

Über das Chinovin.

Von H. Hlasiwetz.

(Vorgelegt in der Sitzung vom 14. April 1859.)

Indem ich vor einiger Zeit eine, vor neun Jahren begonnene Untersuchung über das Chinovabitter wieder aufnahm¹⁾, fand ich, dass dasselbe, in Weingeist gelöst, durch die Einwirkung des salzsauren Gases einer Spaltung in eine Zuckerart und eine krystallisirte Säure fähig ist, dass also dieser, bis dahin seiner Constitution nach ziemlich unverständliche Körper in die Classe der Glukoside zu reihen ist.

Ich übergab von da an, anderweitig viel beschäftigt, die nähere Untersuchung dieser Spaltungsproducte Herrn Dr. H. v. Gilm, und von ihm sind die nachstehenden Versuche in meinem Laboratorium ausgeführt.

Dieselben sind zudem im nächsten Interesse des Herrn Prof. Rochleder in Prag unternommen, welcher, in einem umfassenden Studium der chemisch-physiologischen Verhältnisse der Entwicklungsphasen des Kastanienbaumes begriffen, während desselben mehrere Körper entdeckte, die, wenn nicht identisch mit dem Chinovin, so doch ihm in hohem Grade verwandt sein müssen, und von deren näherer Zusammensetzung Vieles in der Auffassung einiger anderer zusammengehöriger Substanzen abhing.

Er hatte die besondere Güte, die nöthige Quantität des Materials zur Verfügung zu stellen, wofür ihm hier der verbindlichste Dank abgestattet sei.

Das Chinovin²⁾ wird behufs seiner Zersetzung in starkem Weingeiste gelöst, und in die Lösung getrocknetes salzsaures Gas

¹⁾ Vergl. Sitzungsberichte der kais. Akademie der Wissensch. in Wien, Bd. XIX.

²⁾ Dieser Name, irre ich nicht, zuerst von Löwig gebraucht, erscheint passender als „Chinovabitter“ oder gar „Chinovasäure“, welcher letztere eine Unrichtigkeit einschliesst.

eingeleitet. Die Flüssigkeit erhitzt sich bald, und schnell scheidet sich dann ein weisses Krystallmehl aus, welches man nur abzufiltriren und mit schwachem Weingeist nachzuwaschen braucht, um es schon von ziemlicher Reinheit zu besitzen. Kühlt man die Chinovinslösung während des Durchstreichens der Salzsäure künstlich ab, so bleibt die längste Zeit alles scheinbar unverändert; so wie aber die mit Salzsäure gesättigte Flüssigkeit erwärmt wird, beginnt die Zersetzung, und schreitet so schnell vor, dass in wenigen Minuten sie auch beendigt ist.

Die Krystalle werden durch Umkrystallisiren aus starkem Weingeiste gereinigt. Sie bedürfen zu ihrer Lösung grosse Mengen Alkohol und anhaltendes Kochen. Die alkoholische Lösung muss dann durch Destillation concentrirt werden, und wenn die Hauptmasse des Alkohols entfernt ist, fällt der Körper wieder als sandiges Krystallpulver heraus, ein starkes Stossen der Flüssigkeit verursachend. Auf einem Filter gesammelt und getrocknet, bildet er ein blendend weisses, glänzend krystallinisches lockeres Pulver. — Diesem Körper, der eine, wenngleich schwache Säure ist, gebührt, wenn man nicht wieder einen besonderen Namen einführen will, der Name „Chinovasäure“, mit dem man bisher das Glukosid zu bezeichnen pflegte, wohl am meisten, und es sei erlaubt, ihn unter demselben fortzuführen. Das Verhältniss ist dann: Chinovin (Chinovabitter) = Chinovasäure + Zucker (minus Wasser).

Die kleinen glänzenden Krystalle der Chinovasäure gehören nach der gefälligen Bestimmung des Herrn Prof. Grailich dem rhombischen Systeme, und erscheinen in nahezu regulär sechseckigen Umrissen. Die Blättchen sind sämmtlich parallel einer Pinakoidfläche. Der Unterschied vom hexagonalen Systeme lässt sich mit aller Sicherheit bewerkstelligen.

Die Krystalle sind oft granulirt, und wachsen häufig zu kleinen körnigen Gruppen zusammen. Die kleinsten Blättchen scheinen noch Zwillingsslamellen zu enthalten. Bei 350facher Vergrösserung wurden an einem Blättchen von etwa $\frac{1}{150}$ Linie Durchmesser die lebhafteste Zeichnung, wie z. B. an Strontiumplatinecyanür wahrgenommen.

Die Chinovasäure ist in Wasser unlöslich und geschmacklos. Sie löst sich auch in kaltem Weingeist sehr wenig. Zu vollständiger Lösung gehört viel siedender Alkohol. Sie fällt aus solcher

Lösung erst heraus, wenn die Hauptmenge des Lösungsmittels abgedampft ist. Wenig löslich in Äther. In Ammoniak löst sie sich leicht, und ebenso in verdünnten Alkalien. Diese Lösungen haben einen ausserordentlich bittern Geschmack. Die Ammoniaklösung wird von Salzen der schweren Metalle gefällt. Zersetzt man die Ammoniaklösung mit einer Säure, so fällt die Chinovasäure als gallertige voluminöse Masse heraus. Beim längeren Verweilen in der Flüssigkeit wird sie pulverig. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung nicht.

Auf Platin erhitzt schmilzt die Säure und erstarrt rissig. Höher erhitzt stösst sie einen, wie Weihrauch riechenden Dampf aus, brennt mit Flamme, und hinterlässt keinen Rückstand.

Bezüglich der Elementaranalyse gehört sie zu den schwierig vollkommen verbrennlichen Substanzen. Die nachstehenden Analysen sind mit Substanzen von verschiedener Bereitung, bei 100° getrocknet (sie kann bis 140° ohne Gewichtverlust erhitzt werden) mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom, oder mit chromsaurem Bleioxyd ausgeführt:

Grm. Substanz.

I.	0·2987	gaben 0·8061 Grm. Kohlensäure und 0·2655 Grm. Wasser.					
II.	0·2690	0·7265	„	„	0·2402	„	„
III.	0·3527	0·9471	„	„	0·3068	„	„
IV.	0·2684	0·7215	„	„	0·2367	„	„
V.	0·2674	0·7233	„	„	0·2408	„	„
VI.	0·2667	0·7227	„	„	0·2369	„	„
VII.	0·2287	0·6220	„	„	0·2015	„	„

In 100 Theilen:

	Berechnet		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C ₄₈	288	73·84	73·59	73·67	73·23	73·31	73·77	73·90	73·73
H ₃₈	38	9·74	9·80	9·92	9·66	9·80	10·00	9·98	9·78
O ₈	64	16·42	—	—	—	—	—	—	—
390 100·00									

Kaliverbindung. Versetzt man eine concentrirte Ammoniaklösung der Chinovasäure mit starker Kalilauge, so entsteht eine voluminöse, kleisterartige Ausscheidung des Kalisalzes.

Dasselbe bildet sich auch, wenn man eine verdünnte, klare Lösung der Säure in Kalilauge in einer Silberschale concentrirt.

Nach einiger Zeit beginnt eine gallertartige Masse des Salzes herauszufallen. Sie wird sofort durch Leinen abgeseiht und dann

in einer Schraubenpresse so stark gepresst, dass sie trocken und zerreiblich erscheint. Eine weitere Reinigung ist bei dem Salze wegen seiner Löslichkeitsverhältnisse nicht möglich.

Es hält sehr hartnäckig Wasser zurück und scheint die letzten Mengen erst zu verlieren, wenn es dem Punkt seiner Zersetzung nahe ist. Die Analysen beziehen sich auf ein Salz, welches bei 160° getrocknet war. Höher erhitzt begann es sich zu färben.

0·2771 Grm. Substanz gaben 0·5904 Grm. Kohlensäure u. 0·1960 Grm. Wasser,
0·2681 „ „ „ 0·0966 „ schwefelsaures Kali.

Die Formel $C_{48}H_{36}K_2O_8 + 3 \text{ Äq.}$ verlangt:

	Rechnung	Versuch
C	$\overline{58\cdot41}$	$\overline{58\cdot11}$
H	7·91	7·80
K O	19·06	19·10

Das Natronsalz entsteht unter denselben Bedingungen wie das Kalisalz und gleicht ihm in allen seinen Eigenschaften.

Baryt, Kalk und Strontianverbindungen entstehen, wenn man eine ammoniakalische Lösung der Säure mit Lösungen der Chloride dieser Metalle versetzt. Sind die Lösungen nicht sehr concentrirt, so erfolgt die Ausscheidung nicht sogleich.

Aus concentrirten oder erwärmten Flüssigkeiten scheiden sie sich als durchscheinende, gallertartige Niederschläge aus.

Silbersalz. Die Ammoniaklösung der Chinovasäure gibt mit Silbernitrat einen sehr voluminösen Niederschlag, der gegen den Einfluss des Lichtes äusserst empfindlich ist.

Im Dunkeln sorgfältig gewaschen, zuerst unter der Luftpumpe und dann bei 120° getrocknet, zeigte er folgende Zusammensetzung:

0·3400 Grm. Substanz gaben 0·5930 Grm. Kohlensäure u. 0·1945 Grm. Wasser,
0·3620 „ „ „ 0·1279 „ Silber.

Nach der Formel $C_{48}H_{36}Ag_2O_8$ hat man:

	berechnet	gefunden
C	$\overline{47\cdot68}$	$\overline{47\cdot56}$
H	5·96	6·35
Ag	35·76	35·33

Kupferverbindung. Die hellblaue copiose Fällung, welche auf Zusatz von Kupfervitriol in einer ammoniakalischen Chinovasäurelösung entsteht, ist ein Kupfersalz der Säure mit einem grossen Gehalt an Kupferoxydhydrat. Sie schliesst auch viel Wasser ein, welches nicht ohne Zersetzung des Salzes entfernt werden kann.

Bei 120° getrocknete Substanz gab die nachstehenden Zahlen; höher erhitzt wird die Verbindung bald braun.

0·2676 Grm. Substanz gab 0·3406 Grm. Kohlensäure,
0·3750 „ „ „ 0·1402 „ Kupferoxyd.

Diese Zahlen lassen sich ungefähr auf die Formel

$C_{48}H_{36}Cu_2O_8 + 6 Cu O \cdot HO + 10 \text{ Äq. beziehen.}$

	Berechnet	Gefunden
C	34·54	34·71
CuO	38·09	37·38

Die Chinovasäure ist eine schwache, aber sehr beständige Säure. Sie zersetzt, indem sie sich darin löst, die kohlensauen Alkalien. Die ammoniakalische Lösung verliert beim Verdunsten das Ammoniak und trocknet zu einem Firniss ein.

Salzsäure, selbst kochende Salpetersäure von gewöhnlicher Stärke sind fast ohne Wirkung auf Chinovasäure. Von Schwefelsäure wird sie gelöst, Wasser fällt sie aus der Auflösung wieder.

Bei der trockenen Destillation in einer Retorte bildet sich zuerst ein nach Terpentinöl riechendes, dünnflüssiges Öl, bald darauf treten Dämpfe auf, die den Geruch des Weihrauchs verbreiten, und im Retortenhalse condensirt sich ein bernsteingelbes, dickliches harziges Liquidum.

Mit Phosphorsuperechlorid zusammengerieben oder in einem Kölbchen gelinde erwärmt, verflüssigt sich die Chinovasäure unter Entwicklung von Salzsäure. Führt man in der Wärme die Reaction zu Ende und destillirt dann, indem die Temperatur des Bades auf 110° (Siedpunkt des Phosphoroxychlorids) erhalten wird, so geht eine gewisse Menge Phosphoroxychlorid über, der Rückstand in der Retorte wird dicklich und färbt sich nach und nach schön und tief violet.

Höher erhitzt, geräth er in's Schäumen, es entwickeln sich saure Dämpfe, ohne dass etwas nennenswerthes destillirt, und endlich hat man eine zähe, halb kohlige Masse als Rest.

Behandelt man die violete Masse, ohne sie erhitzt zu haben, mit Weingeist, so zersetzt sie sich gleichfalls. Wasser fällt aus solcher Lösung eine etwas gefärbte Chinovasäure.

Der Charakter der Chinovasäure ist der der sogenannten Harzsäuren, mit welchen man sie unbedenklich zusammenstellen könnte, wären ihre Löslichkeitsverhältnisse nicht so sehr abweichend.

Indem man nach einem näheren Vergleich der Eigenschaften der Chinovasäure mit denen anderer bekannter Verbindungen sucht, findet man sie nirgends in dem Maasse wieder, als bei der, von A. W. Hofmann untersuchten Insolinsäure.

Mit dieser aber stimmt sie in den meisten Stücken überein, und was noch mehr ist, sie gehört, die Formel $C_{48}H_{38}O_8$ als bewiesen angenommen, mit der Insolinsäure $C_{18}H_8O_8$ in eine homologe Reihe.

Der Zucker. Die mit Salzsäure stark imprägnirte alkoholische Flüssigkeit, aus welcher die Chinovasäure abgeschieden wurde, nimmt bald eine bräunliche Farbe an; die Wirkung der Salzsäure auf die darin befindliche Zuckerart. Sie muss deshalb rasch von der Salzsäure befreit werden.

Dies geschah einmal nach der Methode von Rochleder ¹⁾ und zum andern in folgender Weise: Der sehr saure Alkohol wird mit wasserfreiem kohlensauren Natron bis zur Neutralisation versetzt, filtrirt, ein wenig mit stärkstem Alkohol nachgewaschen, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand im Wasserbade vollkommen eingedampft. Die dickliche Masse mit Wasser behandelt, das ungelöste Flockige abfiltrirt, neuerdings eingedampft und nun der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen.

Das Eindampfen und Behandeln mit Alkohol wiederholte man, im Falle die Flüssigkeit gefärbt war; es wurde dann zuvor die wässrige Lösung mit Kohle entfärbt.

Statt der Soda bediente man sich mit demselben Erfolge des kohlensauren Bleioxyds.

Der nach dem Verdunsten der alkoholischen Lösung hinterbleibende Zucker ist nicht Traubenzucker, sondern kommt (ohne damit eine Identität behaupten zu wollen) dem Manitan Berthelot's sehr nahe. — Er ist unkrystallinisch, hat aber eine Neigung zum Festwerden, sehr hygroskopisch, in Alkohol ganz löslich.

Sein Geschmack ist fade, schwach bitter; beim Erwärmen nimmt man einen caramelartigen Geruch wahr.

¹⁾ Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wissenschaften. XXIV. Band, S. 34.

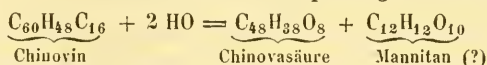
Seine Lösung reducirt eine alkalische Kupferoxydlösung nur, wenn sie concentrirt ist. Eine quantitative Bestimmung seiner Menge im Chinovin ist darum nicht ausführbar. Bei 100° getrocknet, wurde gefunden:

0·2320 Grm. Substanz gaben 0·3724 Grm. Kohlensäure u. 0·1618 Grm. Wasser,

	$C_{12}H_{12}O_{10}$	gefunden
C	43·90	43·34
H	7·37	7·72

Setzt man ihn sehr anhaltend der Temperatur des Wasserbades aus, so verliert er (wie wenn Mannitan theilweise in Mannid überginge) noch etwas Wasser. —

Benützt man die im Vorstehenden gegebenen Daten über die Zusammensetzung der Chinovasäure und der damit verbundenen Zuckerart zur Bildung eine Formel für das Chinovin, so gelangt man zu $C_{60}H_{48}O_{16}$ und der Ausdruck seiner Spaltung wird zu:



Die Analysen Schnedermann's ¹⁾ entsprechen dieser Zusammensetzung vollständig:

	Berechnet	I.	II.	III.	IV.
C_{60}	67·16	67·07	67·04	67·34	67·06
H_{48}	8·95	8·96	8·95	8·91	9·13
O_{16}	23·89				

Durch anhaltendes Trocknen zwischen 160—180° kann das Chinovin noch Wasser verlieren, wie ich und auch Schwarz ²⁾ gefunden haben, eine Erscheinung, die sich mit dem Verhalten des sich darin befindenden Zuckers leicht in Einklang bringen lässt.

	$C_{60}H_{48}O_{16}-HO$ berechnet	gefunden Hlasiwetz	$C_{60}H_{48}O_{16}-2HO$ berechnet	gefunden R. Schwarz
C	68·31	68·33	69·49	68·90 68·88
H	8·91	9·03	8·88	8·85 8·87

Es erklärt sich ferner aus der eben dargelegten Zusammensetzung des Chinovins, wie bei der Destillation desselben mit Kalk Metaceton und eine aldehydartige Flüssigkeit entstehen können. Sie kommen auf Rechnung der Zuckerart, während das harzige Destillationsproduct von der Chinovasäure herrührt ³⁾.

¹⁾ Annal. d. Ch. XLV, 277.

²⁾ Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wissenschaften, 1851, Märzheft.

³⁾ Ebendasselbst.

Ob das Chinovin mit den, demselben so sehr ähnlichen und auch in ihrer Zusammensetzung ihm sehr gleichenden Stoffen, welche die Zersetzung des Caïncins (Caïncinsäure), Saponins . . . liefert, wirklich identisch ist, wird sich jetzt entscheiden lassen, wenn eine wiederholte Untersuchung auch die Identität einer, aus demselben zu erhaltenden Chinovasäure feststellt.

Bezüglich des Caïncins habe ich selbst die, einer Identität das Wort redende grosse Ähnlichkeit des Spaltungsproductes desselben mit dem Chinovin hervorgehoben ¹⁾. Es war damals nicht möglich mehr der Gründe anzuführen, als geschehen; nach dem Vorstehenden wird der wichtigste noch beizubringen sein.

Gewiss ist, dass diese Körper (Caïncin, Saponin . . .) nunmehr schon einer andern Auffassung unterliegen werden, als bisher. Sie zerfallen mit Säuren in Traubenzucker und einen zweiten Körper, der selbst wieder in seiner Weise ein Glukosid ist.

Die Thatsache also, dass Glukoside zwei verschiedene Zuckerarten einschliessen können, wie ich beim Phloridzin zuerst gezeigt habe, erhält dadurch der Beweise mehr, und ich werde Gelegenheit haben, in nächster Zeit noch einen weiteren dafür kennen zu lehren.

¹⁾ Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wissenschaften, 1851, Märzheft.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1859

Band/Volume: [35](#)

Autor(en)/Author(s): Hlasiwetz Heinrich Hermann

Artikel/Article: [Über das Chinovin. 503-510](#)