

Cortex Chinae.

Cinchona succirubra Pavon und andere. — Rubiaceae — Cinchonoideae — Cinchoneae.

Bestandteile: Chinin, Chinidin, Cinchonin, Cinchonidin und andere Alkaloide¹⁾, Chinasäure, Chinagerbsäure²⁾, Chinovagerbsäure³⁾, Chinovasäure, Kaffeegerbsäure (s. S. 26), Chinovin⁴⁾, Chinarot, Chinovarot, Cupreol und Cinchol⁵⁾.

¹⁾ Aus Cinchonaarten wurden noch isoliert:

Cinchotin (Hydrocinchonin); Cinchamidin, $C_{19}H_{24}N_2O$.

Hydrochinidin; Hydrochinin, $C_{20}H_{26}N_2O$.

Chinamin; Conchinamin, $C_{19}H_{24}N_2O_2$.

Arcin, Cusconin, Concusconin, $C_{23}H_{26}N_2O_4$.

Aus Arten der Gattung Remija wurden isoliert:

Chairamin, Chairamidin, $\left. \begin{array}{l} \text{Conchairamin, Conchairamidin,} \end{array} \right\} C_{22}H_{26}N_2O_4$.

Cuprein, $C_{19}H_{22}N_2O_2$, (ist als entmethyliertes Chinin zu betrachten und kann durch Erwärmen mit Natriummethylat und Jodmethyl in Chinin übergeführt werden (Grimaux und Arnaud, Compt. rend. 112 (1891) 774).

²⁾ Chinagerbsäure spaltet sich beim Kochen mit verdünnten Säuren in Zucker und Chinarot, $C_{28}H_{22}O_{14}$. Chinarot liefert beim Schmelzen mit Kali Protocatechusäure und Essigsäure.

³⁾ Chinovagerbsäure wird bei der Hydrolyse in Chinovarot und Zucker zerlegt.

⁴⁾ Chinovin (Chinovabitter), $C_{30}H_{48}O_8$ oder $C_{38}H_{62}O_{11}$, existiert in zwei isomeren Formen, α - und β -Chinovin, die sich hauptsächlich durch die verschiedene Löslichkeit in Äther und in Essigäther voneinander unterscheiden. Durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung des Chinovins tritt eine Spaltung ein in eine Methylpentose (Chinovose) und in Chinovasäure. Gleichzeitig wird Chinovit, das Äthylglykosid der Chinovose (Äthyl-Chinovosid) gebildet. Chinovasäure findet sich auch in reichlicher Menge in der Wurzel von *Potentilla Tormentilla*, sie bildet ein weißes, kristallinisches Pulver.

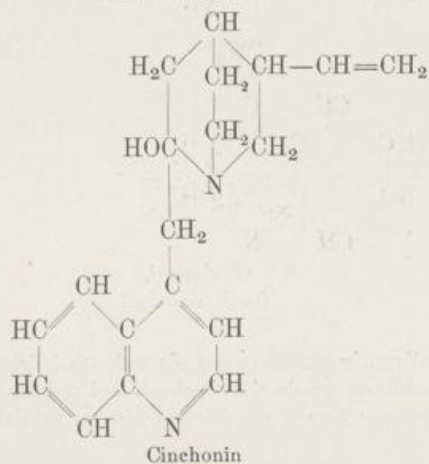
⁵⁾ Cupreol und Cinchol sind phytosterinartige Körper.

Ältere Literatur in Husemann und Hilger, Pflanzenstoffe; Flückiger, Die Chinarinden; Léger, Les Alcaloïdes des Quinquinas; de Vrij, Über Cinchona und ihre Alkaloide; vgl. ferner W. Koenigs, Über das Merochinen und über die Konstitution der Chinaalkaloide A. 347 (1906) 143. Aufsatz von Skraup, Chinaalkaloide in Realenzyklopädie der gesamten Pharmazie, Bd. III. Brühl, Hjelt und Aschan, Die Chinaalkaloide in Roscoe-Schorlemmers Lehrbuch der organ. Chemie, Braunschweig 1901, S. 161. Literatur-Zusammenstellungen in Schmidt, Erforschung der Konstitution und die Versuche zur Synthese wichtiger Pflanzenalkaloide, Stuttgart 1900. Schmidt, Die Alkaloidchemie in den Jahren 1900—1904, Stuttgart 1904. Schmidt, Die Alkaloidchemie in den Jahren 1904—1907, Stuttgart 1907.

Cinchonin, $C_{16}H_{23}N_2O^1$), bildet farblose, durchsichtige luftbeständige Nadeln, welche gegen 250° unter Zersetzung schmelzen.

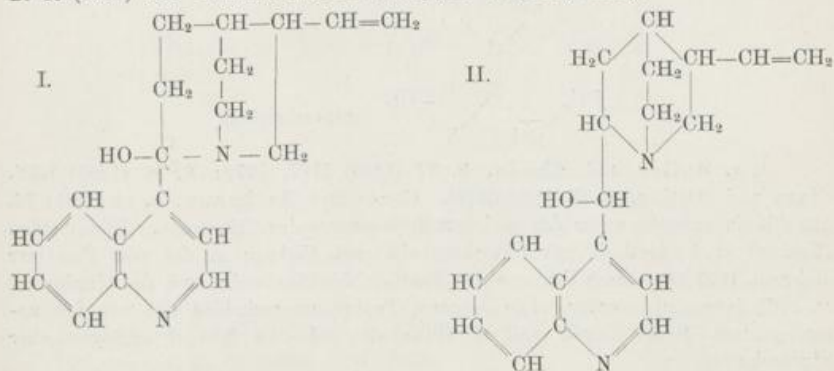
Im Wasserstoff- oder Ammoniakgas-Strom erhitzt, sublimiert es in langen Nadeln. Es löst sich schwer in Wasser, leichter in Alkohol, Äther und Chloroform. In Alkalien und in Petroläther ist es fast unlöslich. Die Lösungen des Cinchonins und seiner Salze sind rechtsdrehend, die Größe der Ablenkung ist abhängig von der Natur des Lösungsmittels.

Dem Cinchonin ist folgende Struktur²⁾ erteilt worden:

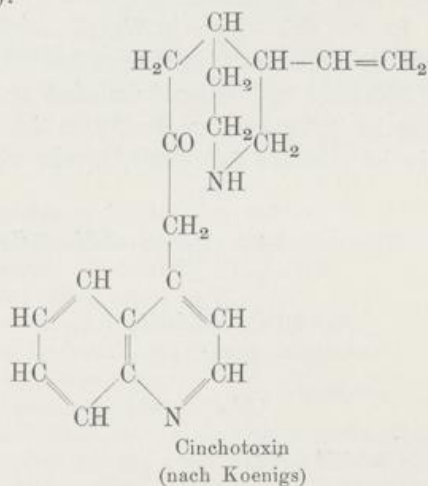


¹⁾ Pelletier und Caventou, Ann. chim. phys. [2] 15 (1820) 291, 337. Skraup, A. 197 (1879) 353. Hesse, A. 205 (1880) 211.

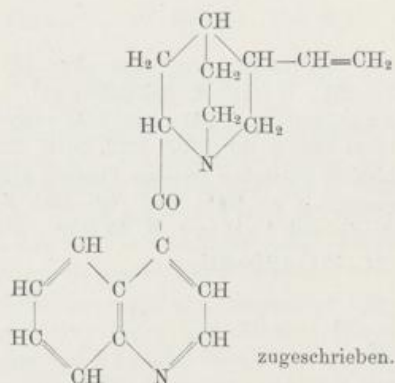
²⁾ Dieser von Koenigs (vgl. A. 347 (1906) 143) vorgeschlagenen Formel sind von Rabe (A. 350 (1906) 180; B. 40 (1907) 2013, 2016, 3280, 3655; B. 41 (1908) 62) folgende, durch zahlreiche Tatsachen gestützte Formeln gegenüber gestellt worden, die auch dem Chinin zugrunde zu legen sind (vgl. auch Bernhart und Ibele, B. 40 (1907) 648. Rhode und Antonay, B. 40 (1907) 2329):



Durch anhaltendes Kochen mit Essigsäure oder durch Erhitzen mit Glycerin auf 180° tritt eine Umlagerung ein und es entsteht Cinchotoxin¹⁾:

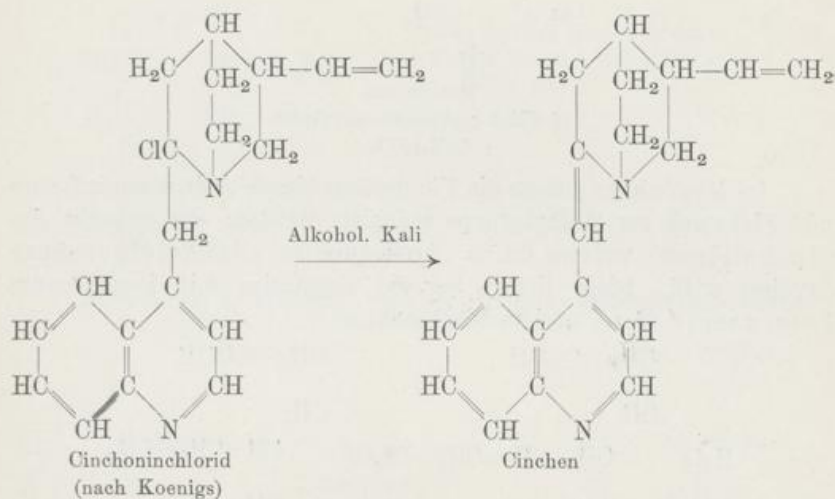


Von diesen Formeln ist die zweite die wahrscheinlichste. Es ist Rabe gelungen, aus den Produkten, welche das Cinchonin bei der Oxydation mit Chromsäure liefert, das entsprechende Keton, das Cinchoninon, zu isolieren. Diesem Keton wird die Formel

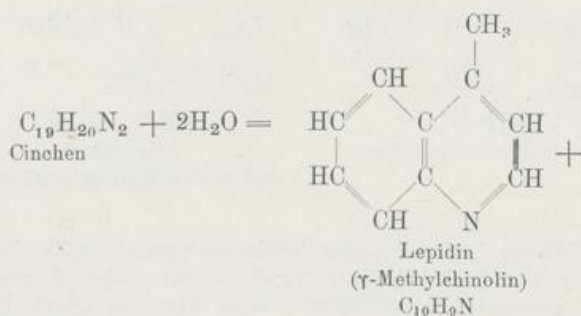


¹⁾ v. Müller und Rhode, **B. 27** (1894) 1187, 1279; **B. 28** (1895) 1056. Claus und Müller, **B. 13** (1880) 2290. Claus und Mallmann, **B. 14** (1881) 76. Aus Chinin entsteht unter den gleichen Bedingungen das Chinotoxin. Diese beiden „Toxine“ sind identisch mit Cinchoninon und Chinicin, die von Pasteur (Jahresb. 1853 474) durch Erhitzen der Bisulfate des Cinchonins und des Chinins auf ca. 130° dargestellt wurden. Die isomeren Toxine unterscheiden sich von den ursprünglichen Basen durch größere Giftigkeit und den Mangel antipyretischer Eigenschaften.

Durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid wird Cinchoninchlorid gebildet, das durch alkoholisches Kali in Cinchen¹⁾, die Anhydroverbindung des Cinchonins übergeführt wird:

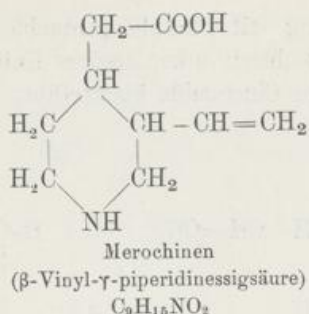


Cinchen zerfällt beim Erhitzen mit 20%iger Phosphorsäurelösung auf 170—180° in Lepidin und Merochinen²⁾:

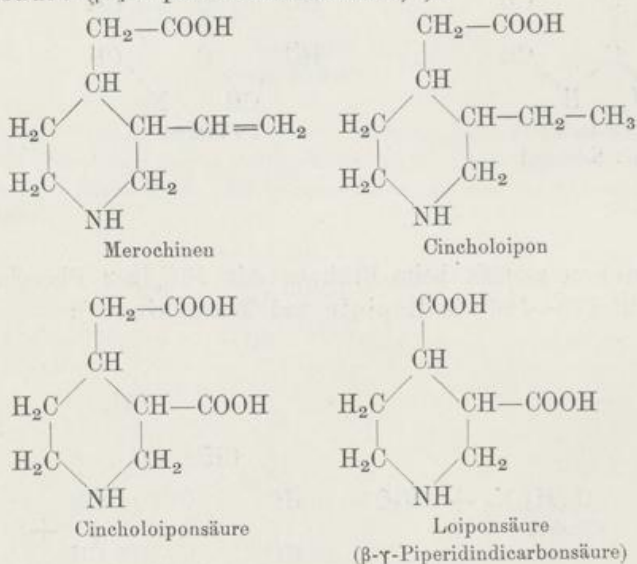


¹⁾ Koenigs und Comstock, **B.** 17 (1884) 1984; 18 (1885) 1219.

²⁾ Koenigs, **B.** 27 (1894) 1501, 2290.



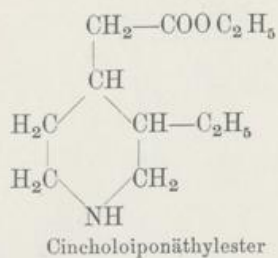
Im Merochinen kann die Vinylgruppe durch Jodwasserstoffsäure und Zinkstaub zur Aethylgruppe reduziert werden. Es entsteht das Cincholoipon, welches durch Chromsäure zu Cincholoiponsäure oxydiert wird. Diese liefert bei der Oxydation mit Permanganat Loiponsäure (β-γ-Piperidindicarbonsäure)¹⁾:



¹⁾ Daß diesen Verbindungen der Pyridinkern zugrunde liegt, ergibt sich aus der Bildung von γ-Methyl-β-äthylpyridin (β-Collidin) aus dem Merochinen beim Erhitzen mit salzsaurer Sublimatlösung. Ferner kann die Cincholoiponsäure mit konzentrierter Schwefelsäure in γ-Methylpyridin übergeführt werden (Skraup, Monatshefte f. Ch. 17 (1886) 368).

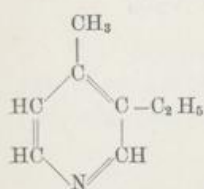
Durch Reduktion der Cinchomeronsäure mit Natrium und Alkohol und darauffolgendes Erhitzen mit Kali entsteht eine Hexahydrocinchomeronsäure, welche mit der Loiponsäure identisch ist (Koenigs, B. 30 (1897) 1326).

Cincholoipon lässt sich überführen in β -Aethylchinucidin, dessen inaktive Form auf synthetischem¹⁾ Wege darstellbar ist:



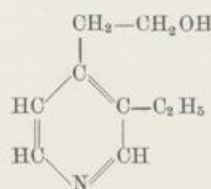
Reduktion des Karboxyls durch
Kochen mit Na. und Alkohol

¹⁾ Koenigs, B. 35 (1902) 1349. Die Synthese verläuft folgendermaßen:

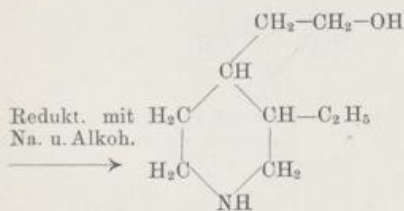


γ -Methyl- β -äthylpyridin
(β -collidin)
(durch Destillat. v. Cincho-
nin mit Alkali darstellbar)

+ HCOH
Formaldehyd

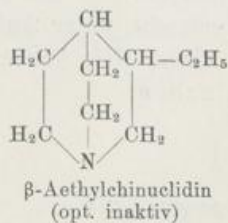
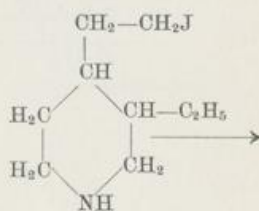


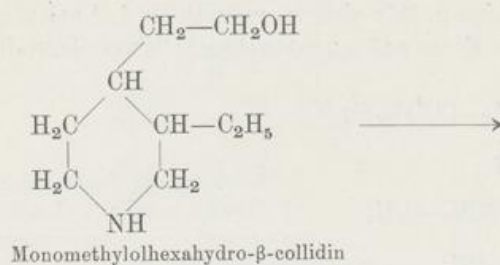
Monomethylol- β -collidin



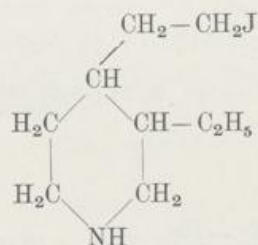
Redukt. mit
Na. u. Alkoh.

Monomethylolhexahydro- β -collidin

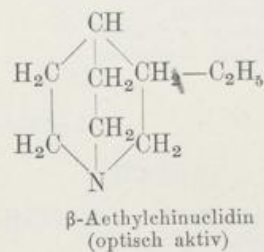




Ersatz des Hydroxyls durch Jod,
Kochen mit HJ u. P

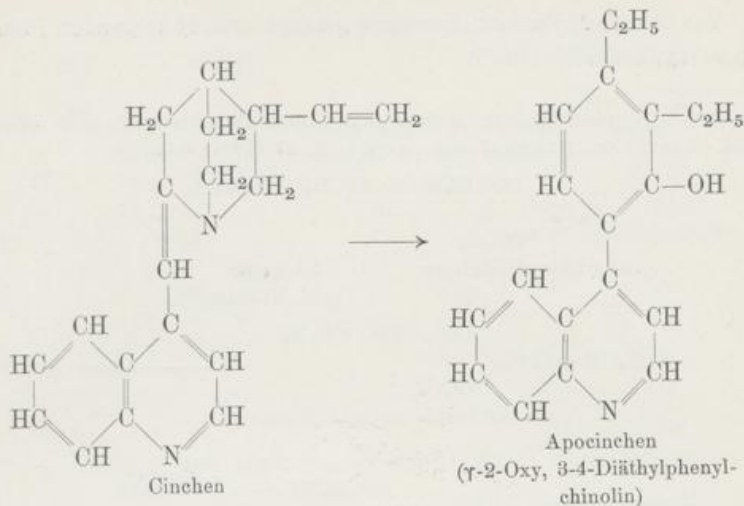


innere Alkylierung beim Stehen der
ätherischen Lösung

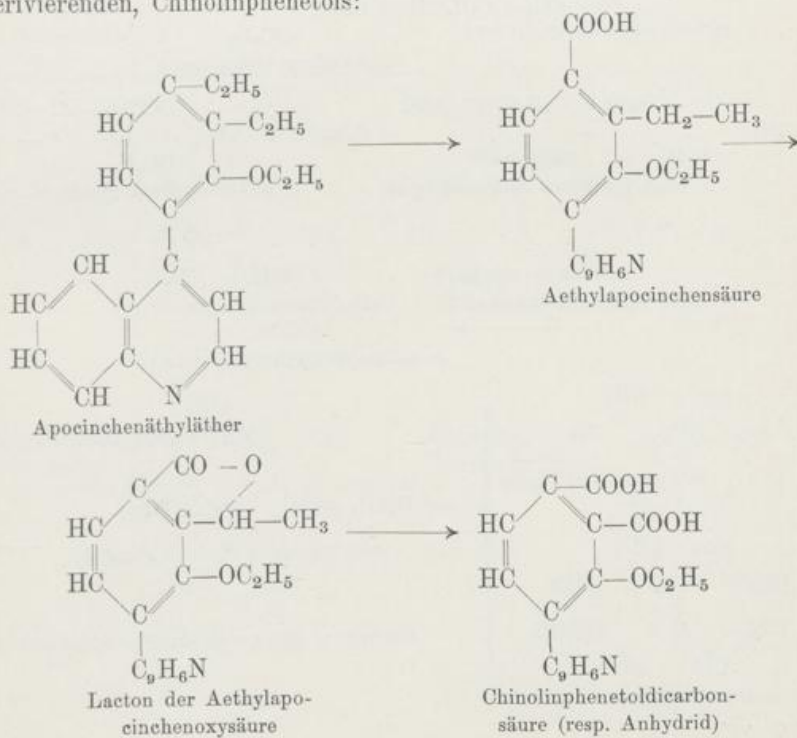


Wird Cinchen längere Zeit mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure gekocht¹⁾, so entsteht, unter Aufnahme von einem Mol. Wasser und Abspaltung von einem Mol. Ammoniak, ein Derivat des γ-Phenylchinolins, das Apocinchen:

¹⁾ Koenigs, B. 26 (1893) 713.

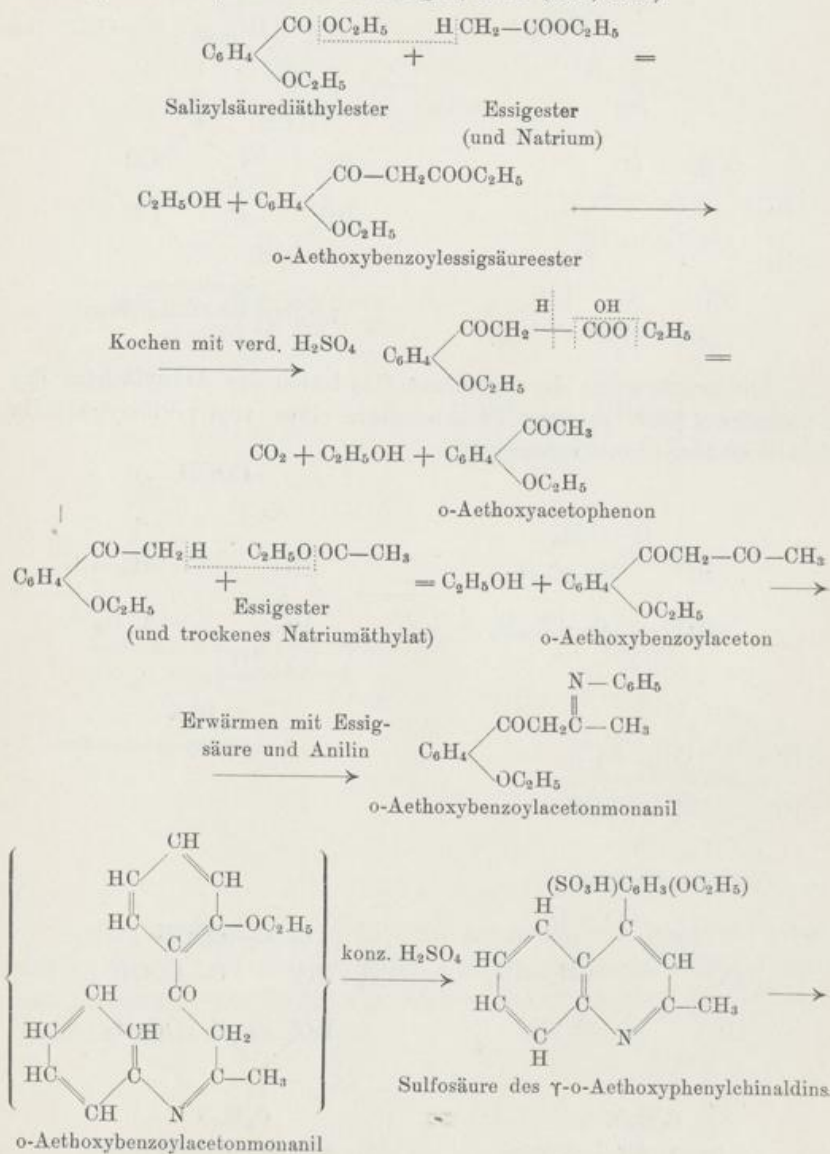


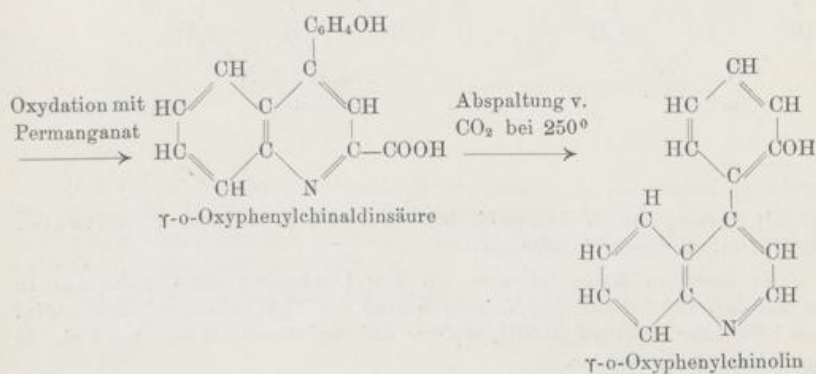
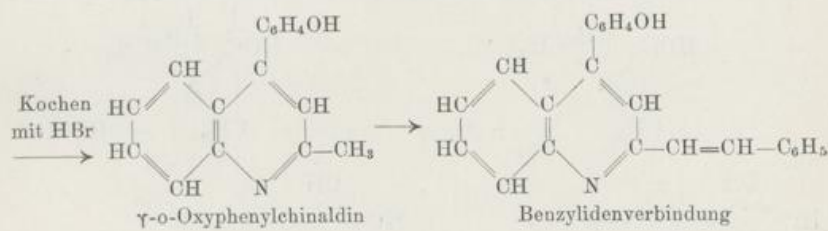
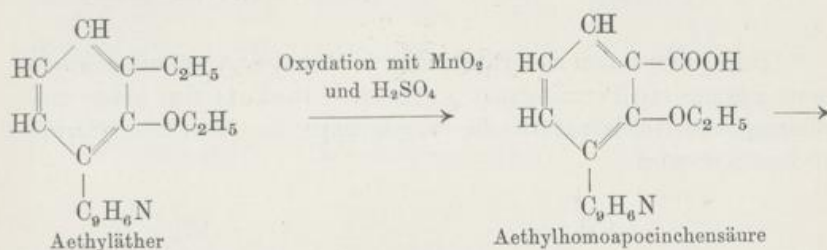
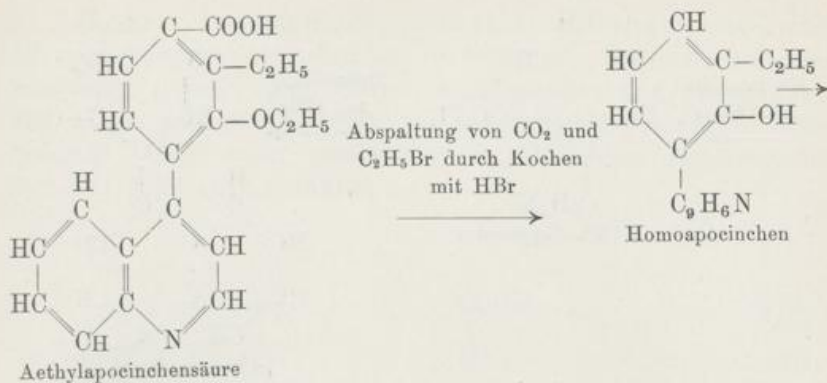
Die schrittweise durchgeführte Oxydation des Aethyläthers des Apocinchens führt zu einer Dicarbonsäure eines, vom γ -Phenylchinolin derivierenden, Chinolinphenetols:

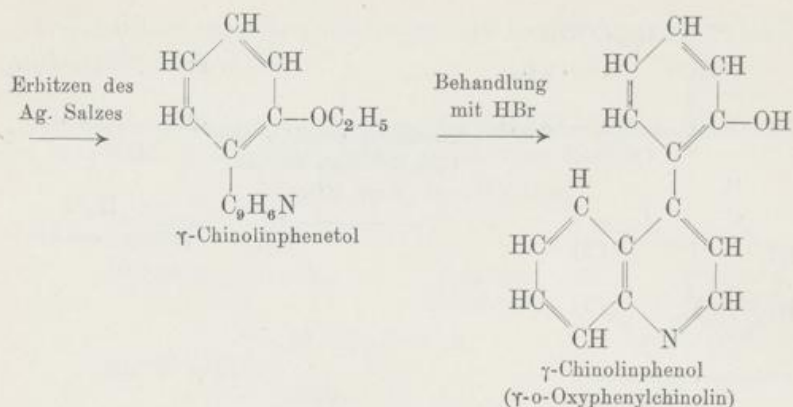


Von der Aethylapocinchensäure gelangt man in folgenden Phasen zu γ -o-Oxyphenylchinolin¹⁾:

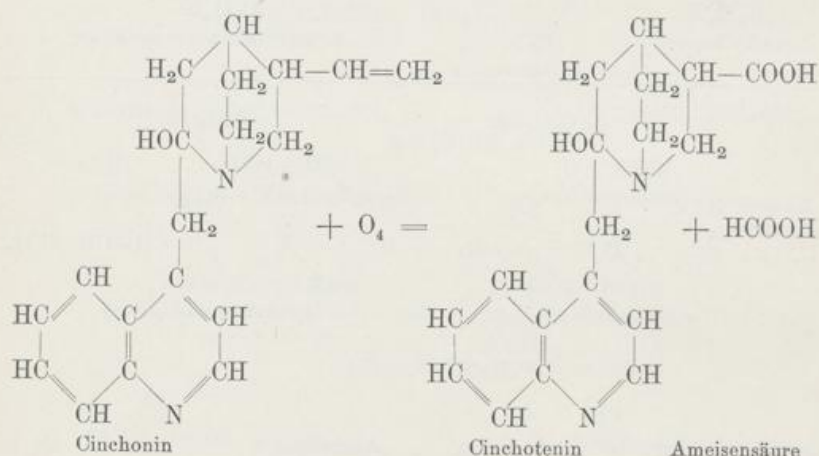
¹⁾ γ -o-Oxyphenylchinolin ist nach folgenden Reaktionen synthetisch erhalten worden (Besthorn, Banzhaf und Jaeglé, B. 27 (1894) 3035):







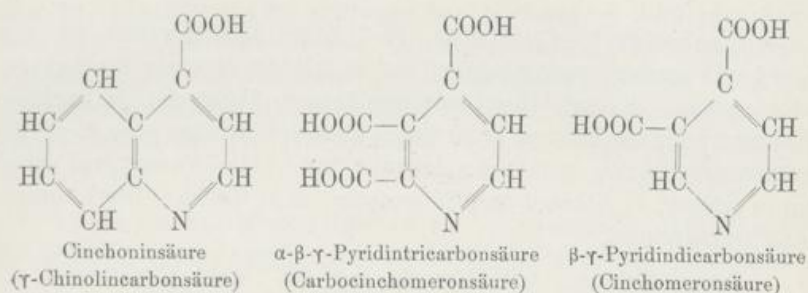
Durch Oxydation des Cinchonins in eiskalter verdünnt-schwefelsauer Lösung mit Permanganat¹⁾ entsteht Cinchotenin, indem unter Bildung von Ameisensäure die Vinylgruppe in die Carboxylgruppe übergeführt wird:



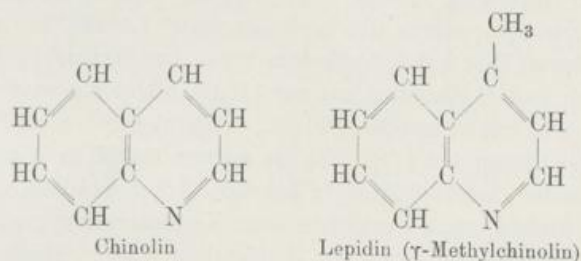
¹⁾ Skraup, A. 197 (1879) 374, 199 (1879) 348; B. 28 (1895) 12. Caventou und Willm, A. Suppl. 7 (1870) 247.

In derselben Weise entstehen aus dem Cinchonidin das Cinchotenidin und aus dem Chinin und Conchinin (Chinidin) das Chitenin und Chitenidin. Diese „Tenine“ enthalten ein CH₂ weniger und zwei Sauerstoffatome mehr als die zugehörigen Chinaalkaloide.

Bei der Oxydation¹⁾ mit Chromsäure, Salpetersäure, alkalischer Permanganatlösung entstehen aus dem Cinchonin, Merochinen, Cincho-
loiponsäure, Cincholoipon. Ferner wird gebildet Cinchoninsäure,
die durch weitere Oxydation in α - β - γ -Pyridintricarbonsäure
übergeht. Aus dieser entsteht durch Kohlensäureabspaltung die
 β - γ -Pyridindicarbonsäure:

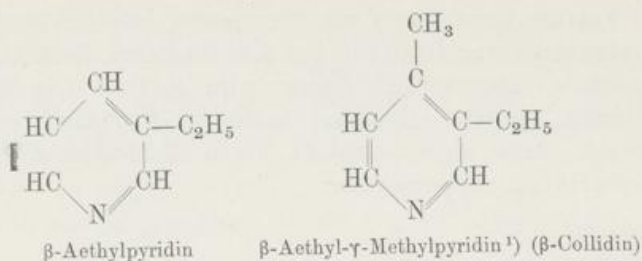


Durch schmelzendes Kali²⁾ wird Cinchonin zerlegt in



¹⁾ Weidel, A. 173 (1874) 76. Weidel und v. Schmidt, B. 12 (1879) 1146. Koenigs, B. 12 (1879) 97; 17 (1884) 1992; 28 (1895) 1988; Skraup, B. 12 (1879) 230; A. 201 (1880) 291; Monatsh. f. Ch. 9 (1888) 783. Hoogewerff und van Dorp, A. 204 (1880) 84, 115.

²⁾ Gerhardt, A. 44 (1842) 279. Butlerow und Wischnegradsky, B. 11 (1878) 1253; B. 12 (1879) 2093. Oechsner de Coninck, Ann. chim. phys. [5] 27 (1882) 469.



— *Cinchonidin*²⁾, $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$, (α-Chinidin, Cinchovatin) ist dem Cinchonin isomer; wahrscheinlich ist es mit ihm strukturidentisch und stereoisomer. Es kristallisiert aus verdünntem Weingeist, je nach der Konzentration der Lösung, in farblosen kleinen Blättchen oder in großen, glänzenden Säulen vom Schmelzpunkt 205°. In Wasser und Äther ist es schwer, in Alkohol und Chloroform leicht löslich. Die Lösungen sind linksdrehend.

Durch Erhitzen mit Glyzerin auf 180° geht Cinchonidin wie das Cinchonin in das isomere, amorphe Cinchonicin (Cinchotoxin) über. Vorsichtige Oxydation mit Permanganat liefert das, dem Cinchotinin entsprechende Cinchotenidin. Auch die übrigen Abbau- und Oxydationsprodukte stimmen mit denjenigen des Cinchonins überein.

— *Chinin*, $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ ³⁾, kristallisiert wasserfrei aus der kochend gesättigten wäßrigen Lösung. In langen, seidenglänzenden Nadeln wird es erhalten, wenn die heiß bereitete Lösung in verdünntem Alkohol längere Zeit auf 30° gehalten wird. Das Hydrat $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ (nach andern Angaben mit nur $1\text{H}_2\text{O}$), bildet ein weißes, kristallinisches, leicht verwitterndes Pulver. Chininhydrat schmilzt bei 57°, wasserfreies Chinin bei 175°. Es ist schwer löslich in Wasser, Benzol und Petroläther, leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. Die Lösungen drehen, nach Verhältnis ihrer Konzentration, nach links. Die wäßrige Chininlösung wird im Sonnenlicht unter Abscheidung von braunen Flocken (Quiniretin) allmählich zersetzt. In der wäßrigen

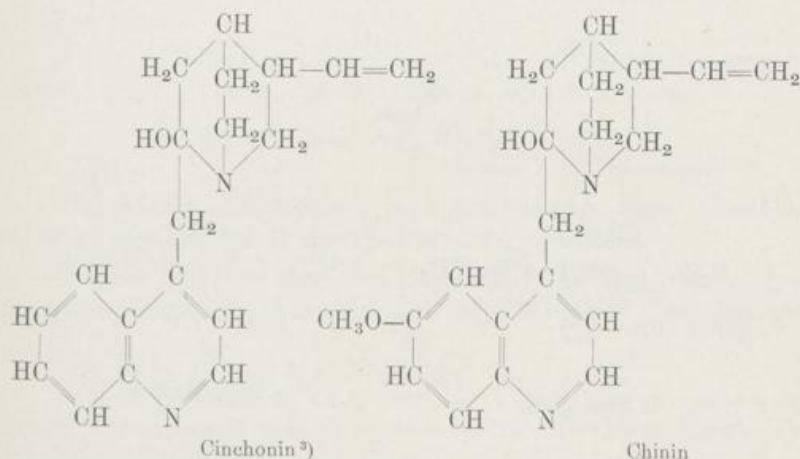
¹⁾ β-Aethylpyridin liefert bei der Oxydation Nikotinsäure, β-Aethyl-γ-methylpyridin Cinchomeronsäure.

²⁾ Winekler, Jahresb. 1847/48, 620. Leers, A. 82 (1852) 147. Hesse, A. 135 (1865) 334; B. 14 (1881) 1890. de Vrij, Pharm. Journ. Trans. [3] 4 121. Skraup und Vortmann, A. 197 (1879) 226.

³⁾ Pelletier und Caventou, Ann. chim. phys. [2] 15 (1820) 291, 337. Strecker, Compt. rend. 39 (1854) 58.

oder alkoholischen Chininlösung wird durch Zusatz von Schwefelsäure Salpetersäure, Phosphorsäure, Arsensäure sowie durch eine Reihe organischer Säuren, wie Ameisensäure, Essigsäure, Weinsäure, Benzoesäure usw. blaue Fluorescenz hervorgerufen. Die Fluorescenz verschwindet auf Zusatz von Halogenwasserstoffsäuren und deren löslichen Metallverbindungen (mit Ausnahme von Sublimat), ferner durch Natriumthiosulfat, Sulfocyankalium und Ferricyanalkalium. Wird eine Chininlösung mit Chlor- oder Bromwasser und dann sofort mit Ammoniak versetzt, so entsteht eine smaragdgrüne Färbung — Thalleiochinreaktion¹⁾. Aus einer heißen, mit Schwefelsäure und Alkohol bereiteten, mit Jodwasserstoffsäure und alkoholischer Jodlösung versetzten Chininlösung scheiden sich beim Erkalten grüne Kristalle von schwefelsaurem Jodchinin oder Herapathit ($4C_{20}H_{24}N_2O_2, 3H_2SO_4, 2HJ, 4J + 3H_2O$) aus.

Chinin ist das Methoxylderivat des Cinchonins²⁾. Wie sich aus den Abbauprodukten ergibt, steht die Methoxylgruppe im Chinolinkerne:



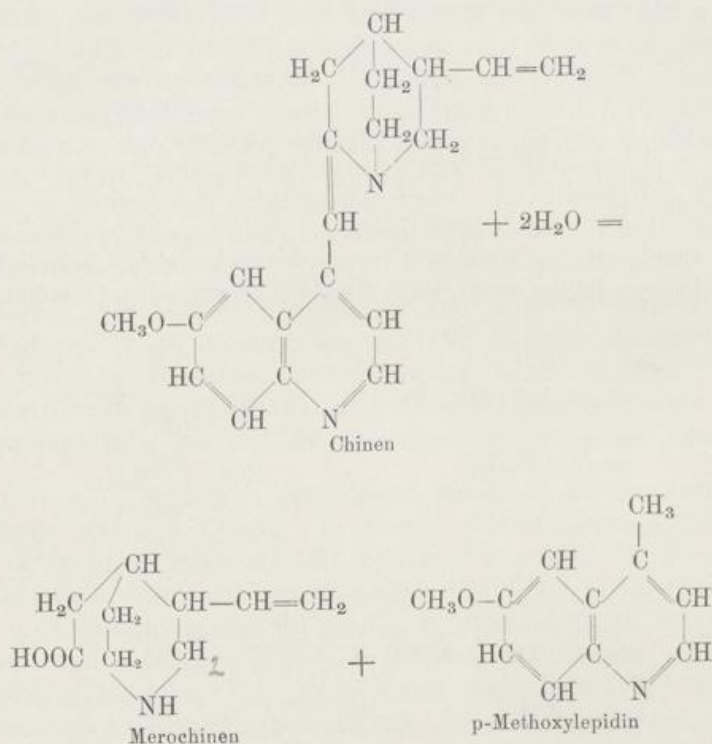
¹⁾ Die Thalleiochinreaktion ist auf den im Chininmolekül enthaltenen Rest des p-Methoxychinolins zurückzuführen. Skraup, Monatsh. f. Ch. 6 (1886) 764. Vgl. Fühner, Zur Kenntnis der Thalleiochinreaktion, Arch. d. Pharm. 244 (1906) 602. Vondrasek, Chem. Zeitg. 1908, Rep. 461.

²⁾ Hesse, A. 205 (1880) 314. Lippmann und Fleißner, Monatsh. f. Ch. 16 (1895) 34.

³⁾ Vgl. die Rabesche Cinchoninformel II, S. 71.

Anhaltendes Kochen mit Essigsäure oder Erhitzen mit Glyzerin auf 180° bewirkt die Umlagerung in Chinotoxin (Chinicin). Mit Phosphorpentachlorid entsteht Chininchlorid, das mit alkoholischem Kali in Chinen, die Anhydrobase des Chinins übergeführt wird ¹⁾.

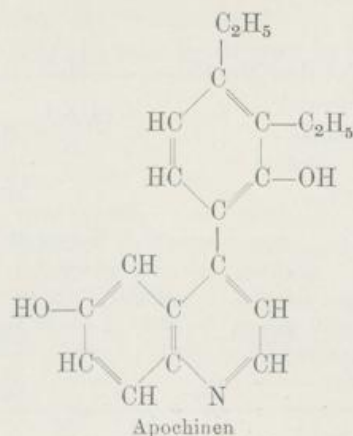
Als Spaltungsprodukte entstehen bei der Hydrolyse des Chinens Merochinen und p-Methoxylepidin:



Anhaltendes Kochen mit Bromwasserstoffsäure spaltet den Stickstoff aus der „zweiten Hälfte“ ²⁾ des Chinens in Form von Ammoniak ab und unter Aufnahme von einem Molekül Wasser entsteht das Apochinen:

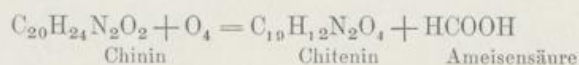
¹⁾ Comstock und Koenigs, **B. 17** (1884) 1984; **18** (1885) 1219; **B. 20** (1887) 2510, 2674. Koenigs, **B. 23** (1890) 2669; **27** (1894) 900; **29** (1896) 372.

²⁾ Als „zweite Hälfte“ wird der bicyklische, mit dem Chinolinkern verknüpfte Teil der Chinaalkaloide bezeichnet.



Durch Erhitzen mit Chlorzinkammoniak und Salmiak wird Apochinen zunächst in Amidoapochinen übergeführt. Dieses geht durch Diazotieren und Kochen mit Alkohol und Kupferpulver in Apocinchen über.

Bei vorsichtiger Oxydation des Chinins mit Kaliumpermanganat entsteht das Chitenin (vgl. die Bildung von Cinchotenin):

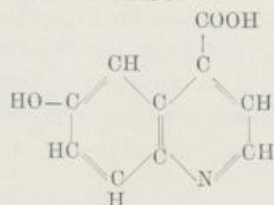


Durch Jodwasserstoffsäure wird aus Chitenin unter Abspaltung der Methylgruppe des Methoxyls Chitenol¹⁾ gebildet.

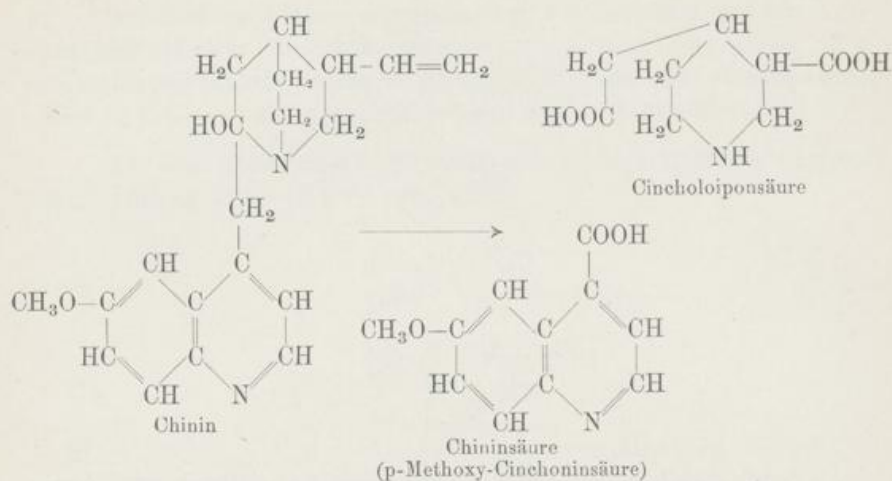
Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert das Chinin Cincholoiponsäure und Chininsäure (außerdem auch Merochinen und Cincholoipon)²⁾:

¹⁾ v. Bucher, Monatsh. f. Ch. 14 (1893) 598.

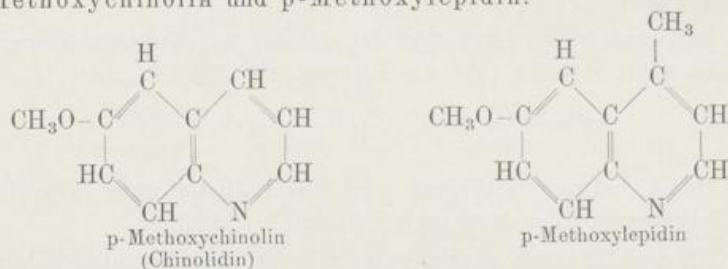
²⁾ Skraup, Monatsh. f. Ch. 2 (1881) 591; 4 (1883) 695; 10 (1889) 39, 220. Chininsäure geht beim Erhitzen mit Salzsäure auf 220—230° unter Abspaltung der Methylgruppe über in Xanthochinsäure:



die bei 310° schmilzt und unter Kohlensäureabspaltung p-Oxychinolin bildet. Permanganat oxydiert die Chininsäure, wie die Cinchoninsäure zu α-β-γ-Pyridintricarbonsäure (Carbocinchomeronsäure).



Durch schmelzendes Kali wird Chinin in ähnlicher Weise zerlegt wie Cinchonin, an Stelle von Chinolin und Lepidin entstehen jedoch p-Methoxychinolin und p-Methoxylepidin:



*Chinidin*¹⁾, $C_{20}H_{24}N_2O_2$ (Conchinin), (β -Chinin, β -Chinidin, kristallisiertes Chinoidin, Chinotin, Pitayin) ist sehr wahrscheinlich mit dem Chinin strukturidentisch und stereoisomer. Es kristallisiert aus Wasser, Alkohol oder Äther in Verbindung mit diesen Lösungsmitteln, aus Benzol scheidet es sich wasserfrei ab. Schmelzpunkt 170°. Die Lösungen des Chinidins drehen nach rechts, sie zeigen, wie diejenigen des Chinins die Grünfärbung mit Chlorwasser und Ammoniak und die blaue Fluoreszenz nach Zusatz von Oxysäuren.

Die Abbauprodukte sind dieselben wie beim Chinin. In nachstehenden Übersichten ist das Verhalten der wichtigsten China-Alkaloide zusammengestellt²⁾:

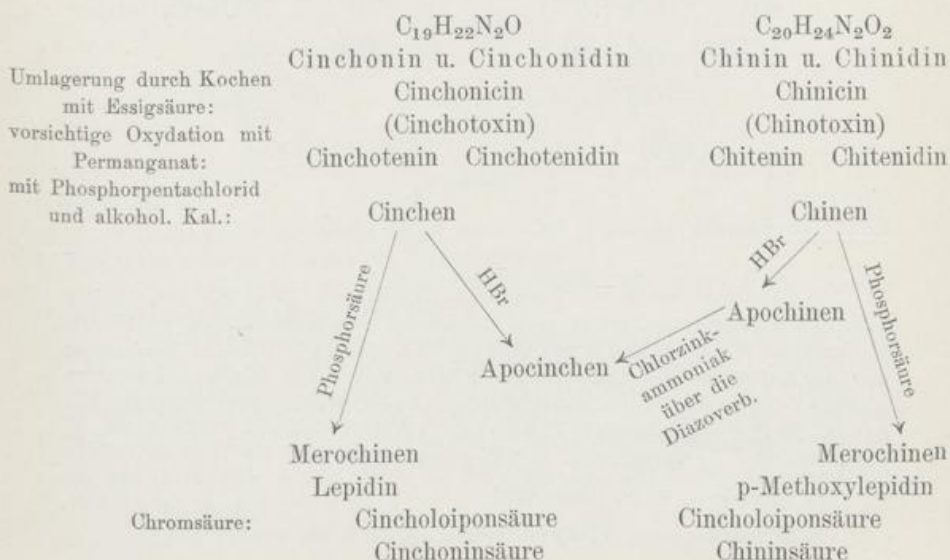
¹⁾ Henry und Delondre, Jour. d. Pharm. [2] 19, 623; 20, 157. van Heijningen, A. 72 (1849) 302. Pasteur, Compt. rend. 36 (1853) 26. Hesse, A. 146 (1868) 357; 166 (1873) 232; 174 (1874) 337.

²⁾ Kerner, Arch. d. Pharm. 216 (1880) 272.

Drehen die Polarisationssebene nach links
Die Tartrate sind im Wasser schwer löslich

Die Lösungen in Sauerstoffsäuren fluorescieren blau. Die Lösungen der Salze geben mit Chlorwasser und Ammoniak eine Grünfärbung. Die freien Basen bilden kristallisierte, leicht verwitternde Hydrate.	Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_2$ In Äther leicht löslich. Die meisten Salze sind weit schwerer löslich als die entsprechenden der übrigen Chinabasen. Bildet einen in Alkohol schwer löslichen Herapathit.	Cinchonidin $C_{19}H_{22}N_2O$ In Äther sehr schwer löslich. Bildet als Hydrochlorid derbe, große wasserhelle Kristalle. Das Sulfat scheidet sich in verschiedenen Formen mit verschiedenem Wassergehalt ab.	Die sauren Lösungen fluorescieren nicht und geben mit Chlorwasser und Ammoniak keine Grünfärbung. Die freien Basen kristallisieren wasserfrei.
	Chinidin (Conchinin) $C_{20}H_{24}N_2O_2$ In Äther schwer löslich. Bildet ein in Wasser und in Alkohol sehr schwer lösliches Hydrojodid.	Cinchonin $C_{19}H_{22}N_2O$ In Äther am schw. löslich. Wird aus mäßig verdünnten Lösungen durch Jodkalium nicht gefällt. Das Hydrojodid ist in Alkohol leicht löslich.	

Drehen die Polarisationssebene nach rechts
Die Tartrate sind in Wasser relativ leicht löslich.

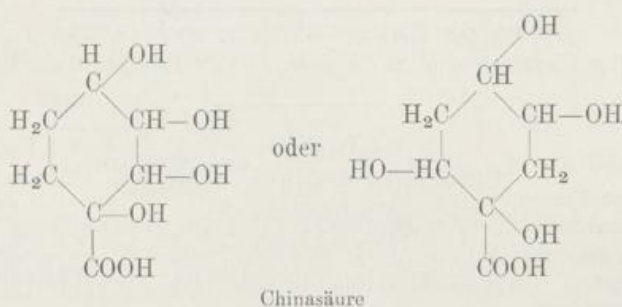


Chinasäure¹⁾, $C_7H_{12}O_6 + H_2O$, kristallisiert in Prismen, welche bei 162° schmelzen und in Wasser leicht, weniger leicht in Alkohol löslich sind. In Äther lösen sie sich fast gar nicht. Die wäßrige Lösung schmeckt sauer und ist linksdrehend.

Beim Erhitzen auf 220° entsteht das bei 198° schmelzende Chinid, ein Lakton der Formel $C_7H_{10}O_5$, das beim Erhitzen mit Barytwasser inaktive Chinasäure liefert²⁾. Durch trockene Destillation zerfällt Chinasäure in Phenol, Benzoësäure, Salizylaldehyd und Hydrochinon. Letzteres entsteht auch beim Kochen mit Wasser und Bleisuperoxyd. Wird Chinasäure mit Braunstein und Schwefelsäure destilliert, so entsteht Chinon³⁾.

Durch Brom und Wasser, durch Schmelzen mit Kali, durch Behandlung mit Bromwasserstoffsäure, sowie durch Gärung des Calciumsalzes an der Luft mit Spaltpilzen wird aus Chinasäure Protocatechusäure gebildet.

Die Chinasäure ist als Tetraoxycyclohexancarbonsäure aufzufassen, deren Konstitution einer der beiden nachstehenden Formeln entspricht:



¹⁾ Chinasäure wurde von Hofmann (Crel's Ann. II (1790) 314, in den Chinarinden aufgefunden, sie ist auch enthalten in den Kaffeebohnen, im Heidelbeerkraut, im Wiesenheu und in den Blättern der Zuckerrübe. Mit der Untersuchung und der Aufklärung der Konstitution der Chinasäure haben sich namentlich beschäftigt Vauquelin, Liebig und Wöhler, Baup, Hesse, Fittig und Hildebrand, Erwig und Koenigs, Eykmann. Vgl. Echtermeier, Arch. d. Pharm. 244 (1906) 37. Knöpfer, Arch. d. Pharm. 245 (1907) 77.

²⁾ Eykmann, B. 24 (1891) 1297.

³⁾ Woskresensky, A. 27 (1838) 268.