurch aber wird nicht nur eine Verunreinigung mit Chlorbarium verhindert, sondern dieser geringe Ueberschuss wird wegen seiner Schwerlöslichkeit, vor der Krystallisation des salzsauren Chinins, schon wieder abgeschieden.

Eigenschaften. Es ist ein weisses, in nadelförmigen Krystallen anftretendes Salz von stark bitterem Geschmack, löst sich in 26 Theilen kaltem und schon in seinem gleichen Gewichte siedendem Wasser auf; auch in Weingeist ist es leichtlöslich, in Aether jedoch schwerlöslich. Die Lösungen reagiren neutral.

Prüfung. Auf absichtliche Verfälschungen kann es wie das schwefelsaure Chinin geprüft werden, auf Chlorbarium und auf schwefelsaures Chinin aber, die es in Folge nachlässiger Bereitung enthalten könnte, prüft man die Auflösung mit Chlorbarium und gewässerter Schwefelsäure. Letztere würde durch Trübung Chlorbarium und ersteres Schwefelsäure kund geben.

4) Baldriansaures Chinin. Basisch-baldriansaures Chinin.

Chininum valerianicum.

$$2\ C_{20}H_{12}NO_2 + C_{10}H_9O_3 + 24Aq. = 633\ ;\ \text{oder}$$
$$2\ C_{20}H_{12}NO_2 + C_{10}H_9O_3 + 4\ Aq. = 453;\ \text{oder}$$
$$\overset{+}{Ch_2} + \overline{Va} + 24\ Aq.$$

Darstellung. Da man auf die baldriansauren Salze in der neu-

sten Zeit einen besondern Werth legt, so mag ich die Darstellug des baldriansauren Chinins hier um so weniger übergehen, als dieselbe beim Abdampfen besondere Sorgfalt erfordert, wenn sich das Salz nicht partiell zersetzen soll.

Man löst 1 Theil Baldriansäure (das dreifache Hydrat) in einem Kolben in der 200fachen Menge Wasser auf, fügt sodann 3 Theile reines Chinin hinzu, erwärmt und steigert die Erhitzung nach erfolgter Auflösung bis beinahe zum Sieden, filtrirt siedend heiss und lässt erkalten. Nach einigen Tagen hat sich der grössere Theil des baldriansauren Chinins in Krystallen abgesondert, die man von der Flüssigkeit trennt und bei 30—40° C. trocknet, während der Rest der Flüssigkeit bei derselben Temperatur, oder unter einer Glocke über Schwefelsäure weiter concentrirt und zum Krystallisiren gebracht wird.

Bei Anwendung des obigen Mischungsverhältnisses wird ein Salz gebildet, das wie die andern officinellen Chininsalze aus 2 At. Chinin und 1 At. Baldriansäure besteht. Beim Krystallisiren bindet es aber 24 At. Wasser. Erfolgt das Abdampfen der Lösung bei einer 50° C. übersteigenden Temperatur, so sondern sich auf der Oberfläche und an den Wänden grünlich graue, ölartige Tropfen ab, die nach dem Erkalten spröde werden, sich zu einem grauweissen Pulver zerreiben lassen und eine Verbindung von 1 At. baldriansaurem Chinin und 4 At. Wasser sind. Die Auflösung des Chinins in gewässerter Baldriansäure erfolgt ziemlich leicht, und besonders leicht, wenn man frisch gefälltes Chinin hiezu anwendet. Man muss dann einen kleinen Theil desselben trocknen, den Wassergehalt bestimmen und in Rechnung nehmen.

Eigenschaften. Es krystallisirt in rhomboidischen farblosen Tafeln und in weissen sternförmig gruppirten Nadeln, löst sich in 40 Th. siedendem und in 110 Th. kochendem Wasser, in 6 Theilen kaltem und in seinem gleichen Gewichte siedendem Weingeiste von 80 p. C., und ebenfalls leicht in Aether auf, riecht schwach nach Baldrian und besitzt einen sehr bittern Geschmack. Das amorphe Hydrat erfordert mehr als 1000 Th. Wasser zur Auflösung, von Alkohol und Aether wird es dagegen ebenfalls leicht aufgelöst.

B. Cinchonin und Cinchoninpräparate.

1) Cinchonin. Krystallisirtes Cinchonin.

Cinchoninum. Cinchoninum crystallisatum.

$C_{20}H_{12}NO = 154$; oder $\overset{+}{C}i$.

Darstellung. Man löst das schwefelsaure Cinchonin in Wasser auf, versetzt die Lösung bis zur stark basischen Reaction mit Aetznatronlösung, sammelt, wäscht und trocknet das weisse krystallinische Pulver. Will man es krystallisirt haben, so muss es nochmals in heissem Alkohol gelöst werden, wo es dann in glänzenden prismatischen Krystallen auftritt.

Eigenschaften. Es enthält kein Wasser wie das Chinin, ist luftbeständig, in Wasser und Aether fast unauflöslich, von siedendem