

schlages nach diesem Verfahren und nach dem Erdmann'schen Verfahren titirt wird. Aus der Differenz lassen sich dann Schlüsse auf die Gegenwart und den Gehalt des Oeles an anderen Basen ziehen.

Leipzig, den 12. April 1902. Laboratorium von Heine & Co.

### 385. L. Brieger und G. Diesselhorst: Untersuchungen über Pfeilgifte aus Deutsch-Ostafrika.

[IV. Mittheilung<sup>1)</sup>.]

(Eingegangen am 24. Juni 1902.)

[Aus der hydrotherapeutischen Anstalt der Universität Berlin.]

Durch die Güte des Hrn. Dr. Stierling, Stabsarzt in der Schutztruppe für Deutsch-Ostafrika, dem wir dafür auch an dieser Stelle bestens danken, kamen wir in den Besitz von Giftpfeilen der Wapogorro, welche in der Ulunga-Ebene im Südwesten von Deutsch-Ostafrika wohnen. Diese Giftpfeile sind theils mit langen, eisernen, theils mit hölzernen Spitzen, an deren Ende nur eine kurze, eiserne, mit Widerhaken versehene Schneide befestigt ist, armirt. Spitzen und Schneiden sind mit harten, schwarzen Giftmassen belegt. Dieses Gift ist ein Herzgift, von der gleichen Wirkung wie die Digitalis, eine Eigenschaft, welche dasselbe mit allen bisher untersuchten ostafrikanischen Pfeilgiften theilt.

Um das wirksame Princip der Giftmassen zu isoliren, haben wir die Pfeile — 68 Stück — mit der Spitze in heisses Wasser gestellt und längere Zeit damit digerirt. Die dabei resultirende, braunschwarze Flüssigkeit, von der noch eine grosse Menge eines unlöslichen, biologisch indifferenten Bodensatzes abfiltrirt wurde, versetzten wir mit Bleiessig, welcher das Gift nicht mitreisst. Das mittels Schwefelwasserstoff entbleite Filtrat, zum dicken Syrup eingedampft, wurde durch wiederholtes längeres Schütteln mit absolutem Alkohol völlig erschöpft, wobei indessen der grössere Theil als eine an der Luft leicht zerfliessliche Masse, welche ungiftig ist, zurückbleibt.

Der Alkoholauszug allein enthält das wirksame Princip. Nach Verjagen des Alkohols wird der Rückstand in wenig Wasser gelöst und die daraus nach mehreren Tagen sich abscheidenden Krystalle durch Kochen mit Thierkohle entfärbt und durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt. Diese Krystalle rufen dieselben Vergiftungs-

<sup>1)</sup> I. Mittheilung: L. Brieger, deutsch. med. Wochenschr. 1899, Nr. 39. II. Mittheilung: L. Brieger, *ibid.* 1900, Nr. 3. III. Mittheilung: L. Brieger, Berl. klin. Wochenschr. 1902, Nr. 13.

erscheinungen hervor, wie das Rohgift. Pro Kilo Kaninchen genügen 0.0005 g davon, um nach einer Incubation von 50 Minuten innerhalb  $\frac{1}{2}$  Stunde den Tod der Versuchsthiere unter heftigem Erbrechen, gefolgt von intensiven Krämpfen des gesammten Organismus, herbeizuführen. Das Reingift ist ein Glykosid, das nach seiner Hydrolyse durch Kochen mit verdünnten Säuren Fehling'sche Lösung reducirt. Aus genügend concentrirter Lösung krystallisirt dieses Glykosid in grossen, farblosen, drusenförmig angeordneten Tafeln, die bei  $93^{\circ}$  in ihrem Krystallwasser schmelzen. Unter anderen Bedingungen krystallisirt dieses Glykosid wasserfrei in Gestalt von kleinen, weissen, glänzenden Schüppchen. Dieses Reingift zeigt dieselben Reactionen, wie das von Brieger dargestellte Pfeilgift der Wakamba. Es färben sich nämlich diese Krystalle, mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, roth und lösen sich dann langsam zu einer rothbraunen Flüssigkeit mit grüner Fluorescenz auf. Verdünnt man diese Lösung mit Wasser, so färbt sie sich hellgrün. Die Elementaranalyse des bei  $110^{\circ}$  getrockneten Glykosids, welches bei  $185-187^{\circ}$  schmolz, ergab 56.01 pCt. C und 7.59 pCt. H.

Aus der Mutterlauge dieser Krystalle, welche noch die gleichen giftigen Eigenschaften entfaltet, wie sie den Krystallen innewohnt, wurde durch nochmalige Behandlung mit absolutem Alkohol das Gift gewonnen, welches sich in der gleichen Form, wie die eben beschriebenen Krystalle, ausschied. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle lag aber bei  $175-181^{\circ}$ . Die Analyse derselben ergab 57.11 pCt. C und 7.89 pCt. H. Auch diese Substanz ist ein giftiges Glykosid.

Da nun das Wakambagift 58 pCt. C enthält, so ist wohl die Annahme gerechtfertigt, dass im Wapogorro-Pfeilgift ein kohlenstoffärmeres Glykosid vorhanden ist, dem aber, wie aus der grossen Differenz der beiden Analysen hervorgeht, in wechselnden Mengen noch eine kohlenstoffreichere Substanz, vielleicht das biologische Princip des Wakambagiftes, das Brieger bisher in einer Reihe von Giftpfeilen verschiedenartiger Stämme Ostafrikas gefunden hat, beige-mengt ist. Die Uebereinstimmung der chemischen Reactionen und der physiologischen Wirkung beider Glykoside spricht zu Gunsten dieser Anschauung. Entscheid kann hier nur die Untersuchung der bisher noch unbekanntten Stammpflanze des Wapogorrogiftes geben.

Ausser diesen beiden krystallinischen Glykosiden ist in der Mutterlauge noch ein amorphes, stark hygroskopisches Glykosid enthalten, welches aber ungiftig ist. Ebenso wirkungslos erwiesen sich einige den Pfeilgiften beigelegte grosse Blätter eines unbekanntes Baumes, welche angeblich zur Bereitung des Pfeilgiftes dienen sollen.

Die bisher bei der Untersuchung von Pfeilgiften aus Deutsch-Ostafrika ermittelten Thatsachen sind beifolgend tabellarisch zusammengestellt.

Name des Autors	Name des Reingifts	Ursprungs-Quelle	Chemische Natur	Aeusere Form	Chemische Zusammensetzung	Schmelzpunkt	Chemische Reactionen	Tödliche Dosis pro Kilo Kaninchen
Arnaud	Onabain	Onabaioholz	Glykosid	krystal-linisch	$C_{30}H_{46}O_{12}$	180—200°	Wird mit $H_2SO_4$ rothbraun mit grüner Fluorescenz.	—
L. Lewin u. E. Merck	Onabain	Acocanthera Schimperi und Deflersii	Glykosid	amorph	I. $C_{58.32}$ , $H_{93.35}$ pCt. H 8.01, 7.88 »	bläht sich bei 170—180° auf.	Mit conc. $H_2SO_4$ rothbraun mit grüner Fluorescenz.	0.002 g pro Kilo Kaninchen
Paschkis	Ukambia	Wakambagift	Glykosid	krystal-linisch	C 53.43 pCt. H 7.94 »	179°	Mit conc. $SO_4H_2$ gelbroth mit grüner Fluorescenz.	—
Brieger	—	Pfeilgift der Wakamba, Wägago und Somali	Glykosid	krystal-linisch	$C_{24}H_{46}O_{13}$	182—184°	Mit conc. $H_2SO_4$ rothbraun mit grüner Fluorescenz.	0.0003 g pro Kilo Kaninchen
Brieger	—	Verschiedene Pfeilgifte Deutsch-Ostafrikas des Strauches Acocanthera abessinica, Holz, Blätter, Fruchtkerne, nicht aber Fruchtfleisch, das ungiftig ist.	Glykosid	amorph	—	—	idem	—
Brieger und Diessehorst	—	Giftfeile der Wapogorro	Glykosid	krystal-linisch	I. $C_{56.01}$ , $H_{75.51}$ , $7.89$ » II. $C_{57.91}$ , $H_{75.91}$ , $7.89$ »	I. 185—187° II. 175—181°	—	I. 0.0005 g pro Kilo Kaninchen