Die Nachweisung der Alkaloide nach Stass' Methode erleidet durch die eben beschriebene Aufsuchung des Pikrotoxins keine Aenderung.

Jena, den 8. December 1857.

Nachschrift.

Nur wenige Wochen noch sollte der vielversprechende junge Mann unter den Lebenden sein! An den Folgen eines Sturzes auf den Kopf starb Herr G. Günkel am 6. Januar d. J. Er hatte im Herbst des vergangenen Jahres seine pharmaceutische Staatsprüfung in Meiningen sehr gut bestanden und widmete sich nun mit neuem Eifer den chemischen Studien. Da ereilt ihn nach fröhlichem Beisammensein mit seinen Freunden in der Neujahrsnacht das dunkle Geschick und reisst ihn hinweg. Ihm sei die Erde leicht!

Jena, den 7. März 1858. Dr. H. Ludwig.

Beiträge zur Kenntniss der chemischen Bestandtheile der Früchte von Hyaenanche globosa Lamb., Euphorbiaceae;

von

Dr. J. B. Henkel in Würzburg.

Bevor ich das Resultat meiner vorliegenden Untersuchung der Oeffentlichkeit übergebe, fühle ich mich gedrungen Herrn Professor Dr. Rochleder in Prag, welcher die Güte hatte, mir das Material zu derselben an die Hand zu geben, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen, wie nicht minder Herrn Privatdocenten Dr. Schwarzenbach an hiesiger Hochschule, welcher mich freundlichst mit Rath und That unterstützte und in dessen chemischem Laboratorio die Untersuchung ausgeführt wurde. Die untersuchten Früchte wurden durch den um die Wissenschaft schon so sehr verdienten Herrn Consul Apotheker Dr. Juritz in der Capstadt nach Europa gesandt und ergriff ich mit Vergnügen die sich mir bietende Gelegenheit, zur Kenntniss der chemischen Bestandtheile der so interessanten Familie der Euphorbiaceen etwas beitragen zu können.

Die meisten Pflanzen dieser Familie finden sich in

Amerika, Asien und Afrika, nur eine geringe Anzahl in Europa, die wenigstens in Australien. Schon eine flüchtige Musterung der einzelnen Glieder dieser Familie zeigt zur Genüge, dass nicht leicht eine andere Familie diese Mannigfaltigkeit der Bestandtheile besitzt, wie die Euphorbiaceen, wodurch eben auch die Benutzung der einzelnen Pflanzen und ihrer Producte zu den verschiedensten Zwecken bedingt wird. Während wir nämlich einmal Pflanzen begegnen, welche als Nahrungsmittel dienen, finden wir in derselben Familie die heftigsten Gifte; ebenso liefern die Samen einzelner Species scharfe narkotisch-purgirende Oele, während andere milde, zum Theil zu Speisen verwendbare Oele geben. Die Rinden einiger Euphorbiaceen dienen als Fiebermittel, die Wurzeln anderer werden in ihrem Vaterlande als *Emetica* verwendet. Als besonders charakteristisch für diese Familie ist jedoch das Vorkommen eines eigenthümlichen Milchsaftes zu betrachten, welcher bei allen Euphorbiaceen, fast mit einziger Ausnahme des im eingetrockneten Zustande als „Federharz, Caoutchuc" allgemein bekannten milden Milchsaftes der *Siphonia elastica P. (Hevea guyanens. Aubl.)* stets von einer eigenen Scharfe begleitet ist. Die Farbe dieses Milchsaftes ist weiss bis blassgelblich mit wenigen Ausnahmen, wie *Conceveiba guyanens. Aubl.* grünlich, bei *Adenoropium Roxburghii* gelblich gefärbt; eine besondere Eigenthümlichkeit besitzt der Milchsaft der *Euphorbia phosphorea Mart.*, welcher beim Ausfliessen in warmen Nächten eine deutliche Phosphorescenz darbieten soll. Als besonders gefährlich durch ihren scharfen Milchsaft sind anzuführen: Die furchtbare *Hippomane Mancinella L.*, deren Saft ätzend scharf ist und als Pfeilgift verwendet wird, wie auch das Unterstehen unter diesem Baum bei einem Regen die qualvollsten Schmerzen, selbst den Tod verursachen kann; ebenso ist *Hura crepitans L.* durch scharfen Milchsaft, welcher unter dem Namen „*Assacou*" in der Dermiatrie Verwendung findet, bekannt. Der Blindbaum — *Excoecaria Agallocha L.*, welcher das

kostbare Aloëholz liefert, hat seinen Namen daher, dass der bei dem Fällen ausspritzende Milchsaft Erblindung verursacht, wenn er in das Auge des Fällenden geräth. Hierher gehört auch noch der als *Acre rubefaciens* officinelle eingetrocknete Milchsaft von *Euphorbia antiquorum L., E. canariensis L., E. officinal. L.* und *E. trigona Haw.* — die sogenannte *Resina euphorbii.*

Scharfe fette Oele finden sich vorzüglich bei *Croton Tiglium L., Croton Pavana Ham.,* und bei *Jatropha Curcas L.* etc.; die beiden erstern liefern das officinelle „*Oleum crotonis*", letztere Species das in Amerika gebräuchliche „*Oleum infernale*", während die Samen von *Ricinus communis L.* ein mildes purgirendes Oel liefern, welches erst beim Ranzigwerden eine Schärfe annimmt, und das Oel von dem Samen der *Omphalea triandra Aubl.* in Westindien als Speiseöl benutzt wird.

Als Fiebermittel dienen die Rinden von *Croton Eluteria Sw.*, die Cascarillrinde, ebenso die Rinden von *Croton nitens Sw.* und *C. cascarilloides Vahl.*, wie auch die als *Cort. copalche* vorkommende Rinde von *Crot. pseudochina Schlecht.*; auch die Rinde von *Mabea fistulifera Mart.* dient zu gleichem Zwecke.

Emetische Wirkung besitzen viele Pflanzen dieser Familie, doch finden nur einzelne zu diesem Zwecke Anwendung, wie die Wurzel von *Pedilanthus tithymaloides Poit., Euphorbia ipecacuanha L.* und andere.

Als Nahrungsmittel finden wir vorzugsweise verwendet: *Manihot utilissima Pohl.*, die „*Juca amarga*" der Bewohner des tropischen Amerikas, deren Wurzel im frischen Zustande einen heftig wirkenden, giftigen und flüchtigen Stoff enthält, welcher merkwürdiger Weise (nach Henry und Boutron-Charlard) Blausäure sein soll und durch Auswaschen, Auspressen und Rösten entfernt werden muss, um die Wurzel zum Genuss fähig zu machen. Diese Speise macht als „*Cassava, Mandiocca,* oder *Tapiocca*" eines der wichtigsten Nahrungsmittel jener Gegenden aus. Auch die von jenem flüchtigen giftigen Stoff freien Wurzeln von *Manihot Aipi Pohl.* und *M. Janipha P.* werden

als süsse *Cassava* — *Juca dolce* — genossen. Ausserdem dienen die Früchte von *Cicca disticha L.*, *C. racemosa Lour.*, in *Cochinchina*, ferner das Mark der Früchte von *Pierardia sapida Roxb.* in Indien, die gerösteten Wurzeln von *Cnidoscolus quinquelobus Pohl.* in Mexiko, etc. als Nahrungsmittel.

Auch Farbstoffe bieten einige Species dieser Familie, wie z. B. *Crozophora tinctoria Adr. Juss.* einen blauen, und *Croton Draco Schlecht.*, *C. sanguifluus Kunth* etc. einen rothen, Drachenblut-ähnlichen Stoff.

Bitterstoffe, flüchtige Oele kommen gleichfalls bei einigen vor, am reichhaltigsten jedoch Gerbstoff, Harze, Fette, narkotisch wirkende und emetisch purgirende Stoffe, deren Natur jedoch noch nicht genau erkannt ist. An organischen Basen hingegen ist diese Familie sehr arm, indem bis jetzt nur ein einziges Alkaloid mit Sicherheit erwiesen ist, nämlich das *Buxin*, welches von Fauré in der Rinde von *Buxus sempervirens L.* entdeckt wurde. Das von Boussingault und Rivero im Milchsaft von *Hura crepitans* entdeckte „Hurin" ist nicht näher bekannt.

Diese kurze Uebersicht beweist, wie grosses Interesse die Untersuchung einer bis jetzt nicht näher bekannten Pflanze aus dieser Familie bietet. Die Früchte der *Hyaenanche globosa* werden wegen ihrer giftigen Eigenschaften verwendet, weshalb dieselben gerade geeignet schienen zu einem Versuch, den giftigen Stoff zu isoliren und wo möglich dadurch einige Einsicht in die Natur der deletären Stoffe dieser Familie zu erlangen.

Die Pflanze selbst, von welcher die fraglichen Früchte abstammen, gehört in die Abtheilung der *Ricineae*, und ist bei uns wenig bekannt; dieselbe wurde von Lambert in dessen: *Description of the genus Cinchon. T. 10* als *Hyaenanche globosa* aufgeführt und als ein Strauch beschrieben, mit wirtelförmigen, länglichen und lederartigen Blättern, welcher im Süden Afrikas einheimisch sei und dessen Blüthen achselständige Doldentrauben bilden. Thunberg nannte die Pflanze: *Toxicodendron capense.*

Die Früchte, welche zum Vergiften der Hyänen dienen, sind 4kammerige, 6- bis 8furchige, meist von Oben nach Unten etwas zusammengedrückte Spaltfrüchte, deren einzelne Theile sich von dem Mittelsäulchen ablösen; sie besitzen ein durch das Eintrocknen des Perikarps bedingtes runzliches Aussehen und eine schmutzig bräunlich-gelbe Farbe. Das Perikarpium ist schwammig, spröde und lässt sich leicht von dem holzigen Endokarpium ablösen; ersteres ist vorzugsweise der Sitz des später zu beschreibenden giftigen Stoffs. In jeder Kammer befindet sich ein, seltener zwei eirunde, braunschwarze Samen, ähnlich den *Sem. paeoniae*; dieselben zeigen auf dem Querschnitt unter der glänzenden, eine rothbraune, harzige Masse enthaltenden Samenhülle, das fleischige weisse Endosperm und in diesem, den verhältnissmässig grossen grüngefärbten Embryo. Der Geruch der Früchte ist eigenthümlich, jedoch schwach, der Geschmack des Perikarps bitter, adstringirend, der der Samen ölig, im Halse Kratzen erregend. Die Untersuchung des Baues der Früchte mit Hülfe des Mikroskops ergab nichts wesentliches, mit Ausnahme des Verhaltens der äussersten Zellenreihe des Perikarps. Diese besteht nämlich aus sehr verdickten Peridermzellen, welche eine gallertartige Masse enthalten, die wie Bassorin aufquillt und auf Wasserzusatz austritt. Dieses Verhalten zeigt sich ähnlich bei den Samen einiger Acanthaceen, Polemoniaceen, Plantagineen etc., welche gleichfalls diese Modification der Cellulose enthalten.

Indem ich nun zu der chemischen Untersuchung übergehe, habe ich noch Folgendes vorauszuschicken:

Nach den gegenwärtigen Anforderungen der Wissenschaft kann man nicht behaupten, auch nur annähernde Kenntnisse von einem Pflanzenorganismus zu besitzen, so lange nicht eine fast vollständige Reihe der durch denselben erzeugten chemischen Verbindungen geliefert ist, was jedoch nur durch eine eindringliche, systematisch durchgeführte chemische Analyse erworben werden kann.

Wenn diese Forderung schon für die gewöhnlichsten, dem Menschen oder den Thieren dienenden Nahrungsmittel vom Standpuncte der Ernährungs-Physiologie aus gebieterisch gestellt werden musste, und zahlreiche Arbeiten in dessen Folge zu ihrer Erfüllung ausgeführt wurden, so erhöht sich das Interesse für die näheren Bestandtheile einer Pflanze noch ganz besonders, wenn dieselbe Stoffe in sich führt, welche tief in gewisse Lebensverrichtungen eingreifen, und einzelne der enge zusammenhängenden Functionen so sehr trüben, dass nach mehr oder weniger energischen Reactionsvermögen die ganze Reihe derselben zum Stillstand gebracht wird. Es erhöht dabei die Wissbegierde des Forschers noch mehr, wenn so geringe Mengen eines Stoffes erforderlich sind, um jene Erscheinungen hervorzubringen, je rascher und heftiger dieselben eintreten und sich gestalten, kurz je toxischer sich eine Pflanze und ihre Bestandtheile erweist.

Die durch organische Thätigkeit erzeugten Verbindungen der bekannten wenigen Elemente zeigen zwar in allen drei chemischen Hauptabtheilungen Körper mit dem eben erwähnten Eigenschaften oder Gifte im engeren Sinne; doch zeigen im Allgemeinen die Basen solche Wirkungen vor anderen Stoffen (vorbehältlich der Blausäure), in so eminentem Grade; dass man sich fast daran gewöhnt hat, in jeder giftigen Pflanze ein Alkaloid als wirksamen Bestandtheil zu vermuthen und den Begriff „Pflanzengift“ fast mit dem von „Pflanzenbasis“ zu identificiren, obgleich man weiss, dass auch eine grosse Anzahl anderer Körper toxische Wirkung äussern. Der Umstand jedoch, dass fast alle bisher bekannt gewordenen Pflanzen-Alkaloide einen mehr oder minder feindlichen Einfluss auf den thierischen Organismus ausüben, verbunden mit der grossen Anzahl der schon entdeckten Substanzen dieser Classe, giebt für jede Wahrnehmung der toxischen Natur eines Vegetabils ein Präjudiz für das Vorhandensein eines Alkaloids. Da es nun streng

chemisch zu begründende Schemata für die Darstellung der Alkaloide giebt, nach welchen letztere sicher aus der Pflanze erhalten werden müssen, so ist der Thatbestand verhältnissmässig leicht zu eruiren, und man ist im Falle eines positiven Resultates ziemlich sicher, den fraglichen Körper vor sich zu haben, was sich durch ein physiologisches Experiment feststellen lässt. Im Falle negativen Resultates für die Gegenwart eines Alkaloids steht man dagegen auf sehr unsicherem Boden, und ist genöthigt Schritt für Schritt durch Beseitigung bekannter Stoffe dem gesuchten Körper näher zu rücken, und endlich, wenn sich nichts Heterogenes mehr von demselben trennen lässt, seine Eigenschaften nach jeder Richtung constatiren zu können.

In dieser Lage befand ich mich auch unserer Pflanze gegenüber, als ich eine detaillirte Untersuchung ihrer Fruchtschalen und Samen eingeleitet hatte; öfters war ich sogar genöthigt das physiologische Experiment im Laufe der chemischen Manipulationen zu Hülfe zu nehmen, um mich zu vergewissern, dass der vorläufig nicht charakterisirbare Körper nicht bereits mit anderen Stoffen, wenigstens zum Theil entfernt worden sei. Ich werde auch diese zur Unterstützung benutzten Versuche, wo sie bestimmte Anhaltspuncte lieferten, vorläufig nur als Thatsache anführen, und erst später die Reihe physiologischer Experimente zu einem zusammenhängenden Bilde vereinigen.

A. Chemische Untersuchung der Fruchtschalen.

Die Schalen einer Anzahl von Fruchtkapseln wurden zunächst in einem Mörser gestossen, wobei es sich zeigte, dass nur das zarte Pericarpium sich in ein feines mehlartiges Pulver verwandeln lasse, während das holzige Endocarpium nur gröblich zu einer aus unregelmässigen eckigen Stücken bestehenden Masse zerstossen werden konnte. Bei allen anzuführenden Manipulationen wurde, wo nicht das Gegentheil bemerkt ist, das feine Pulver des Pericarpium in Anwendung gezogen.

Zunächst behandelte ich nun circa 50 Grm. des Pulvers in einem gläsernen Kolben mit einer angemessenen Quantität destillirten Wassers längere Zeit in der Siedhitze; da die Flüssigkeit bald eine tief braune Färbung angenommen hatte, welche im Verlaufe der Ebullition immer gesättigter wurde, trennte ich die erste Portion derselben durch Coliren von der Pulvermasse, und wiederholte die Abkochung unter Zusatz neuer Quantitäten von Wasser, so lange als dieses noch wahrnehmbar gefärbt wurde, worauf die vereinigten Auszüge auf die Hälfte ihres Volumens eingeengt wurden. Das Decoct war nun intensiv gefärbt, von saurer Reaction, ohne charakteristischen Geruch, aber von äusserst bitterem und adstringirendem Geschmack. Einige Tropfen einer Eisenoxydulsalzlösung bewirkten sogleich eine reichliche schwarze Fällung, was auf einen grossen Gehalt von Gerbsäure schliessen liess. Um nun zunächst diese zu entfernen, fällte ich das Decoct mit neutraler essigsaurer Bleilösung im Ueberschusse und entfernte letzteren nach dem Filtriren durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas. Die von dem Schwefelblei getrennte nach Essigsäure riechende Flüssigkeit war nun vollkommen farblos, da ein grosser Theil des Farbstoffes schon bei der ersten Fällung sich im Niederschlage befunden hatte, die letzten Antheile desselben aber durch das niedergefallene Schwefelblei eingehüllt wurden. Die helle Flüssigkeit wurde nun bei gelinder Wärme so lange verdampft, bis aller Geruch nach Schwefelwasserstoffgas und Essigsäure verschwunden war, und da sich hierbei eine milchige Trübung von ausgeschiedenem Schwefel eingestellt hatte, war eine neue Filtration nöthig geworden. Die Flüssigkeit zeigte noch den anfänglichen intensiv bitteren Geschmack, obschon sie einen bedeutenden Zuckergehalt besass, welcher durch die Trommer'sche Probe nachgewiesen wurde. Einige Tropfen auf einem Objectglase verdunstet, liessen unter dem Mikroskope tetragonalpyramidalische Krystalle erkennen, deren Natur durch mikro-

chemische Reactionen vorläufig nicht zu eruiren war, da sie sich bei gewöhnlicher Temperatur wenigstens, bloss in Kali lösten und in dieser Lösung keine entscheidende Versuche angestellt werden konnten; neben diesen Krystallen befanden sich noch Würfel von Chlorkalium. Absoluter Alkohol bewirkte in der Flüssigkeit reichliche weisse Fällung, welche abfiltrirt und auf dem Platinbleche erhitzt, sich als rein anorganische Substanz erwies, und durch die Untersuchung auf nassem Wege — Kalk, Magnesia und Kali erkennen liess. Die Lösung wurde nun auf dem Wasserbade vollends zur Trockne abgedampft und hinterliess hierbei einen schwach-gelblichen, stark glänzenden, firnissartigen Rückstand von anfänglich süsslichem, unmittelbar danach unerträglich bitterem Geschmacke. Die wässerige Lösung dieses Rückstandes erwies sich noch stark zuckerhaltig, weshalb die ganze Quantität desselben wieder in Alkohol aufgenommen wurde, in welchem sich dieselbe mit Hinterlassung oben gedachter Krystalle auflöste; die Lösung wurde hierauf mit Aether versetzt, welche einen reichlichen Niederschlag bewirkte, der sich nach Verlauf von 12 Stunden am Boden des Gefässes zu einer syrupösen Masse ansammelte. Die überstehende Flüssigkeit hinterliess als Verdampfungs-Rückstand wieder einen, die Schale firnissartig überziehenden Körper, welcher fast farblos und von rein bitterem Geschmacke war. Eine sehr geringe Quantität — circa 1 Gran — dieses Körpers, einer erwachsenen Taube in die Mundhöhle gebracht, bewirkte die später zu beschreibenden Vergiftungserscheinungen.

Aus dieser firnissartigen Substanz wurde nun weder durch Säuren noch durch Alkalien ein anderer Körper mehr ausgezogen; ihre wässerige Lösung reagirte völlig neutral, sie löste sich in verdünnten Säuren und Alkalien gleich gut auf, ohne deren Reactionen in irgend einer Weise zu alteriren, kurz es war vor der Hand unmöglich einen chemischen Charakter des Körpers zu ermitteln. Nichts desto weniger hatte diese Nachforschung gelehrt:

1) dass die Pflanze einen eminent giftigen Körper enthalte, 2) dass derselbe im Wasser und Weingeist löslich, nicht krystallisirbar sei und keine basischen Eigenschaften besitze.

Nach dieser vorläufigen Untersuchung einer wässerigen Abkochung wurde nun zur detaillirten chemischen Untersuchung und quantitativen Bestimmung einzelner Bestandtheile geschritten, unter möglichst genauer Beobachtung aller Erscheinungen, die sich an jedem Auszug etwa wahrnehmen liessen. Ehe ich diese Untersuchung begann, unterwarf ich noch eine Portion des Pulvers einer Destillation mit Wasser in einem kleinen Beindorf'schen Dampfapparate, in der Hoffnung den aromatisch riechenden Körper, welcher sich während des Kochens bemerkbar machte, auf diese Weise isoliren zu können. Das Destillat besass jedoch so schwachen Geruch, selbst als durch Salzzusatz der Siedepunct der Abkochung erhöht worden war, dass die Hoffnung, das riechende Princip zu gewinnen, bei dem ohnedies etwas beschränkten Vorrath an Material aufgegeben werden musste. Zur eigentlichen Untersuchung wurden nun 10 Grm. des feingepulverten Pericarps im Luftbade so lange erhalten, (bei 100° C.) bis kein Gewichtsverlust mehr statt fand; der Total-Verlust betrug: 0,940 Grm.; es wurde hierauf das Pulver vollständig verbrannt, wobei 8,524 Gran an Gewicht verloren wurden. Die nächste Zusammensetzung stellt sich wie folgt heraus:

Wasser.....	9,400
Organische Substanz.....	85,240
Anorganische Substanz....	5,360
	100,000.

Weitere 20 Grm. wurden hierauf im Verdrängungsapparate mit Aether erschöpfend behandelt; der klare Auszug war goldgelb, von schwach saurer Reaction, bitter adstringirendem Geschmack; der Rückstand nach dem Verdunsten des Lösungsmittels war gelb und bestand aus Gerbsäure, gelblichem Wachse, etwas Chlorophyll, und

kleinen Tropfen ätherischen, die Geruchsorgane scharf reizenden Oels. Die Menge des Rückstandes betrug 2,3 Proc. vom Gewichte des angewendeten Materials.

Die mit Aether behandelte Portion wurde nun durch abermaliges Erwärmen im Luftbade ausgetrocknet und hierauf wiederholt mit kochendem absolutem Weingeist behandelt. Der Auszug war tief rothbraun gefärbt, reagirte schwach sauer und schmeckte intensiv bitter. Nach dem Erkalten stellte sich eine wolkige Trübung ein, welche nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit kaltem Alkohol als Wachs erkannt wurde; die Menge dieses spontan abgeschiedenen Wachses betrug 0,2 Proc. von dem ursprünglich angewendeten Material. Der Alkoholextract zur Trockne verdampft hinterliess 15,28 Proc. eines rothbraunen, spröden und harzartigen Rückstandes, welcher durch Behandeln mit Wasser wieder in einen darin löslichen und einen unlöslichen Antheil zerlegt wurde.

A. Der in Wasser lösliche Theil — 9,640 Proc. betragend, wurde durch Filtriren von dem unlöslichen getrennt, und mit einer Lösung von neutralem essigs. Bleioxyd behandelt, der Ueberschuss des Fällungsmittels nach dem Abfiltriren von dem entstandenen Niederschlage durch Schwefelwasserstoff entfernt, und die vollkommen farblose Flüssigkeit eingeengt. Sie enthielt keinen Zucker, schmeckte bitter und schied kleine Krystalle aus, die sich als essigsaurer Kalk erwiesen, ohne Zweifel hervorgegangen aus einem anderen, vielleicht schwefelsauren Kalksalze. Dem trockenen Verdampfungs-Rückstande entzog absoluter Alkohol eine sehr bittere, neutrale gummiartige Substanz.

B. Der in Wasser unlösliche Theil wurde wieder in Alkohol aufgenommen und längere Zeit unter Zusatz von *Magnesia usta* im Kochen erhalten; hierbei entfärbte sich die Flüssigkeit vollständig, und es schieden sich an der Oberfläche derselben gelbliche Oeltröpfchen ab, welche den bereits bekannten scharfen Geruch des

erwähnten ätherischen Oeles besassen. Mithin war der Gehalt der Frucht an diesem ätherischen Oel, gleich dem des Wachses, durch die Aetherextraction nicht gänzlich erschöpft worden. Durch Abdampfen dieser alkoholischen Lösung wurde noch ein braunes glänzendes Harz erhalten, welches sich in Alkalien ziemlich leicht löste.

Nach den eben beschriebenen Manipulationen unterwarf ich das Pulver, welches bereits zweimaliger Extraction unterworfen war, einer dritten Extraction mit kochendem destillirtem Wasser bis zur völligen Erschöpfung, d. h. bis eine Portion Wasser keine deutliche Färbung mehr annahm. Die vereinigten Auszüge stellten eine braune Lösung dar, aus welcher sich nach dem Erkalten reichlich eine wolkige Masse abschied, welche durch das Mikroskop sowohl, als auch durch ihr Verhalten zu Jodtinctur als „Stärke" erkannt wurde. Die Menge derselben betrug 1,98 Proc. vom Totalgewichte, der ganze Abdampfungsrückstand dagegen 13,17 Proc., so dass also das Wasser 15,15 Proc. von dem Gesammtgewichte der Masse aufgenommen hatte. Der Wasser-Auszug wurde nun nach Entfernung der abgeschiedenen Stärke mit neutralem essigs. Bleioxyd gefällt, der Niederschlag von der Flüssigkeit getrennt, und beide Theile mit Schwefelwasserstoff behandelt; die Flüssigkeit, zur Befreiung von überschüssig zugesetztem Bleisalze, der Niederschlag dagegen zur Isolirung der, an das Bleioxyd als Base gebundenen organischen Säuren.

A. Die Flüssigkeit lieferte durch Eindampfen, nachdem sie von dem Schwefelblei abfiltrirt war, dieselben bipyramidalen Krystalle, welche schon in der ersten Wssserabkochung beobachtet wurden; gestattet die Lage der Krystalle die Beobachtung von Seitenflächen nicht, so erscheinen sie als kleine Rhomben, oft auch mit abgerundeten stumpfen Winkeln, so dass jene wetzsteinförmigen, für die Harnsäure so bekannten, Gestalten auftreten; ausserdem fanden sich noch rectanguläre prismatische und cubische Krystalle vor.

Die farblose Lösung wurde nun vollständig eingedampft, wobei sie sich allmälig wieder dunkler färbte und schliesslich einen braungelben Rückstand lieferte. Letzteren behandelte ich zur näheren Untersuchung wieder mit absolutem Alkohol in der Hoffnung die mikroskopisch beobachteten Krystalle zu isoliren, was auch thatsächlich gelang; der ungelöste Antheil hatte seine extractartige Beschaffenheit verloren, war hart und sandig geworden, und zeigte unter Vergrösserung alle angeführte Krystallformen. Abermals in Wasser gelöst und durch Kochen mit Thierkohle entfärbt, war die nicht mehr bittere Lösung nun vollständig zur qualitativen Analyse vorbereitet.

Um zunächst organische Säuren zu ermitteln, wurde nun derselben Chlorcalcium zugesetzt, welches für sich keinen Niederschlag hervorbrachte, was jedoch sogleich erfolgte, nachdem man dem Ganzen etwas Alkohol zufügte. Hieraus erklärt sich auch die vorher beobachtete Thatsache, dass Weingeist in der wässerigen Lösung schon an und für sich eine Trübung hervorrufe, ohne dass der gefällte Körper durch irgend eine seiner Eigenschaften mit Gummi vergleichbar gewesen wäre. Es entstand hieraus die Vermuthung, dass die Aepfelsäure theilweise an Kalk, theilweise an eine andere Basis gebunden sein möchte, welch' letzterer Antheil durch das Chlorcalcium erst in das durch Weingeist fällbare Kalksalz übergeführt werde, was auch wirklich der Fall war, nachdem man zuerst durch Alkohol alles aus der Flüssigkeit fällbare entfernt hatte. Die Abwesenheit der Oxalsäure war dadurch hinlänglich bewiesen, dass die Kalklösung für sich keinen Niederschlag bewirkt hatte. Die noch beobachteten cubischen und rectangulär prismatischen Krystalle erwiesen sich als Chlorkalium, was nach dem Glühen des Abdampfungsrückstandes in dem wässerigen Auszug desselben constatirt wurde. Der schwer und nicht lösliche Theil desselben durch Salzsäure aufgenommen, lieferte die Reaction von Kalk; die krystalli-

sirbaren Salze dieses Auszugs waren mithin Chlorkalium und äpfelsaures Kalkkali.

B. Der durch den Bleizucker in dem Wasserauszuge gebildete Niederschlag wurde in Wasser suspendirt und wie oben bemerkt durch fortgesetzte Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas ebenfalls von seiner anorganischen Basis wieder befreit. Die von dem Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit war braun gefärbt und enthielt neben dem Farbstoffe, Gerbsäure, Oxalsäure und gallertige pectinartige Substanzen.

Auf diese Weise war also ein Bild von den Bestandtheilen dieser Fruchtschalen, deren äusserst giftige Natur auch ein vorläufiger Versuch festgestellt hatte, gewonnen worden, ohne dass es gelungen wäre, den giftigen Körper selbst in krystallisirbarer Form zu erlangen oder einen chemischen Charakter desselben feststellen zu können.

Eine Uebersicht der quantitativen Verhältnisse der Stoffe ergiebt uns folgende Tabelle, welche aus vielfachen Einzelbestimmungen zusammengestellt wurde.

Wasser	9,40
Gyps, Kalk, Kali, Chlor	5,36
Wachs und Chlorophyll	2,52
Gerbsäure	9,64
Harz	5,64
Stärke, Gummi, Zucker	15,15
Firnissartige, in Wasser und Weingeist lösliche Substanz	3,90
Holzfaser	36,00
Oxalsäure, durch concentrirte Salzsäure und Kalilauge ausziehbare Körper.	

Werfen wir nun einen Blick auf diese Reihe von Bestandtheilen, so sind uns alle bekannt, bis auf den firnissartigen Körper von äusserst bitterem Geschmack, welcher übrigens aus keinem Lösungsmittel in einer anderen als der angedeuteten Form erhalten werden kann; er ist gänzlich ohne Reaction auf Pflanzenfarben, von

den angegebenen Lösungsverhältnissen und verbrennt auf Platinblech vollständig ohne Aschenrückstand. Es lag nun am nächsten diesen Körper als den verderblich wirkenden anzunehmen, und die noch zu beschreibenden Versuche haben diese Vermuthung gerechtfertigt. Es bleibt mithin vor Beschreibung der physiologischen Experimente nur noch übrig, die Methode anzugeben, nach welcher diese Substanz am leichtesten darzustellen ist.

Zu diesem Zwecke bereitet man sich ein wässeriges Decoct des Pulvers der Fruchtschalen durch so oft auf einander folgende Extraction mit neuen Mengen destillirten Wassers, bis das Decoct nicht mehr braun gefärbt erscheint, colirt alle Auszüge durch Leinwand und vereinigt dieselben. Nach dem Erkalten fällt man mit einer klaren Lösung von Bleizucker im Ueberschusse, filtrirt und leitet durch das kaum gelblich gefärbte Filtrat einen Strom gewaschenen Schwefelwasserstoffgases bis zur Entfernung alles Bleies. Die Flüssigkeit wird durch das niederfallende Schwefelblei noch vollständig entfärbt; sie riecht dann nach Essigsäure und Schwefelwasserstoff und besitzt einen zunächst sauren, hierauf aber äusserst bitteren und kratzenden Geschmack. Man dampft nun auf dem Wasserbade zur Trockne ein, wobei allmälig wieder eine braune Färbung eintritt. Der gelbbraune Rückstand enthält nun: Gummi, Zucker, den bittern Stoff und einen Theil der äpfelsauren Salze und ist schon äusserst giftig; nimmt man ihn wieder in Wasser, worin er sich leicht und vollständig löst, auf und versetzt diese Lösung mit starkem Alkohol, so entsteht ein reichlicher flockiger Niederschlag von Gummi und äpfelsaurem Salze. Man filtrirt hiervon ab und setzt dem Filter Aether zu, worauf sich nach 24 Stunden der Zucker in der oben beschriebenen syrupösen Form abscheidet. Die überstehende Flüssigkeit liefert dann nach dem Verdunsten in einer Porcellanschale den fraglichen bittern Stoff in Form eines firnissartigen Ueberzugs; derselbe ist dann kaum mehr gelblich gefärbt, löst sich leicht wieder in Wasser, besitzt

einen immens bittern Geschmack und wirkt in sehr kleinen Gaben giftig und tödtlich. In verdünnten Säuren und Alkalien löst er sich gleichfalls, jedoch wohl nur auf Kosten des vorhandenen Wassers. In dem so gewonnenen und nicht weiteren Reinigungs-Proceduren unterworfenen Körper lassen sich zwar meist noch kleine Antheile von Essigsäure und ätherischem, scharf riechendem Oele nachweisen; erstere entdeckt man leicht durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure durch ihren Geruch, wie auch eben durch denselben auf Zusatz von starker Kalilauge das ätherische Oel. Doch wirken beide auf physiologische Experimente nicht störend ein, wie ich mich durch vergleichende Versuche ohne und nach ihren Entfernung überzeugte, auch gewinnt der Stoff nach völliger Befreiung dieser Beimengung keine andere Gestalt. Zur Constatirung der eigenthümlichen Wirkungsweise dieses toxischen Princips, reicht es also hin, dasselbe in eben angegebener Weise zu gewinnen.

Experimente an Lebenden.

1. Versuch. Derselbe wurde schon oben berührt, und bestand darin, dass einer erwachsenen starken Taube circa 5 Grm. der blossen Wasserabkochung mittelst elastischer Schlundsonde in den Vormagen injicirt wurde. In der 15ten Minute fing das Thier an unruhig zu werden, zitterte und sträubte die Federn. In der 40sten Minute trat ein heftiger Starrkrampf ein, welcher das Thier in die Rückenlage brachte und den Kopf stark in den Nacken zurückbog. Nachdem der Anfall einige Minuten gedauert hatte, erholte sich die Taube um nach etwa 7 Minuten in einem wiederholten Tetanus zu verfallen. Während der Krämpfe floss ein zähes, schaumiges Fluidum aus dem Schnabel, welches das Thier von Zeit zu Zeit durch heftiges Kopfschütteln zu entfernen suchte. Die Anfälle traten nun nicht, wie gewöhnlich bei andern tetanischen Giften, in immer kürzeren Intervallen ein, im Gegentheile, sie verzögerten sich immer mehr, und

der Tod trat in der 90sten Minute, vom Augenblicke der Injection an gerechnet, ein.

2. Versuch. Ein starkes erwachsenes Kaninchen erhielt in 3 auf einander folgenden Stunden je 0,5 Grm. (circa 8 Grm.) des Wasserextracts, welches durch einfaches Abdampfen des wässerigen Auszugs zur Syrupconsistenz erhalten worden war. Der erste tetanische Anfall erfolgte genau 2 Stunden nach der letzten Dosis unter analogen Erscheinungen, wie bei der Taube. Die krampfhaften Streckungen erreichten einen so hohen Grad, dass der Kopf weit auf den Rücken zurückgelegt wurde. In diesem Falle wurde zuerst wahrgenommen, dass die Reflexthätigkeit durch die Intoxication nicht im Geringsten erhöht wird, so dass alle Erschütterungen der Umgebung des Thieres, eben so wenig als Berührungen desselben, einen Krampfanfall herbeizuführen, oder einen bestehenden zu verstärken vermochten. Hierdurch unterscheidet sich unser giftiger Körper in seiner Wirkung wesentlich von den *Tetanicis* z. B. von dem Strychnin. Das Thier erlag dem 8ten Anfalle, 40 Minuten nach dem Eintritte der Vergiftungserscheinungen. Die Section liess in diesem wie in dem vorigen Falle keine erhebliche Veränderungen in der Leiche nachweisen; nur eine mässige Röthung des *Duodenum,* welche jedoch keine hochgradige Entzündung repräsentirte, fand sich bei beiden Cadavern; ausserdem liess sich eine Ueberfüllung der Halsvenen und des rechten Herzens constatiren, welche auf die asphyktische Todesart der Thiere deutete. Sonst war jedoch kein Anhaltspunct über die toxische Wirkungsweise des Stoffes zu gewinnen.

3. Versuch. Ein kleiner Hund erhielt 1 Grm. des feinen *Pericarpium*-Pulvers mit Fleisch; nach 30 Minuten trat Durchfall und Erbrechen ein, welches letztere wohl sämmtlichen Mageninhalt entleerte, was daraus zu schliessen war, dass die folgenden Brechacte unter heftigem Würgen nur klaren, fadenziehenden Magensaft heraus-

förderten. Das Thier erholte sich bis zum folgenden Tage völlig.

4. Versuch. Fünf Grammen des Wasserextractes wurden mit Alkohol ausgezogen und das Volum der Lösung auf 15 C.C. gebracht. Davon wurden 5 C.C., mithin das Wirksame aus 1,66 Grm. des Wasserextracts demselben Hunde mittelst Schlundsonde in den Magen injicirt. Nach 10 Minuten entleerte er durch Erbrechen fast das ganze Quantum, blieb jedoch unruhig und zitternd, die hinteren Extremitäten versagten von Zeit zu Zeit ihren Dienst, indem sie einknickten. 22 Minuten nach der Injection befand sich das Thier in der Seitenlage mit zuckenden Extremitäten; in der 24sten Minute trat der erste tetanische Anfall ein. In dem darauf folgenden Intervalle blieben die Extremitäten an den Leib gezogen und *Trismus* schloss den Unterkiefer fest an den Oberkiefer an. Trotzdem trat im folgenden Anfalle Schaum vor den Mund, die Erscheinungen steigerten sich zum ausgeprägtesten *Opisthotonus*, in dessen Beginn das Thier einige Schreie ausstiess. Die Pupille erweiterte sich bis zum Verschwinden der Iris; es erfolgten 16 Anfälle, welche $1^1/_2$ Stunden vor dem Eintreten des ersten, den Tod setzten. Die Section ergab denselben Befund, wie in den ersten Versuchen, das *Duodenum* war geröthet, alle übrigen Theile des Darmkanals dagegen unverändert. Die Anfüllung der Halsvenen und des rechten Herzens, wie bei dem 2ten Versuche.

5. Versuch. Einem erwachsenen Kaninchen wurde dieselbe Quantität des alkoholischen Auszugs aus dem Wasserextracte = das in Alkohol Lösliche von 1,66 Grm. des Wasserextractes — mittelst der Schlundsonde injicirt, ohne dass nach 18 Stunden irgend eine Erscheinung eingetreten wäre. Es bestätigt dies die oft gemachte Erfahrung, dass diese Thiergattung ihrer beständigen Magenüberfüllung wegen für derartige Experimente weniger geeignet sind, obschon sie ihrer Unfähigkeit zu erbrechen wegen, scheinbare Vortheile darbieten. Am folgenden

Tage wurde nun demselben Thiere das letzte Drittheil der ursprünglichen Lösung um 9 Uhr 40 Minuten Morgens verabreicht. Der erste tetanische Anfall erfolgte jedoch erst um 3 Uhr 10 Minuten Nachmittags; nach demselben schien es sich wieder gänzlich zu erholen und erst 50 Minuten später fing es an sich im Kreise nach rechts zu drehen, wie bei einer Verletzung einer Hälfte des kleinen Gehirns. Der Tod erfolgte, wie bei allen bisherigen Versuchen nach $1^1/_2$ Stunden unter Ausstossen einiger Schreie und Suffocationserscheinungen.

6. Versuch. Die mit Bleizucker gefällte und durch Schwefelwasserstoff vom Ueberschusse desselben befreite Wasserabkochung, wurde zur Austreibung des letzteren und der freien Essigsäure zur Trockne verdampft und längere Zeit auf 100° C. erhalten, der Rückstand wieder in Wasser aufgenommen und einer erwachsenen Taube in den Magen gebracht. Eine Dosis von 1 Gran bewirkte nach 40 Minuten den ersten Tetanus, der sich in diesem Falle besonders heftig ausbildete, so dass das Thier vollkommen gegen die Rückenseite gebogen wurde. Beim Eintreten jedes Anfalles wurde wieder jene drehende Bewegung beobachtet, die nun, nachdem man darauf aufmerksam geworden, constant bei jedem Versuche wahrgenommen wurde. Der Tod erfolgte nach 2 Stunden.

7. Versuch. Von dem firnissartigen bitteren Stoffe, welcher in der oben angedeuteten Weise von Salzen, Gummi und Zucker befreit worden war, wurde 1 Gran in 1 C. C. Wasser gelöst und einer erwachsenen Taube beigebracht. Die Vergiftungserscheinungen traten 30 Minuten später, der Tod nach $1^3/_4$ Stunden ein.

8. Versuch. Es wurde oben erwähnt, dass der zu dem vorigen Versuche verwendete Stoff häufig noch kleine Quantitäten von Essigsäure und ätherischem Oele enthalte: So wenig wahrscheinlich es nun ist, dass diese beiden Stoffe die toxische Wirkung des Ganzen in irgend einer Weise influenciren, so kann doch die einschlägige Behauptung ohne vorgängiges Experiment nicht mit Sicherheit

aufgestellt werden. Es wurde deshalb eine Quantität des Giftes zunächst wiederholt mit Aether behandelt, welcher ihm wieder kleine Mengen des ätherischen Oels entzog, und dasselbe mit Wasser wiederholten Destillationen unterworfen, bis keine anhängende Essigsäure mehr nachzuweisen war. 1 Gran des noch wasserhaltigen, noch syrupösen Körpers einem jungen Hunde auf die Zunge und den Gaumen gestrichen, führte den ersten Krampfanfall nach 45 Minuten, den Tod nach $1^1/_2$ Stunde herbei.

Ohne mit längerer Aufzählung aller der verschiedenen, hierher gehörigen Experimente zu ermüden, dürfte aus den bisher aufgeführten Versuchen als feststehend zu betrachten sein:

I. Das Pericarpium der Früchte der *Hyaenanche globosa Lamb.* enthält ein sehr scharfes, tetanisches Gift, welches höhere Thiere besonders in den Functionen ihrer Nervencentren derartig stört, dass unter den bekannten Erscheinungen des Starrkrampfs der Tod erfolgt.

II. Die Art und Weise des Zustandekommens dieser Wirkung ist nicht aus localer Einwirkung zu erklären, da die Section nur geringfügige Veränderungen, wie mässig entzündliche Injection des Duodenums, nachwies, ebenso wenig aber vom chemischen Standpuncte aus, da sich der Körper neutral verhält.

III. Die Art der Wirkung ist derjenigen des Strychnins und der in diese Gruppe gehörigen Gifte am ähnlichsten, doch unterscheidet sie sich von derselben durch den Mangel erhöhter Reflexthätigkeit etc.

IV. Der giftige Körper ist eine unkrystallisirbare, in Wasser und Weingeist leicht lösliche organische Substanz, welche weder basische noch saure Eigenschaften hat, ihrer Lösungsverhältnisse wegen aber nicht den Harzen zugezählt werden kann.

Nachtrag.

B. Untersuchung der Samen.

Da diese Untersuchung wegen nicht hinreichenden Materials nur oberflächlich geführt werden konnte, führe ich nur das Hauptsächlichste an, und werde später das Uebrige nachtragen, wenn es mir gelingt mehr Stoff für ausgedehntere Untersuchungen zu erlangen.

Wie bereits angegeben enthält jede Kapsel der *Hyaenanche* 4 rundliche Samen mit glänzend dunkelbrauner, fast schwarzer Schale, welche auf dem Querschnitte den grünen Embryo von dem weissen fleischigen Eiweisskörper umgeben, zeigen.

Diese Samen wurden zerstossen und lieferten mit Aether vollständig erschöpft: 41,056 Proc. eines fetten, grüngelben Oeles von erst fadem, dann intensiv bitterm, kratzendem Geschmacke; das Oel mit kaltem Alkohol geschüttelt und einige Zeit der Ruhe überlassen, klärte sich vollkommen, hatte die grünliche Farbe verloren und eine rein weingelbe angenommen, ebenso war das Bittere und Kratzende des Geschmackes verschwunden und das Oel mildschmeckend geworden. Wurde das ursprünglich grüne Oel verseift, so zeigte auch das erhaltene fettsaure Salz diese Farbe: das reine Oel jedoch lieferte eine ziemlich weisse Natronseife. Letztere mit Salzsäure zerlegt lieferte flüssige, ölige Fettsäuren von ranzigem Geruch, welche jedoch vorläufig nicht näher untersucht wurden.

Die ihres Oels beraubten Samen wurden hierauf, als sie an Aether nichts mehr abgaben, mit heissem Alkohol bis zur Erschöpfung behandelt. Der alkoholische Auszug besass eine dunkelrubinrothe Farbe und hinterliess bei dem Verdampfen ein bei durchfallendem Lichte fast schwarzes, glänzendes, sprödes, dem Kino ähnliches Harz; ich erhielt 24,131 Gewichts-Procente von dem Gewichte der ganzen Samen. Das Harz, welches hauptsächlich in der Samenhülle enthalten ist, gehört zu den negativen Stoffen dieser Gruppe: es löst sich nämlich

leicht mit der Farbe seiner alkoholischen Lösung in kohlensaurem Natron; die Lösung schwärzt Eisenchlorid und lässt auf Salzsäurezusatz das Harz in Flocken fallen.

Die Samen enthalten 10,7 Proc. unorganische Substanz.

Kleine pharmaceutische Notizen;

von

J. in Z.

Wiedergewinnung des Weingeistes und Aethers bei Darstellung von Extracten.

Sehr häufig kommt es vor, dass man sehr kleine Quantitäten Spiritus zu Arbeiten verwendet, und dass dessen geringe Menge die Wiedergewinnung durch Destillation nicht möglich macht. Dies ist z. B. der Fall bei der Extraction der *Fol. Sennae* behufs der Befreiung vom Harze zu den *Species laxativae St. Germain*, bei *Extr. Nucum Vomic. spirit.*, bei Darstellung kleiner Quantitäten *Resina Jalapae, Extr. sem. Stramonii* und *Hyoscyami, Extr. Colocynthis compositum, Extr. Secalis cornuti.* Zu diesem Zwecke, ebenso zur Wiedergewinnung des Aethers resp. *Spir. aether.* bei *Extr. Filicis, Cubebarum* und *Cinae*, so wie des bei der Bereitung des Amygdalins angewandten Aethers kann man ganz leicht die Blase eines jeden, auch des kleinen Beindorff'schen Apparats, anwenden. Man lässt sich ein Blech anfertigen, das fast so gross als der Boden der Dampfblase ist, sich jedoch so zusammenklappen lässt, dass es sich leicht zu dem Halse der Blase hineinbringen lässt. Dies Blech ist mit mehreren ziemlich grossen Löchern versehen, in welche man theils Schalen stellen, theils kleine Glaskolben einhängen kann. Es liegt nicht auf dem Boden der Dampfblase, sondern auf einem blechernen Dreifusse, von dem man einen mit längeren, den andern mit kürzeren Füssen sich anfertigen lässt, damit man die einzusetzenden Gegenstände in verschiedener Höhe in der Dampfblase anbringen kann.