

## Mittheilungen.

### 584. M. Greshoff: Mittheilungen aus dem chemisch-pharmakologischen Laboratorium des Botanischen Gartens zu Buitenzorg (Java).

(Eingegangen am 26. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das oben genannte Laboratorium ist im Jahre 1888 zum Behuf phytochemischer Studien und speciell zur systematischen Durchforschung der hiesigen Heil- und Giftpflanzen gegründet.

Wer sich für diese chemische Werkstatt in den Tropen interessirt, findet Näheres in den Jahresberichten des Pflanzengartens von 1888 und 1889, sowie in einer ausführlichen in Batavia erscheinenden Publication <sup>1)</sup>.

In Folgendem werden die bisherigen Ergebnisse der Untersuchungen kurz zusammengefasst <sup>2)</sup>.

#### I. Carpaïn, das Alkaloid der Papayablätter *Carica Papaya* L.

Papayablätter spielen in der Javanischen Volksmedizin eine wichtige Rolle und man kann die ihnen beigelegte Bedeutung (z. B. als inneres Heilmittel bei Beri-beri) nicht erklären aus der Anwesenheit eines eiweisslösenden Fermentes. Faktisch ist der am meisten hervortretende Bestandtheil der Pflanze, ein typisches Alkaloid, bis jetzt gänzlich übersehen worden.

Ich habe diesem neuen Körper den Namen Carpaïn beigelegt, (da die Namen Caricin und Papaïn bereits von Peckolt und Wurtz anderen Bestandtheilen der *Carica Papaya* gegeben sind).

<sup>1)</sup> Eerste Verslag van het onderzoek naar de plantenstoffen van Nederlandsch-Indie (Mededeelingen uit's Lands Plantentuin No. 7) chemisch-Pharmacologisch Laboratorium — Batavia's Land's Drukkery 1890. Ein kurzer mehr die botanische Seite der Untersuchung in's Auge fassender Auszug wird in den »Annales du Jardin botanique de Buitenzorg« (Volume IX 2. partie) Aufnahme finden.

<sup>2)</sup> Selbstverständlich sind diese ersten Mittheilungen nur vorläufig; nicht aber in dem Sinne, dass damit für die Weiterführung eine gewisse Priorität reclamirt werden soll. Auf einem so grossen und so wenig bebauten Felde können Mitarbeiter nur willkommen sein.

Er lässt sich nach verschiedenen Methoden erhalten. Man findet die Darstellung in der oben genannten Publikation ausführlich beschrieben. Am alkaloidreichsten sind die jungen Papaya-Blätter, welche eine Ausbeute von etwa 0.25 pCt. Alkaloid liefern. Papaya-Milchsaft, sowie Rinde, Samen und Wurzel enthalten nur Spuren Alkaloid.

Carpaïn ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Aether. Vom letztgenannten Lösungsmittel wird die frisch präcipitirte Base leichter aufgenommen als die bereits krystallinisch abgeschiedene; ein Verhalten, das bei der Reindarstellung des Alkaloides nützliche Verwendung finden kann.

Carpaïn wird aus den Lösungen seiner Salze von kohlensaurem Natron vollständig ausgeschieden; es ist in Kalilauge unlöslich und lässt sich nicht aus saurer Flüssigkeit ausschütteln. Es giebt Niederschläge mit folgenden allgemeinen Alkaloidreagentien: Mayer'sche Lösung und Jod-Lösung (1 ad 300 000) Phosphormolybdänsäure (1 ad 75 000), Pikrinsäure (1 ad 30 000), Goldchlorid (1 ad 25 000), Tannin, Rhodankalium u. s. w. Die eingeklammerten Zahlen zeigen die absolute Grenze der betreffenden Reaction. Es giebt keine Farbenreactionen mit starken Mineralsäuren. Der Schmelzpunkt der krystallisirten Base ist 115° C., theilweise ist sie unzersetzt zu verflüchtigen.

In allen ihren Eigenschaften charakterisirt sich Carpaïn als eine wahre und starke Pflanzenbase, welche mit verschiedenen Säuren gut gebildete Salze giebt. Salzsaurer Carpaïn, 82 pCt. Alkaloid haltend, in prachtvollen, glänzenden Nadeln krystallisirend und in Wasser leicht löslich, wird sich zur näheren physiologischen Prüfung der neuen Base empfehlen. Diesbezüglich lässt sich hier nur mittheilen, dass Carpaïn noch in 100 000 Theilen Wasser gelöst, bitter schmeckt und nur in grossen Gaben giftig ist. Für *Bufo melanostictus* schw. (das im hiesigen Laboratorium an Stelle des Frosches benutzte Versuchsthier; Körpergewicht  $\approx$  30 g) ist die lethale Dose etwa 0.012 g, für ein Huhn mittlerer Grösse 0.200 g. Carpaïn ist ein Herzgift.

## II. Beiträge zur chemisch-pharmakologischen Kenntniss Indischer Leguminosen (Erste Sammlung).

### 1. *Derris* (*Pongamia*) *elliptica* Benth.

Diese Pflanze wird auf Java beim Fischfang benutzt und scheint auch ein Bestandtheil des Borneo'schen Pfeilgiftes (*Siren*) zu sein. Sie wirkt auf Fische sehr stark betäubend: eine Abkochung der Wurzelrinde ist noch in einer Verdünnung 1 ad 300 000 tödtlich. (Versuchsthier: *Haplochilus javanicus*; Körpergewicht  $\approx$  0.4 g.) Ich isolirte, neben einigen weniger wichtigen (a. a. O. S. 19 beschriebenen) Körpern als einzig wirksamen Bestandtheil der Pflanze *Derrid*.

Es ist dies ein stickstofffreier nicht glycosidischer harziger Stoff, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Amylalkohol und in ähnlichen Lösungsmitteln, sehr schwer löslich in Wasser und Kalilauge. Bei 61° fängt es zu schmelzen an und zersetzt sich bei 160°. Die Kalischmelze des Derrids enthält Salicylsäure und Protocatechusäure. Bis jetzt gelang es nicht, Derrid in krystallinischen Zustand zu bringen, auch ist die völlige Reindarstellung mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden. Die Ausbeute an gereinigter Substanz ist 2.5—3 pCt. aus den Wurzeln; da es in der Wurzelrinde lokalisiert ist, bekommt man aus dieser entsprechend mehr. Die alkoholische Lösung des Derrids hat schwach saure Reaction, schmeckt scharf aromatisch und giebt auf der Zunge eine unvollständige, aber stundenlang dauernde Betäubung.

Die Giftwirkung auf Fische ist wie gesagt eine ausserordentlich starke. In einer Lösung in 5 Millionen Theilen Wassers verenden starke Fische fast momentan. (Versuchsthier: *Cyprinus flavipinnis*; Körpergewicht + 40 g.)

Ein mit Derrid übereinstimmender Körper findet sich auch in

## 2. *Pachyrhizus angulatus* Rich.

Bei dieser Pflanze ist das Gift in den (bei den Eingeborenen sehr in Verruf stehenden) Samen aufgespeichert; ein Decoct dieser war noch in einer Stärke 1 : 125 000 rasch tödtend (Versuchsthier: *Ophiocephalus javanicus*; Körpergewicht  $\approx$  100 g). Nicht nur in physiologischer Hinsicht, sondern auch in Lösungsverhältnissen, Schmelzpunkt u. s. w. stimmt Pachyrhizid mit Derrid fast völlig überein. Die exacte Beweisführung, dass beide Stoffe wirklich identisch sind, bleibt späteren Untersuchungen vorbehalten, auch wird es Aufgabe der chemischen Forschung sein, die Structur des Derrids klarzulegen und so die Darstellung leicht löslicher Verbindungen anzubahnen. Jetzt lässt sich, bei der geringen Löslichkeit des Derrids (resp. des Pachyrhizids) die Giftwirkung auf andere Thierklassen nur schwierig ermitteln.

Die Reindarstellung aus Pachyrhizus (ein aus fast allen tropischen Ländern leicht herbeizuschaffendes Material) ist eine verhältnissmässig einfache, da die schwer zu trennenden gerbstoffartigen Körper (Derris-Gerbsäure und Derris-Roth der Derris-Wurzel) hier fehlen. Unter den übrigen Bestandtheilen von Pachyrhizus-Samen erwähne ich eine ungiftige, fettartige (aber im Alkohol leicht lösliche) krystallinische Substanz, die hier (d. h. 30° C.) Butterconsistenz hat.

## 3. *Sophora tomentosa* L.

Diese Pflanze, einstmals als Heilpflanze ( $\gg$  *Anticholerica Rumphii*) hoch berühmt, enthält ein giftiges, in Aether lösliches

Alkaloïd, besonders in dem bitteren Samen anwesend. Die Blätter liefern kaum mehr als Spuren desselben (0.04 pCt.).

In einigen anderen Arten dieses Geschlechtes waren bereits früher Alkaloïde nachgewiesen, so von Wood in *S. speciosa* und von Petit in *S. angustifolia*; diese Körper sind noch wenig bekannt. Da genügende Quantität zur eingehenden Untersuchung der neuen (krystallinischen) Base nicht vorliegt und, selbst auf Java schwierig herbeizuschaffen ist, wird diese *Sophora* jetzt im Kulturgarten <sup>1)</sup> angebaut.

#### 4. *Erythrina (Stenotropis) Broteroi Hassk.*

Die Rinde dieser Pflanze ist stark alkaloïdhaltig. Man stellt die Base nach dem Stas'schen Verfahren dar, sie löst sich in Aether leicht. Ihr schwefelsaures Salz krystallisirt aus concentrirter wässriger Lösung.

Mit Metallsalzen ( $\text{HgCl}_2$ ;  $\text{AuCl}_3$ ;  $\text{PtCl}_4$ ;  $\text{KCNS}$ ;  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) und den sonst als Alkaloïdreagenz gebräuchlichen Stoffen (Pikrinsäure, Jodlösung, Tannin u. s. w.) bildet es Niederschläge. Es ist ein ziemlich starkes lähmendes Gift, dass für Hühner in einer Gabe von 25 mg tödtlich ist.

Diese vorläufige Mittheilung ist vielleicht geeignet, zur phytochemischen Untersuchung des grossen Pflanzengeschlechtes *Erythrina* anzuregen; was über einen bereits früher aufgefundenen Alkaloïdgehalt in *E. Corallodendron* L. in der Literatur verzeichnet ist, steht mit einander in schroffem Widerspruch.

Ich kann hier noch mittheilen, dass ich auch in dem Samen von *Erythrina (Hypaphorus) subumbrans* Hassk. ein giftiges, am Besten aus einer Metall-Doppelverbindung zu isolirendes Alkaloïd fand.

#### 5. *Cassia glauca* Lam.

Die Blätter verschiedener *Cassia*-Arten werden auf Java als Anti-herpeticum benutzt; sie liefern als Spaltungsproduct eines in ihnen vorkommenden Glycosids Chrysophansäure. In diesem Falle ist ein derartiger Körper in dem Samen angehäuft.

#### 6. *Crotolaria retusa* L.

Die Blätter dieser Pflanze sind durch ihren Indicagehalt bemerkenswerth; die Samen enthalten ein Alkaloïd, das aber reichlicher in

<sup>1)</sup> Der Kultur-Garten zu Tjikeumeuh bildet eine der fünf Abtheilungen des Botanischen Gartens ('s Lands Plantentuin). Hier werden die tropischen Nutzpflanzen im Grossen kultivirt und ist auch eine Sammlung heilkräftiger und giftiger Gewächse vorhanden, welche nach den Bedürfnissen der pharmakologischen Abtheilung ausgedehnt werden wird. Der Kulturgarten, sowie das hierzu gehörende neue agrikulturnchemische Laboratorium steht unter Direction des Hrn. Dr. P. van Romburgh.

Samen und Blättern der *C. Striata* L. vertreten ist. Die völlige Reindarstellung dieser Base ist eine keineswegs leichte; es ist ein ziemlich heftiges Gift, wohl mit den schon bekannten Alkaloïden anderer Genisteae (wie *Cytisus*, *Ulex*, *Spartium* und *Lupinus*) verwandt.

#### 7. *Millettia atropurpurea* Benth.

Diese gehört zu den javanischen fischvergiftenden Pflanzen. Die Samen enthalten reichlich ein giftiges Glycosid, auf Grund seiner chemischen und toxicologischen Eigenschaften als Saponin-artig zu betrachten.

#### 8. *Acacia tenerrima* Jungh.

Aus der Rinde dieser Pflanze lässt sich ein amorphes, in Aether und Chloroform leicht lösliches Alkaloïd von bitterem Geschmack darstellen. Es ist giftig: die lethale Gabe war für *Bufo* etwa 3 mg.

Bis jetzt war in keiner *Acacia*-Art ein Alkaloïd aufgefunden.

#### 9. *Albizzia Saponaria* Bl.

Die Blätter liefern Cathartinsäure; Samen und Rinde sind stark Saponin-haltig.

#### 10. *Pithecolobium* Endl.

Das Geschlecht zeigt sich in phytochemischer Hinsicht besonders interessant. Das Hauptresultat einer sich auf 8 Arten beziehenden vorläufigen Untersuchung lässt sich in folgender Weise zusammenfassen. Die Rinde des *P. bigeminum* Mart enthält 0.8 pCt. eines nicht-flüchtigen, aber amorphem, krystallisierende Salze bildenden Alkaloïdes, in Chloroform und Aether leicht löslich, sich aus den Lösungen seiner Salze durch Zusatz von Alkalien als schweres gelbes Oel ausscheidend. Mit 100 Theilen Wassers vermischt bildet die freie Base eine trübe Flüssigkeit, die beim Erwärmen milchähulich wird, sich aber bei dem Ansäuern in eine wasserhelle Lösung umwandelt. Diese Lösungen schmecken brennend, schäumen sehr stark und reagiren scharf auf die allgemeinen Alkaloïdreagentien. In einer Verdünnung 1 auf 200 000 giebt Mayer'sche Lösung noch deutliche Trübung, für Pikrinsäure ist die absolute Grenze etwa 1 auf 100 000. Bei subcutaner Injection gehen Kröten (nach + 1 mg) und Hühner (nach + 15 mg) unter heftigen Krämpfen an Respirations-Lähmung rasch zu Grunde; auch ätzt es die Schleimhäute stark. Fische werden in einer Lösung von 1 auf 400 000 Wasser rasch betäubt.

Auch in der Rinde von *P. Saman* Benth ist eine, und anscheinend genau dieselbe, Sapotoxin-ähnliche Base anwesend. In anderen Arten habe ich bis jetzt nur Spuren aufgefunden. Eykman hat schon 1886 die Aufmerksamkeit auf das alkaloïdführende Geschlecht *Pithecolobium* hingelenkt.

### III. Uebersicht der alkaloidhaltigen Apocynaceen-Geschlechter in Niederländisch-Indien <sup>1)</sup>.

#### 1. *Melodinus* Forst.

Blätter, Rinde und Samen des *Melodinus laevigatus* Bl. sind alkaloidhaltend.

Die Samen, zur Alkaloiddarstellung am werthvollsten, liefern 0.8 bis 1.0 pCt.; die Rinde 0.6 pCt. Alkaloid, das aber weniger leicht zu reinigen ist; die Blätter enthalten nur 0.05 pCt. Diese Zahlen beziehen sich auf luftgetrockenes Material, nach der Methode Stas-Otto (mit kohlen-saurem Natron als Alkali und Aether als Ausschüttelungsmittel) verarbeitet.

*Melodinus*-Alkaloid wird von verdünnten Mineralsäuren bei Erwärmung leicht zersetzt, nicht aber glycosidisch gespalten. Selbst in sehr verdünnten Lösungen bilden die allgemeinen Alkaloidreagentien starke Niederschläge; auch ist die Base ausgezeichnet durch eine schöne Farbenreaction mit schwach oxydirenden Substanzen in schwefelsaurer Lösung, so z. B. dem Erdmann'schen und Fröhde'schen Reagenz, mit  $\text{Cr}_2\text{O}_2\text{K}_2$ ,  $\text{ClO}_2$  u. s. w. Die Base löst sich in allen diesen Flüssigkeiten mit anfangs grüner, sodann tiefblauer und schliesslich orange Farbe.

Dieses Alkaloid ist giftig; auch sind viele *Melodinus*-Arten in Tropenländern als Giftpflanzen bekannt.

#### 2. *Leuconotis* Jacq.

Ich habe aus *L. eugenifolia* Dec. ein krystallinisches Alkaloid isolirt, dieses ist in Aether leicht löslich, zeigt die allgemeinen, nicht aber speciellen (d. h. Farben-) Reactionen, und ist ein mässig starkes Herzgift, *Bufo melanostictus* geht durch Einspritzung von 4 mg rasch zu Grunde.

Die Stammrinde ist zur Darstellung dieses Alkaloids geeignet und liefert 0.4 pCt.

#### 3. *Rauwolfia* L.

Zu diesem Geschlechte sind mehrere wichtige tropische Heilpflanzen zu rechnen. Die von mir untersuchten Arten sind theilweise als *Rauwolfia*, theilweise als *Ophioxylon* und als *Cyrtosiphonia* beschrieben.

<sup>1)</sup> Es giebt wenig natürliche Pflanzenfamilien, in denen eine so scharfe phytochemische Trennung der verschiedenen Genera vorliegt, als die hier genannte. Vielfach lässt sich zwischen botanischen und chemischen Merkmalen eine unverkennbare Coincidenz nachweisen. In diesem Aufsätze sind 22 javanische Arten verzeichnet, welche nach der von Bentham und Hooker in ihren »Genera Plantarum« aufgestellten Eintheilung der Apocynaceae in 13 Geschlechtern unterzubringen sind. Eine Uebersicht der Glycosid- und Bitterstoff-liefernden Apocynaceae kann bereits in Aussicht gestellt werden.

### Rauwolfia canescens W.

Die Rinde dieser Pflanze liefert nach der Stas'schen Methode durch Ausschüttelung mit Aether 0.4 pCt. Alkaloid und enthält ausserdem eine, für viele Apocynae typische, blaufluorescirende Substanz (0.7 pCt.).

Rauwolfia-Alkaloid giebt mit Salpetersäure eine blutrothe Farbe, eine sehr schöne und empfindliche Reaction.

Wichtiger als R. Canescens ist für Java Rauwolfia (-ophioxylon) serpentina und trifoliata, deren bittere Wurzeln ein hochgepriesenes Heilmittel bilden (»primum et laudatissimum Remedium« nannte es bereits Garcias). Auch diese Pflanze enthält ein krystallinisches Alkaloid, wohl mit dem aus R. Canescens identisch und wie dieses die schöne rothe Farbe mit Salpetersäure zeigend; zum mikrochemischen Nachweis der Localisation dieses Alkaloids in der Wurzelrinde lässt sich diese Reaction recht gut verwenden. Eine in letzter Zeit als Ophioxysin beschriebene stickstofffreie Substanz hat sich bei näherer Betrachtung als mit dem Dulong'schen Plumbagin identisch gezeigt. Es bezieht sich auf eine Verwechslung von Ophioxylon Serpentinum L. mit Plumbago rosea L.

Beide, sonst sehr verschiedene Pflanzen, tragen auf Java den Namen »Poeleh Pandak«.

Uebrigens hat Eykman bereits im Jahre 1886 die Anwesenheit eines Alkaloids in Ophioxylon bestimmt nachgewiesen.

Auch in Rauwolfia (-Cyrtosiphonia) spectabilis und madurensis findet man dasselbe Alkaloid; ausserdem ist in allen oben genannten Rauwolfia-Arten ein krystallinischer, brauner, in Aetherlösung prachtvoll blau fluorescirender Stoff anwesend, der ebenso Alkaloidnatur zu haben scheint und gemeinsamer Bestandtheil vieler Apocynae ist.

### 4. Hunteria Roxb.

Die Rinde der H. Corymbosa Roxb. liefert 0.3 pCt. Alkaloid, krystallinisch und gut krystallisirte Salze bildend, sehr empfindlich für allgemeine Alkaloidreagentien (die absolute Grenze ist für Mayer'sche Lösung etwa 1 auf 300000) und ausgezeichnet durch eine violette Farbe mit Erdmann's und Fröhde's Reagenz.

Es ist ein heftiges paralsyirendes Gift und schmeckt noch in einer Lösung 1 auf 10000 auf die Zunge gebracht scharf brennend.

Im Milchsaft dieser Pflanze findet es sich nicht vor.

### 5. Pseudochrosia Bl.

Die hierzu gehörende vorläufig analysirte Pflanze ist die P. glomerata Bl. Auch hier findet man in der Rinde ein krystallinisches, in Aether lösliches, giftiges Alkaloid, sowie einen blau fluorescirenden Körper, unter 6 näher angedeutet.

6. *Ochrosia* Juss.

Die Rinden der Javanischen *Ochrosia*-Arten, nämlich *Ochrosia* (-*Lactaria*) *acuminata*, *Ackeringae* und *Coccinea* sind reich an alkaloidischen Bestandtheilen (etwa 1 pCt.). Die Trennung und Reindarstellung ist aber keine leichte Aufgabe, nach den hiesigen Erfahrungen sind wenigstens drei Basen (und ausserdem ein in Aether und Chloroform lösliches, indifferentes braunes Harz) zu unterscheiden: 1. ein in Aether lösliches, farbloses, krystallinisches Alkaloid, das ein Herzgift mässiger Stärke ist, 2. ein in Aether unlösliches, in Amylalkohol lösliches auch aus dem Niederschlage mit Quecksilberchlorid zu isolirendes Alkaloid, 3. der auch unter 3, 5, 7, 9 und 10 angedeutete, in braungelben Krystallblättchen auftretende, sich in verdünnter Säure mit intensiver brauner Farbe lösende Körper, leicht löslich in Chloroform, weniger löslich in Aether (prachtvolle blaue Fluorescenz) und sehr scharf auf Metallsalze und sonstige allgemeine Alkaloidreagentien reagirend.

Nur in der Rinde, nicht aber in den Samen oder in dem reichlich ausfliessenden Milchsaft der *Ochrosia* sind diese Körper enthalten.

Auch bei *Ochrosia* (-*Bleekeria*) *Kalocarpa* ist in der Stammrinde 1.2 pCt. Alkaloid anwesend.

7. *Kopsia* Bl.

Die Samen der *Kopsia flavida* Bl. enthalten nicht weniger als 1.85 pCt. eines einheitlichen sehr leicht rein und krystallinisch darzustellenden, in Aether löslichen Alkaloides, das auch in *Kopsia arborea* Bl. enthalten ist. In den Blättern dieser Pflanze findet sich ausserdem eine blau fluorescirende Substanz. In seiner physiologischen Wirkung ist dieses Alkaloid aber völlig verschieden von der nach dem Stas'schen Verfahren, durch Aetherausschüttelung aus den Samen *Kopsia* (*Calpicarpum*) *Roxburghii* erhaltenen Base, welche eine rein tetanische Wirkung ausübt.

Letztgenannte Pflanze, deren Samen eine Ausbeute von 1.7 pCt. Alkaloid lieferten, wird jetzt im Kulturgarten in genügender Menge angebaut.

Auch Samen und Blätter der *Kopsia* (*Calpicarpum*) *albiflorum* sind Alkaloid führend.

8. *Vinca* L.

Ich will an dieser Stelle nur mittheilen, dass *Vinca rosea* L. alkaloidhaltig ist, und damit hoffentlich eine erneute Untersuchung der europäischen Arten dieses Geschlechtes anregen.

9. *Alstonia* R. Br.

Zu den bereits bekannten Alkaloid führenden *Alstonia*-Arten gesellt sich auch *Alstonia* (-*Blaberopus*) *villosa*, deren Rinde 1.1 pCt. und deren Blätter 0.4 pCt. Alkaloid lieferten.

10. *Voacanga* Thou.

Bentham und Hooker haben in dieses Geschlecht die *Voacanga* (-*Orchipeda*) *foetida*, eine javanische Heilpflanze, gebracht.

Ihre Rinde liefert 0.15 pCt., ihre Fruchtschale 0.25 pCt. Alkaloid, von scharf-bitterem Geschmack. Es ist in Aether leicht löslich. Im Milchsafte und in den Samen findet man diese Base nicht.

Auch bei dieser Pflanze wird die Reindarstellung erschwert durch die Mit-Anwesenheit eines braunen, blaufluorescirenden, alkaloidischen Körpers, bereits unter 6 genannt.

11. *Tabernämontana* Plum.

Aus *T. sphärocarpa* Bl. habe ich ein bis jetzt nur vorläufig untersuchtes Alkaloid dargestellt; die Ausbeute aus der Rinde ist 0.50 pCt., aus den Blättern 0.20 pCt., aus den Samen 0.11 pCt. Die Rinde enthält ausserdem noch Harze und eine bei 185<sup>o</sup> schmelzende wachsartige stickstofffreie Substanz.

12. *Rhynchodia* Benth.13. *Chonemorpha* Don.

Der Alkaloidgehalt zweier hierzu gehörenden javanischen Pflanzen *Rhynchodia* (-*Cercocoma*) *macrantha* und *Chonemorpha* *macrophylla* Don (in der Rinde resp. 0.12 pCt. und 0.15 pCt.) ist insofern vom phytochemischen Standpunkte aus interessant, als diese Geschlechter zu der sonst alkaloidfreien Unterfamilie der *Echitideae* gerechnet werden.

IV. *Cerbera Odollam* Hamilt<sup>1)</sup>.

Alle Theile der *Cerbera*: Milchsafte, Blätter und Rinde sind toxikologisch völlig unwirksam mit Ausnahme aber des Samenkernes.

Dieser enthält (neben einem ungiftigen fetten Oele) *Cerberin*, einen zu der Gruppe der Herzgifte: *Thevetin*, *Thevetosin* und *Tanghinin* gehörenden Körper, aber mit keinem dieser drei identisch. Am meisten zeigte es Uebereinstimmung mit *Tanghinin*, aus *Tanghinia venenifera* Poir, der Urtheilspflanze *Madagascars*, isolirt.

*Cerberin* ist stickstofffrei, schön krystallinisch, spaltbar, aber nicht glycosidisch, fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig, sowie in 80 pCt. Aether. Der Schmelzpunkt ist 165<sup>o</sup>. Es giebt mit Schwefelsäure eine allmählich schön

<sup>1)</sup> Am schon erwähnten Orte habe ich ein historisch-pharmakologisches Bild dieser höchst wichtigen, in Java als Heilmittel und wohl auch zu verbrecherischen Zwecken angewendeten Pflanze entworfen.

violette Farbe; es ist scharf brennend, aber nur wenig bitter von Geschmack und sehr giftig, nicht aber der einzig giftige Bestandtheil der *Cerbera*-Samen. Ich habe nämlich auch einen stark bitteren, in Wasser leicht löslichen, nicht in Chloroform, wohl aber in Alkohol und Amylalkohol löslichen Körper isolirt, dem ich den Namen Odollin beigelegt habe. Odollin lässt sich durch Bleiessig nicht niederschlagen, wird durch Kochen mit verdünnten Säuren harzig zersetzt, wird durch Thierkohle aus der wässerigen Lösung absorbirt, zeigt mit Schwefelsäure die nämliche Farbenreaction des Cerberins und ist wie dies, stark giftig.

V. Lauro-tetanin, wirksamer Bestandtheil einiger  
Lauraceae.

Die phytochemische Kenntniss der Lauraceae ist eine höchst dürftige, und was das Vorkommen alkaloidischer Stoffe anbelangt, darauf beschränkt, dass man in *Nectandra* ein, meines Erachtens, aus nicht völlig zutreffenden Gründen<sup>1)</sup> mit Buxin identificirtes Alkaloid (Bebeerin) gefunden hat und auch in einigen anderen Lauraceae beiläufig einen Alkaloidgehalt angedeutet hat.

Sehr viele javanische Arten dieser Familie zeigten sich bei der systematischen vorläufigen Untersuchung alkaloidhaltig. Unter diesen meist noch schärfer zu definirenden Basen ist eine, in mehreren Geschlechtern enthaltene, krystallinische und durch typische Reactionen kennbare; sie zeichnet sich durch eine stark tetanische Wirkung auf die verschiedensten Thiere aus.

Ich habe diesen Körper, den ich im Folgenden nach seinen Eigenschaften und Vorkommen kurz beschreibe, Lauro-tetanin genannt.

1. *Litsaea* Juss. Die hierzu gehörende von mir untersuchte Art ist *Litsaea chrysocoma* Bl.

Besonders in der Stammrinde dieser Pflanze ist genannter Körper enthalten.

Laurotetanin lässt sich nur schwierig durch Aether, leichter durch Chloroform ausschütteln; von Natriumcarbonat wird es aus den Lösungen seiner Salze ausgeschieden, von Kali- oder Natronlauge im Ueberschuss aber leicht und vollständig gelöst.

Es wird durch Pikrinsäure, Mayer'sche Lösung, Jodlösung, Tannin, Quecksilber-, Gold- und Platinchlorid, Rhodankalium, Phosphormolybdän-, sowie Phosphorwolframsäure, gefällt.

<sup>1)</sup> Ich betrachte eine erneute structurechemische Untersuchung dieser *Nectandra*-Base als eine der dringendsten Aufgaben der heutigen Alkaloid-Forschung.

Das frisch dargestellte Alkaloïd fängt nach einigen Tagen an, in sternförmig gruppirten Nadeln auszukrystallisiren und die ganze Masse wird allmählig in krystallischen Zustand übergeführt. Eine prachtvolle Farbenreaction zeigt Laurotetanin mit Erdmann's Reagenz: Spuren der Base genügen, um eine dunkel indigblaue Lösung darzustellen. Mit reiner Schwefelsäure tritt eine schwach rosenrothe Farbe auf, mit Salpetersäure eine rothbraune.

Wie schon gesagt, ist Laurotetanin ein Starrkrampf hervorrufendes Gift. Die Vergiftung zeigt täuschende Aehnlichkeit mit Strychninwirkung, ist aber schwächer. Für Bufo ist die lethale Gabe etwa 1 mg; Hühner starben nach subcutaner Injection einer 15 mg Laurotetanin haltenden Lösung innerhalb 20 Minuten, Meerschweinchen durch 30 mg nach etwa einer halben Stunde; Alle im heftigsten Starrkrampf.

Eine mit Laurotetanin anscheinend identische Base findet sich auch in den Geschlechtern Tetranthera, (die Stammrinde der *T. citrata* Nees lieferte 0.4 pCt.) in *Notaphoebe* Bl., *Aperula* Bl. *Actinodaphne* Nees (in der Rinde der *A. procera* Nees etwa  $\frac{1}{2}$  pCt.) vor. In vielen Fällen tritt aber der Alkaloïd Gehalt bis auf Spuren (0.1 pCt. und weniger) zurück, und erst allmählich wird sich die genauere Untersuchung fortsetzen lassen, welche natürlich ziemlich grosse Quantitäten gut determinirten Materials erfordert, was nicht immer leicht herbeizuschaffen ist. Eine Verwechslung des Laurotetanins mit Bebeerin ist chemisch unwahrscheinlich, toxikologisch aber wohl unmöglich.

Ob das bereits in 1886 von Eykmann in *Haasia squarrosa* Z. et M. aufgefundene Alkaloïd mit Laurotetanin identisch ist, ist noch zweifelhaft, ich fand es auch in *H. firma* Bl. enthalten.

Hoffentlich wird die so wichtige Familie der Lauraceae von Seiten der Chemiker grössere Beachtung finden, als ihr bis jetzt zu Theil ward. Um diese mit anzuregen, kann ich noch mittheilen, dass die Geschlechter *Hernandia* Plum, *Illigera* Bl., *Gyrocarpus* Jacq und *Cassytha* L. sich sämmtlich alkaloïdhaltend zeigen<sup>1)</sup>.

Die Rinde der *Hernandia sonora* L. liefert 0.2 pCt., die aufgetriebene Fruchthülle der *H. Oviger* L. 0.7 pCt. Alkaloïd, das mit dem aus *Nectandra* isolirten Bebeerin grosse Uebereinstimmung

<sup>1)</sup> Obwohl den Lauraceae ähnlich, sind die botanischen Merkmale dieser Geschlechter, wozu wichtige Nutz- und Heilpflanzen gehören, keineswegs so scharf ausgeprägt, dass man über ihre natürliche Verwandtschaft genügende Sicherheit hat. Vielleicht kann auf phytochemischem Wege die Lösung der sich noch an sie knüpfenden botanisch-systematischen Fragen näher gerückt werden. Ich muss auch hier auf meine ausführliche Publication verweisen.

zeigt. Aus *Illigera pulchra* Bl. lässt sich eine Base isoliren, welche sowohl in chemischer als in toxikologischer Beziehung mit Laurotetanin identisch scheint.

Ueber *Gyrocarpus asiaticus* Willd., von dem ich nur Zweigrinde (mit 0.4 pCt. Alkaloid) in geringer Quantität zur Verfügung hatte, und *Cassytha filiformis* L., eine kleine parasitische Laurinee mit 0.1 pCt. Alkaloidgehalt, muss ich mir noch ein Urtheil vorbehalten.

VI. Beiträge zur Kenntniss der Verbreitung des Cyanwasserstoffs im Pflanzenreiche.  
(Erste Sammlung.)

Eine genauere Kenntniss der Blausäure liefernden Pflanzen Java's wird sowohl in chemischer wie in toxikologischer Hinsicht werthvoll sein. Die dem Phytochemiker hier gestellte Aufgabe ist eine verhältnissmässig leichte, und so liessen sich die in diesem Abschnitt mitgetheilten Untersuchungen über einige javanische Gewächse zu einem gewissen Abschluss bringen, was namentlich bei den alkaloidhaltigen Pflanzen natürlich erst nach einem viele Jahre hindurch fortgesetzten Studium zu erreichen sein wird.

1. Die zuerst untersuchte hierzu gehörende Pflanze ist *Gymnema latifolium* Wall. eine indische *Asclepiadea*. Die Blätter dieser Pflanze enthalten eine grosse Quantität Amygdalin, nur in amorphem Zustande darstellbar. Reindarstellung und Identification dieses allbekanuten Körpers brauche ich an diesem Orte wohl nicht näher zu beschreiben. Ich habe aus demselben die rhombisch-krystallisirende natürliche Mandelsäure vom Schmelzpunkte 133° dargestellt u. s. w.

Was aber dieses Vorkommen sehr interessant macht, ist (ausser dem Auftreten Amygdalins in einer nicht zu den *Amygdaleae* gehörenden Pflanze) dieses, dass die *Gymnema*-Blätter eines zur Spaltung des Amygdalins nothwendigen Enzyms (wie z. B. Emulsin) völlig entbehren. Man kann die Blätter mit Wasser, ja selbst mit verdünnter Schwefelsäure destilliren, ohne dass Cyanwasserstoff und Benzaldehyd im Destillat auftritt; sie trocknen, ohne dass der Amygdalingehalt abnimmt. Wenn man sie aber mit etwas Emulsinlösung versetzt, so wird das Glycosid rasch gespalten. Man findet sodann im Destillat Benzaldehyd und etwa 0.07 pCt. (vom Gewicht der Blätter) Blausäure.

2. Die frischen Rinden einiger javanischer Waldbäume verbreiten einen starken Geruch nach ätherischem bitterem Mandelöl. Ich analysirte die Rinden von *Pygium parviflorum* T. et B. und *latifolium* Miq. und fand in beiden Amygdalin, was übrigens mit der botanischen Verwandtschaft in Einklang steht, da *Pygium* in die Nähe des Geschlechtes *Amygdalus* gehört.

3. Wenn man die Fruchtkolben einiger javanischer Aroideen (der Geschlechter *Lasia* und *Cyrtosperma*) durchschneidet, bemerkt man einen im Schlunde kratzenden Geruch, der unverkennbar auf Blausäure hinweist. Bei der chemischen Untersuchung fand ich, dass hier wirklich freier Cyanwasserstoff vorliegt; aus einem Kolben der *Lasia zollingeri* Schott erhielt ich durch Destillation 0.080 g Blausäure, wohl nur einen Theil der im lebendigen Kolben wirklich enthaltenen. Amygdalin kommt in diesen Pflanzen nicht vor, die Blausäure ist frei anwesend und verflüchtigt sich beim Trocknen baldigst. Auch in den Blättern dieser Aroideae findet man Cyanwasserstoff, so z. B. in *Cyrtosperma Merkurii* Hassk (0.03 pCt.). Diese auch in physiologischer Hinsicht höchst merkwürdige Ausscheidung freier Blausäure in der Pflanzenzelle hat aber ihren Höhepunkt erreicht in einem javanischen Baume, dessen Name ist:

4. *Pangium edule* Reinw. Die Samenkerne dieser Pflanze bilden für den Malaien ein werthvolles Nahrungsmittel, sie müssen aber auf eine besondere Weise zubereitet werden (wie z. B. gekocht oder lange in fließendem Wasser aufgeweicht). Ist diese Zubereitung eine ungenügende, so sind die Samen ein furchtbares Gift. Man lese hierüber, was Rumphius im Ambon'schen Kräuterbuch (II, 183) mittheilt. Noch heute benutzt man auf Java alle Theile des *Pangium* als Gift beim Fischfang, als Insecten tödtendes Mittel u. s. w.

Die chemische Untersuchung gab rasch Aufschluss über die doppelte Verwendbarkeit des *Pangium edule*. In allen Theilen dieser Pflanze ist eine grosse Menge Blausäure angehäuft, nicht aber in glycosidisch gebundenem Zustande, sondern frei. Aus den Blättern bekam ich durch Destillation 0.34 pCt. Blausäure, mehr als 1 pCt. des Trockengewichtes der Blätter; in anderen Theilen ist der Gehalt geringer, aber immerhin noch sehr ansehnlich; in den Samen z. B. fand sich 0.07 pCt., im Fruchtfleisch 0.06 pCt. u. s. w. Im Ganzen glaube ich die Quantität Cyanwasserstoff, die in einem Baum enthalten ist, auf mindestens 350 g schätzen zu können. Die Analyse liefert nicht die wirklich anwesende Quantität, auch ist die Blausäure keineswegs unwandelbar abgesetzt, sondern wohl eine je nach den Lebensverrichtungen der Pflanzenzelle sich steigernde oder verringende Grösse; ich habe *Pangium*-Blätter (alte) angetroffen, die nur eine Ausbeute von 0.045 pCt. lieferten. Der pflanzenphysiologischen Bedeutung nachzuspüren, gehört aber nicht mehr zur pharmakologischen Forschung. Vielleicht findet eine fortdauernde Emanation der Blausäure statt.

Ueber die Weise, wie in der lebendigen Zelle die Blausäure zurückgehalten wird, lassen sich nur Vermuthungen aussprechen. Sobald der Chemiker eingreift und die Zelle gestorben ist, tritt es in freiem Zustande auf.

Man findet aber in den Blättern und Samen des *Pangium* einen sehr stark reducirenden Stoff, der Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung bereits in der Kälte vollständig reducirt, dessen wässerige Lösung an der Luft dunkelt, und obwohl es nicht gelang, eine krystallinische Verbindung mit Phenylhydrazin darzustellen, nach seinem ganzen Verhalten wohl als ein zuckerartiger Körper zu betrachten ist. Wahrscheinlich geht die Blausäure mit diesem Körper eine sehr lose Verbindung ein. Mit dem Dunkelwerden der anfangs weissen Samenkerne verschwindet allmählich auch die Blausäure. Man achtet beim Genuss der Samen genau darauf, dass deren Farbe ganz dunkel geworden ist.

Im Anschluss an diese Untersuchung habe ich auch das Geschlecht *Hydnocarpus* auf Cyanwasserstoff untersucht. Es steht in der Nähe des *Pangium* (beide gehören zur Familie der Bixineae, Unterabtheilung Pangieae) und zählt unter seinen Arten manche bekannte Giftpflanze. Auch hier ist Blausäure der einzig giftige Bestandtheil. Ich fand sie in *Hydnocarpus imbricus* Vahl (= *venenatus*-Gärtn.), dessen Name schon den üblen Ruf, worin er steht, bekundet, und auch in *H. alpinus* Wight.

Die fetten Oele einiger *Hydnocarpus*-Arten werden bei Hautkrankheiten äusserlich benutzt, was vielleicht auf die stark anti-septische Wirkung des Cyanwasserstoffs zurückzuführen ist.

#### 585. Karl Heumann und Rob. Paganini: Ueber die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Oxyazobenzol.

(Eingegangen am 1. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Jahre 1870 liessen Aug. Kekulé und C. Hidegh<sup>1)</sup> Phosphorpentachlorid auf Oxyazobenzol einwirken und erwarteten, dass die Hydroxylgruppe dieses Körpers durch Chlor ersetzt werde. Das erhaltene Product, ein bald erstarrendes rothbraunes Oel, lieferte beim Umkrystallisiren aus Alkohol lange orangegelbe Nadeln, erwies sich aber frei von Chlor. Die Analysen führten zu der Formel  $C_{12}H_{10}N_2O_2$  und die genannten Chemiker glaubten den neuen Körper als ein Oxyazoxybenzol,  $C_6H_5N \text{---} N C_6H_4 \cdot OH$  auffassen zu sollen. Da



sich die Bildung einer derartigen Verbindung aus Oxyazobenzol und

<sup>1)</sup> Diese Berichte III, 235.