

Mitteilungen aus der pharmazeutischen Abteilung des  
Eidgenössischen Polytechnikum in Zürich.

Von C. Hartwich.

Beitrag zur Kenntnis der *Casimiroa edulis* La Llave.

Von W. Bickern.

(Eingegangen den 1. III. 1903.)

Im Jahre 1900 erhielt die Abteilung von Herren E. H. Worlée & Co. in Hamburg ein Muster aus Mexiko stammender Samen einer dort als „Zapote blanco“ bezeichneten Pflanze mit der Angabe, daß die eingesandten Samen und die ganzen Früchte, ähnlich wie Opium, eine schlafmachende Wirkung haben, ohne dessen nachteilige Eigenschaften zu besitzen.

Die botanische Untersuchung zeigte bald, daß es sich um die Samen der *Rutaceae Casimiroa edulis* La Llave handelte. Die Pflanze ist in Mexiko und Mittelamerika weit verbreitet, ihre Früchte sind ein viel genossenes Obst, was eben nicht geeignet war, die obige Angabe zu bestätigen. (In Guatemala heißt die Pflanze „Mata sano“<sup>1)</sup>). Eine Umschau in der Litteratur und direkte Erkundigungen brachten indessen doch einiges, was geeignet war, eine Untersuchung nicht nutzlos erscheinen zu lassen. Francisco Hernandez<sup>2)</sup>, der sich 1571—1578 in Mexiko aufhielt, berichtet „de Cochtzapotl seu Tzapotl somnifero: die Früchte wirken schlafmachend, wovon sie den Namen erhalten haben“. Bernabe Cabo sagt von „Zapote blanco: die Frucht erzeugt Schlaf bei denen, die sie genießen, der Kern ist ein tödliches Gift, aber verbrannt und gepulvert heilt er die faulen Wunden“. Rosenthal<sup>3)</sup> sagt von der köstlich schmeckenden Frucht der *Casimiroa*, daß ihr Genuß schläfrig mache. Engler-Prantl<sup>4)</sup> erwähnen ebenfalls, daß die Früchte einschläfernd wirken. Das ist alles, was ich in der Litteratur gefunden habe, die zahlreichen Werke, die die Frucht erwähnen, aber von einer einschläfernden Wirkung nichts wissen, will ich übergehen. Indessen komme ich gleich noch einmal auf diesen Punkt zurück.

1) Dr. K. Preuß, Expedition nach Zentral- und Südamerika. Berlin 1899/1900.

2) *Nova plantarum, animalium et mineralium mexicanorum historia a Francisco Hernandez . . . compilata, dein a Nardo Antonio Reccho in volumen digesta*. Roma 1651.

3) Rosenthal, *Synopsis plantarum diaphoriacum*. Erlangen 1862.

4) Engler-Prantl, *Natürliche Pflanzenfamilien* III, 4.

Auf mehrfache schriftliche und mündliche Anfragen habe ich auch nur in einem Falle einen positiven Bescheid erhalten: Herr Hanns Rother, Betriebschemiker der Fabrik Apollo in Monterrey in Mexiko, berichtet, daß, als er auf einem anstrengenden Ritt sein Pferd mit einigen Früchten der *Casimiroa* erfrischen wollte, er von seinem indianischen Diener daran gehindert wurde mit dem Bemerken, daß die Pferde von diesen Früchten schläfrig und zum Bergsteigen ungeeignet würden. Er teilt ferner mit, daß in den Krankenhäusern von Mexiko ein Fluidextrakt von *Casimiroa* als Narkotikum in Dosen von höchstens 4,0 g mit Erfolg verwendet werde. Ich unterlasse auch hier, die weiteren resultatlosen Erkundigungen, die wir eingezogen haben, anzuführen.

Aus dem bisher angeführten geht hervor, daß die Wirkung anscheinend nicht den Samen, sondern den Früchten resp. dem Fruchtfleisch zukommt, denn es ist nicht anzunehmen, daß die mehrere Zentimeter großen und unangenehm schmeckenden Samen mitgegessen werden, und ferner daß diese Wirkung keine starke sein kann, da die Frucht, wie ich schon sagte, ein beliebtes Obst ist, das in großen Mengen genossen wird.

Ich hätte danach gar keine Veranlassung gehabt, mich weiter mit der Droge zu befassen, wenn nicht eine neuere wissenschaftliche Arbeit, die in Mexiko und gerade mit den Samen gemacht sind, ein anscheinend sehr positives Resultat ergeben hätte. Die Arbeit ist mir in extenso zugänglich gewesen in: „*Datos para la Materia medica Mexicana. Segunda parte. Mexico. Oficina tip. de la Secretaria de Fomento 1898*“. Vorher hatte José Sanchez unter dem Titel: „*Breve estudio sobre la almendra del fruto del Zapote blanco*“ schon eine Arbeit über die Samen veröffentlicht, die sich aber, sie liegt mir nur im Auszug vor, nur mit der Chemie beschäftigt hat. Ich will hier gleich erwähnen, daß Herr Prof. Dr. Cloëtta in Zürich mit den von mir dargestellten, unten zu beschreibenden Körpern, sowie mit verschiedenen alkoholischen und ätherischen Auszügen der Samen Tierversuche bezüglich der hypnotischen Wirkung angestellt hat, aber ohne jeden Erfolg.

Trotzdem habe ich die Untersuchung der Droge unternommen, aber aus einem anderen Grunde. In der soeben genannten Arbeit von Sanchez wird unter den Bestandteilen ein Alkaloid aufgeführt, in der anderen mexikanischen Arbeit ein Glykosid, wogegen die Anwesenheit eines Alkaloids ausdrücklich bestritten wird. Ferner ist von Sanchez in den Samen Gerbstoff aufgefunden, von dem zweiten Untersucher nicht.

Es war weiter von Interesse, auch andere Teile der Pflanze zu untersuchen und den Bemühungen des Herrn Worlée gelang es, mir

auch ein Quantum der Rinde und der Blätter zu beschaffen. Am wichtigsten wäre es gewesen, die Frucht zu untersuchen, da auf das Fruchtfleisch, wie ich schon oben andeutete, die Angaben über die schlafmachende Wirkung besonders hinwiesen. Leider gelang es mir nur, in den Besitz einer einzigen Frucht zu kommen, die noch dazu in verdorbenem Zustande hier ankam.

Ich gehe nun über zu meinen eigenen Versuchen:

Um ein Alkaloid nachzuweisen, wurden die Pflanzenteile mit Alkohol erschöpft, der 1% Weinsäure enthielt, der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser verdünnt, um Harze etc. abzuscheiden, filtriert und das Filtrat untersucht mit Kaliumquecksilberjodid (weißgelblicher Niederschlag), Jod-Jodkalium (rotbrauner Niederschlag), Tanninlösung (gelbweißer Niederschlag), Pikrinsäurelösung (gelbgrüner Niederschlag), Wismutjodid-Jodkaliumlösung (gelbrötlicher Niederschlag), Phosphor-Molybdänsäurelösung (weißgelber Niederschlag). Alle Niederschläge waren amorph und wurden auch nach längerer Zeit nicht krystallinisch. An der Anwesenheit eines Alkaloids ist danach nicht zu zweifeln.

Um ein Urteil zu gewinnen über etwaige Anwesenheit eines Glukosids wurden gleiche Mengen wässriger Auszüge vor und nach dem Kochen mit Säure mit Fehling'scher Lösung behandelt. Es trat in allen Fällen Reduktion der Lösung ein, indessen war die Abscheidung von Kupferoxydul in den mit Säure behandelten Auszug stärker, als in dem unveränderten, ein Beweis, daß freilich von vornherein eine reduzierende Substanz in der Flüssigkeit vorhanden war, aber auch, daß noch mehr solcher durch die Säure abgespalten wurde.

Die quantitative Bestimmung der Alkaloide in den verschiedenen Pflanzenteilen war etwas mühsam, da dieselben in Wasser recht leicht löslich sind. Die wässrigen, alkalisch gemachten Auszüge der Drogen wurden zunächst mit Aether ausgeschüttelt, so lange derselbe etwas aufnahm, die ätherischen Auszüge verdunstet, der Rückstand mit Alkohol aufgenommen, wieder verdunstet, mit wasserfreiem Aether aufgenommen, verdunstet und gewogen. Den Rest der Alkaloide schüttelte ich aus der wässrigen Lösung mit Isobutylalkohol aus. Da die Lösung sehr stark gefärbt war, wurde der Isobutylalkohol abdestilliert, der Rückstand mit verdünntem Alkohol aufgenommen, der Alkohol verjagt und die wässrige Lösung weiter verdünnt. Die schwach alkalische Lösung wurde mit Jod-Jodkalium (J 12,7, KJ 60,0, H<sub>2</sub>O zu 1 l) in der Kälte gefällt, der Niederschlag gesammelt, auf dem Filter ausgewaschen und mit Aceton in Lösung gebracht. Die Lösung wurde nach einander

mit Lauge und Säure übersättigt und mit  $\frac{1}{3}$  Wasser vermischt. Dann wurde das Aceton durch Erwärmen auf dem Wasserbade verjagt, mit wenig Natriumthiosulfatlösung versetzt, mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Es gelang so den Rest des Alkaloides zu gewinnen. Es stellte sich heraus, daß die anfängliche Ansicht, daß mehrere Alkaloide anwesend sein müßten, wahrscheinlich irrig war und ich erhielt so folgende Mengen von Alkaloid:

Samen . . . . .	0,628 %
Rinde . . . . .	0,535 „
Blätter . . . . .	0,25 „
Fruchtfleisch . . . . .	0,89 „.

Das Nächste war nun zu konstatieren, ob diese Alkaloide aus den verschiedenen Pflanzenteilen alle identisch waren, soweit die teilweise nur geringe, zur Verfügung stehende Menge das gestattete. Gegen Fällungsreagenzien verhielten sie sich sämtlich gleich und ich kann deshalb auf das oben Gesagte verweisen. Meine Bemühungen, charakteristische Farbreaktionen aufzufinden, waren von einigem Erfolge, ich habe die folgenden ermittelt:

1. Eine kleine Menge des Alkaloids wurde auf dem Uhrgläschen in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und einige Krystallfragmente von Kaliumbichromat zugegeben. Nach 5 Minuten begann die Flüssigkeit sich grünlich zu färben, nach 12 Stunden war sie schön grün.

2. Eine kleine Menge des Alkaloids wurde ebenfalls auf dem Uhrgläse mit in konzentrierter Schwefelsäure gelöster Vanadinsäure übergossen. Die Flüssigkeit war nach 12 Stunden ebenfalls grün, aber mit mehr gelblichem Ton.

Diese Reaktionen gaben sämtliche Alkaloide mit Ausnahme des aus den ersten Aetherausschüttelungen aus dem Fruchtfleisch erhaltenen, die Farbe war bei beiden Reaktionen mehr bräunlich-grün. Da mir nur eine einzige Frucht zu Gebote stand, war ich außer stande, das weiter zu verfolgen, muß es daher dahingestellt sein lassen, ob dieses Alkaloid wirklich von den übrigen verschieden ist. Jedenfalls wird man für die Zukunft diesen Punkt im Auge zu behalten haben, da sich, wie oben angeführt, die Angaben über die schlafmachende Wirkung der Pflanze im wesentlichen auf das Fruchtfleisch beziehen.

Um nun größere Mengen des Alkaloids zu gewinnen, wurden die gepulverten Samen zunächst zur Entfernung des fetten Oeles mit Petroläther extrahiert. Da der Petroläther etwas Alkaloid mit aufnahm, wurden die Auszüge zuerst mit 1% Weinsäure, dann mit Wasser ausgeschüttelt.

Dann wurde der Petroläther abdestilliert, der Rückstand, das fette Oel, betrug 1,89% vom Gewichte der angewendeten Samen. Es

war klar, gelblich gefärbt, geruchlos, von bitterlich-brennendem Geschmack. Spez. Gew. 0,903. Beim Schütteln mit Wasser verlor das Oel allmählich den bitteren Geschmack, ein Beweis, daß dieser Geschmack einem in Petroläther und Wasser löslichen Körper, der nicht Oel und nicht Alkaloid war, zukam. Das Oel löste sich in Aether, Chloroform usw. klar, trübe in Alcohol absolutus, 95% Weingeist, unlöslich in Glycerin, es war von neutraler Reaktion.

Das entfettete und wieder getrocknete Samenpulver wurde im Perkolator zuerst mit 1% Weinsäure, später mit Wasser erschöpft, d. h., bis das Ablaufende mit Kaliumquecksilberjodid nicht mehr reagierte. Die gesammelte, dann etwas konzentrierte Flüssigkeit wurde mit Ammoniak alkalisch gemacht und im Perforationsapparat mit Aether ausgezogen. Nach etwa 8 Tagen nahm der Aether nichts mehr auf, obschon die Flüssigkeit noch auf Alkaloid reagierte. Der Aether wurde verdunsten gelassen, der Rückstand mit absolutem Alkohol aufgenommen, mit Tierkohle entfärbt, von neuem eingedunstet und wieder mit Aether aufgenommen. Aus dieser Lösung wurde das Alkaloid mit ätherischer Salzsäure quantitativ als Salz ausgefällt. Es fiel farblos aus, färbte sich aber rasch gelblich. Der Niederschlag wurde mit Aether gewaschen, in etwas Wasser gelöst, mit Ammoniak alkalisch gemacht, mit Aether ausgeschüttelt und verdunsten gelassen.

Das Alkaloid hinterblieb jetzt in einigen Fällen leicht gelb gefärbt als amorpher Lack, meist aber in Form von warzenförmig zusammengelagerten Nadeln. Es wurde aus wasserfreiem Aether umkrystallisiert, bis der Schmelzpunkt bei  $106^{\circ}$  konstant war.

Ich hatte aus der wässrigen Lösung nicht alles Alkaloid mit Aether ausschütteln können, ich verjagte daher den gelösten Aether und schüttelte den Rest des Alkaloids mit Isobutylalkohol aus und behandelte den Auszug, indem ich mit Jodjodkalium fällte, weiter, wie ich oben angeführt habe, fällte aber schließlich ebenfalls mit ätherischer Salzsäure.

Einen Teil des Materials habe ich anders verarbeitet, ich habe das Samenpulver mit  $\frac{1}{8}$  seines Gewichtes Aetzkalk gemischt und mit Aether im Soxhlet extrahiert, solange dasselbe Alkaloid aufnahm. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung fiel ein weißlicher Körper aus, über dessen Untersuchung ich später zu berichten habe. Die ätherische Lösung des Alkaloids wurde dann, wie oben angegeben, weiter verarbeitet.

Ich habe aus diesen verschiedenen Prozessen nach und nach 0,8 g reines Alkaloid erhalten. Es krystallisierte in Nadeln, schmolz bei  $106^{\circ}$  (unkorrigiert) unzersetzt. Es besaß zuerst einen unangenehmen, an Konium erinnernden Geruch, das reine Alkaloid roch nach dem in

verschiedenen Rutaceen nachgewiesenen Methylonylketon, es war ziemlich hygroskopisch, löste sich in Wasser leicht, ebenso in Alkohol jeder Verdünnung, schwer löslich war es in Aether, Chloroform und Essigäther, unlöslich in Benzol und Petroläther. Die Anwesenheit von Stickstoff wird in gewohnter Weise durch Bildung von Berliner Blau nachgewiesen. Versuche, krystallisierte Salze zu gewinnen, waren resultatlos, ich habe solche Versuche angestellt mit Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Oxalsäure und Pikrinsäure. Platinchlorid und Goldchlorid gaben Niederschläge, die aber nicht krystallinisch wurden.

Wie ich schon oben mitteilte, hatte der eine der früheren Untersucher ein Alkaloid, der andere ein Glukosid gefunden, ich hatte Bestätigungen für deren Anwesenheit schon erhalten und habe auch schon darüber berichtet. Es stellte sich nun heraus, daß es das Alkaloid ist, welches im stande war, Fehling'sche Lösung zu reduzieren. Eine kleine Menge des Alkaloids, direkt mit Fehling'scher Lösung erwärmt, gab eine minimale Abscheidung von Kupferoxydul, die viel stärker war, wenn ich das Alkaloid in Wasser löste, mit etwas Salzsäure versetzte und kochte. Das Fortschreiten der Hydrolyse wurde durch Beobachtung des jedes Mal mit einer neuen Menge von Salzsäure gekochten Alkaloids im Polarisationsapparat beobachtet und es stellte sich dabei heraus, daß die Spaltung erst vollendet war, wenn ich  $\frac{1}{2}$  Stunde mit 30%iger Salzsäure gekocht hatte, da die Drehung im Polarisationsapparat dann nicht mehr zunahm. Die saure Lösung wurde dann alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Der Rückstand des Aethers ergab noch sämtliche Alkaloidreaktionen, wie ich sie oben angeführt habe, wogegen der etwa abgespaltene Zucker in der wässrigen Lösung zurückgeblieben sein mußte. Der Zucker war Glykose, wie sich aus folgenden Reaktionen ergab:

- a) Fehling'sche Lösung wird nach kurzem Erhitzen reduziert.
- b) Nylander's Reagens (alkalische Wismutlösung) färbt sich nach kurzer Zeit dunkel und gibt einen braunschwarzen Niederschlag.
- c) Alkalische Pikrinsäurelösung mit der Flüssigkeit erwärmt, färbt sich blutrot.
- d) Versetzt man die Flüssigkeit mit etwas konzentrierter Schwefelsäure und läßt einige Tropfen einer 5%igen alkoholischen Thymolösung einfließen, so entsteht an der Berührungsfäche beider Flüssigkeiten eine rosenrot gefärbte Zone, die langsam von oben her kornblumenblau wird.
- e) Zur Bildung des Glykosazons werden 5 ccm wässriger Lösung mit 2 ccm Essigsäure, die vorher mit Natriumacetat gesättigt war, und 0,1 g salzsaurem Phenylhydrazin zum Sieden erhitzt und auf dem Wasserbade auf 3 ccm eingedampft. Der nach

dem Abkühlen entstandene Niederschlag bestand aus Nadeln. Er wurde gesammelt, getrocknet und der Schmelzpunkt bestimmt, derselbe lag bei  $202^{\circ}$ . Obschon der Schmelzpunkt des Glykosazons bei  $204^{\circ}$  liegt, so trage ich doch kein Bedenken, den abgespaltenen Zucker als Glykose anzusprechen, da alle übrigen Reaktionen tadellos eintraten und die unerhebliche Abweichung im Schmelzpunkt auf geringe Verunreinigung des nur in ganz geringer Menge gewonnenen Körpers geschoben werden kann.

Es ergibt sich also, daß der aus den Samen der *Casimiroa edulis* gewonnene Körper ein Glykoalkaloid ist, dem ich den Namen Casimirin gebe an Stelle des älteren unpassenden: Casimirose, der ja auch zur Voraussetzung hatte, daß es sich um ein Glykosid handele.

Solche Glykoalkaloide sind in Pflanzenreiche nur wenig bekannt, ich nenne das Solanin (Firbas, Monatshefte f. Ch. 1889, X. Bd., S. 541), das Consolidin (Greiner, Archiv d. Ph., 1900), vielleicht ein Glykoalkaloid in der als *Contrayerba blanca* benutzten Wurzel von *Psoralea pentaphylla* L. (Datos para la Materia medica mexicana, primera parte, S. 40. Mexiko 1894.).

#### Elementaranalyse:

0,1506 g der bei  $100^{\circ}$  getrockneten Substanz lieferten bei der Verbrennung:

0,3916 g  $\text{CO}_2$   
0,0927 „  $\text{H}_2\text{O}$ .

Zur Bestimmung des Stickstoffs nach der Methode von Dumas wurden 0,0875 g Substanz verbraucht. Ich erhielt 4,4 ccm N bei  $22^{\circ}$  C. und 722 mm Barometerdruck.

Daraus ergaben sich folgende Prozentzahlen:

70,92 C  
6,84 H  
5,4 N

aus der Differenz: 16,84 O.

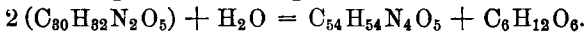
Daraus berechnet sich die empirische Formel  $\text{C}_{80}\text{H}_{82}\text{N}_2\text{O}_5$ :

70,92 C
6,77 H
5,4 N
16,91 O
100,00.

#### Hydrolyse:

Ich hatte, wie oben erwähnt, beobachtet, daß das Casimirin beim Erhitzen mit 30%iger Salzsäure Zucker abspaltet, und daß der abgespaltene Zucker Glykose ist. Aus der hydrolysierten Flüssigkeit hatte ich das Restalkaloid mit Aether ausgeschüttelt und gefunden,

daß dasselbe 78% der ursprünglichen Substanz betrug; 22% waren also Glykose oder rund 4:1. Davon ausgehend, daß bei der Hydrolyse 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  aufgenommen und 1 Mol.  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  abgespalten wird, gelangte ich zu folgender Gleichung:



Das doppelte Molekulargewicht des Casimirins +  $\text{H}_2\text{O}$  ist 1018, das des Restalkaloids nach obiger Gleichung 838, das der Glykose 180, also 82,2% Restalkaloid zu 17,6% Glykose, was mit dem oben gefundenen Verhältnis 4:1 leidlich gut übereinstimmt.

Ich habe dann noch mit 0,038 g Restalkaloid eine Elementaranalyse gemacht und gefunden:

H 6,69% (theoretisch 6,44%)

C 73,2 „ (theoretisch 77,3 „).

Leider war ich nicht in der Lage, die Analyse zu wiederholen, da das Material zu Ende war.

### Untersuchung des in Aether schwer löslichen Körpers.

Ich habe oben erwähnt, daß, als ich Samenpulver mit Kalk mengte und mit Aether extrahierte, beim Einengen des Auszuges ein weißlicher Körper ausfiel. Der Körper wurde durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Chloroform gereinigt, er stellte dann weiße Nadeln dar, die bei  $207^\circ \text{C}$ . schmolzen. Er war leicht löslich in absolutem Alkohol, Eisessig und Chloroform, schwer löslich in Aether, Petroläther, Essigäther, Amylalkohol, Benzol und verdünntem Alkohol, unlöslich in Wasser. Er enthielt keinen Stickstoff und auch kein Glykosid. Da er sich in konzentrierter Schwefelsäure mit schön roter Farbe löste, so lag die Möglichkeit vor, daß es sich bei ihm um einen dem Cholesterin resp. dem Phytosterin nahestehenden Alkohol handele, wie sie in Samen wiederholt gefunden sind. Diese Vermutung hat sich bestätigt. Der Körper gab folgende Reaktionen:

1. Hesse'sche Reaktion: Eine kleine Menge des Körpers in Chloroform gelöst, wird mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt und geschüttelt; die Chloroformschicht wird blaß-rötlich, bald feuerrot, während die Schwefelsäureschicht gelb mit grünlicher Fluoreszenz ist.

2. Liebermann'sche Reaktion: Eine kleine Menge des Körpers wird in Essigsäureanhydrid gelöst, konzentrierte Schwefelsäure zuge-tröpfelt und umgeschüttelt, es entsteht eine rotviolette Färbung, die später in blaugrün übergeht.

3. Likiernik'sche Reaktion: Eine kleine Menge der Substanz wird in 5 ccm Chloroform gelöst, die Lösung mit 10 Tropfen Essigsäureanhydrid und zwei Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Es entsteht eine rötliche, später eine rote Färbung.



4. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper mit zuerst gelber, später roter Farbe.

5. Eine kleine Menge der Substanz wird mit zwei Tropfen Eisenchloridlösung und einem Tropfen Salzsäure befeuchtet, 2 g Chloroform dazu gegeben, bei gelinder Wärme bis fast zur Trockne verdampft; dann abkühlen gelassen, von neuem etwas Chloroform zugegeben, dieses kalt verdunsten gelassen und der Rückstand erhitzt, es tritt eine violette, später blaviolette, schließlich schmutzig grüne Farbe ein.

6. Eine kleine Menge, mit Jod-Jodkaliumlösung verrieben, gibt, mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure befeuchtet, zuerst eine violette, dann schmutzig braune Färbung. Stickstoff fehlte dem Körper.

#### Elementaranalyse.

0,1309 g der getrockneten Substanz lieferten bei der Verbrennung:

0,3861 g CO<sub>2</sub>  
0,1416 „ H<sub>2</sub>O.

Daraus ergaben sich folgende Prozentzahlen:

80,49 C  
12,02 H

aus der Differenz: 7,49 O.

Daraus berechnet sich die empirische Formel C<sub>27</sub>H<sub>48</sub>O<sub>2</sub>:

80,40 C  
11,90 H  
8,00 O.

Bei der Vergleichung des Körpers mit anderen ähnlichen ergibt sich, daß er sich von ihnen unterscheidet durch 2 O. Eine Wiederholung der Elementaranalyse war leider bei dem Mangel an Material nicht möglich.

Ferner ist der hohe Schmelzpunkt von 207° C. auffallend, indessen fehlt es nicht an Analogon, Lupeol aus den Lupinussamen schmilzt bei 204°, Alcornol aus der Rinde der *Bowdichia virgilioides* H. B. K. bei 205° und Phaseol aus den Samen von *Phaseolus vulgaris* bei 190°.

Man wird also meinen Körper, das Casimirool, hier einstweilen anzureihen haben.

#### Botanischer Teil.

Die Stammpflanze: *Casimiroa edulis* La Llave (syn: *Zanthoxylon araliaceum* Furcz) gehört zur Familie der Rutaceen, Unterfamilie der Toddalioideae-Toddalieae. Die Gattung umfaßt außer *Casimiroa edulis* noch drei Arten:

*Casimiroa Sapota* Oerst. in Nicaragua,

*Casimiroa Watsonii* Engler,

*Casimiroa Pringlei* Wats. und Engler, beide in Mexiko.

1896 hat Ramirez von der *Casimiroa edulis* eine Form mit stärker behaarten Blättern als *Casimiroa pubescens* abgetrennt, sie führt im Volke den Namen „Zapote de rata = Rattenzapote“ und soll bezüglich der Wirksamkeit der *Casimiroa edulis* gleich sein.

*Casimiroa edulis* ist ein ansehnlicher Baum mit gefingerten Blättern, kleinen grünlichgelben Blüten, die Dolden bilden. Der Baum gedeiht in Mexiko von der Küste bis zu einer Höhe von 2300 m, kultiviert wird er im Tal von Mexiko, außerdem auch sonst in Mittelamerika. Daß die Frucht in Guatemala häufig auf den Märkten erscheint, erwähnt Preuß (l. c.); ganz neuerdings werden Versuche gemacht, den Baum in Kamerun einzubürgern.

Die Frucht ist eine niedergedrückte kugelige Beere, von grünlicher Farbe, die eine Faust groß werden kann, mit weißem, wohlschmeckendem Fleisch; sie ist fünffächerig, die Fächer sind durch Einkerbungen außen kenntlich, in jedem Fache ein Same.

Der Same ist durchschnittlich 3,5 cm lang, 2,5 cm breit, 1,8 cm dick, nierenförmig bis eiförmig, weißgelblich, quer gerunzelt, mit zäher Samenschale, von schwach widerlichem Geschmack. Außen am Samen befinden sich Reste des Fruchtfleisches aus dünnwandigem Parenchym mit vereinzelt Stärkekörnern. Die Samenschale besteht vorwiegend aus faserigen Zellen, an denen sich 2 Schichten unterscheiden lassen: in der äußeren dicken Schicht laufen die Fasern quer zur Längsrichtung des Samens, die der inneren sind damit gekreuzt. Daran schließt sich eine Schicht zusammengepreßter Zellen, wohl die „Nährschicht“. Die Hauptmasse des Samens wird vom Embryo gebildet, in den dicken Kotyledonen verlaufen zarte Gefäßbündel mit Spiralgefäßen. Das Parenchym enthält reichlich Stärke, man kann große, rundliche, zentralgebaute Körner, die bis 28  $\mu$  messen, unterscheiden und kleinere, die 8–9  $\mu$  messen, sie sind ebenfalls rundlich, einzeln oder aus mehreren Teilkörnern zusammengesetzt.

Die Blätter sind ziemlich groß, fingerförmig geteilt, aus 5 Teilblättchen zusammengesetzt, die einzelnen Blättchen ziemlich lang gestielt, breit-lanzettlich. Die Epidermis der Oberseite enthält keine Spaltöffnungen, sie besteht aus geradlinig-polygonalen Zellen mit feinstreifiger Kutikula. Zuweilen sind ganze Gruppen von Epidermiszellen mit feinen nadelförmigen Krystallen erfüllt, die häufig zu kugelförmigen Gebilden zusammengestellt an Sphärite erinnern. Ähnliche Krystalle findet man z. B. in den Blättern von *Mentha* und *Conium*, man hält sie für Hesperidin.

Die Epidermis der Unterseite besteht ebenfalls aus geradlinig-polygonalen Zellen, die aber keine Krystallnadeln enthalten und deren Kutikula nicht gestreift ist. Zwischen diesen normalen Zellen fallen,

paarweise oder zu mehreren zusammengestellt, kleinere auf, die je eine Oxalatdrüse enthalten. Ueber den Nerven sind die Zellen gestreckt und führen häufig Einzelkrystalle von Oxalat. Die Spaltöffnungen sind zahlreich vorhanden, rundlich; besonders charakteristische Nebenzellen fallen nicht auf; beide Epidermen führen vereinzelt einzellige, wenig gebogene Haare. Der Querschnitt läßt folgendes erkennen: an der Oberseite befinden sich 2 Schichten kurzer Palissaden; die Zellen sind häufig gefächert und enthalten dann in jedem Fach eine Oxalatdrüse. An der Unterseite liegen ebenfalls zwei Reihen wenig ausgeprägter Palissaden, sodaß das Blatt sich den zentrisch gebauten nähert. Der Mittelnerv ist auf der unteren Seite stark hervorgewölbt, auf der Oberseite flach. Das kollaterale Gefäßbündel umschließt ein kleineres Mark, um das Gefäßbündel läuft ein fast geschlossener Kreis von Fasern. Außerhalb dieses Kreises liegen im Parenchym Einzelkrystalle von Oxalat, eine Scheide bildend, sie finden sich auch im Phloëm. Betrachtet man das Blatt mit der Lupe gegen das Licht, so erkennt man durchscheinende Punkte: das sind schizolysigene Sekretbehälter, die, der Oberseite des Blattes nahe gerückt, die Palissaden auseinanderdrängen.

Die *Rinde* besteht aus rinnenförmigen Stücken, die bis  $\frac{1}{2}$  cm dick sind, außen ist sie etwas höckerig, runzlich, von schwärzlicher Farbe, innen schmutzig hellbraun. Im Bruch körnig und weißlich gelb, ein charakteristischer Geruch und Geschmack fehlen. Sie besteht aus primärer und sekundärer Rinde und Periderm, letzteres setzt sich zusammen aus Kork, dessen Zellen ziemlich hoch und außerordentlich, bis fast zum Verschwinden des Lumens, verdickt sind; darunter liegt eine Phellodermis aus ungefähr 12 Reihen dünnwandiger Zellen. In der primären Rinde fallen reichliche Gruppen sehr stark verdickter Steinzellen auf, die zu breiten tangentialen Platten angeordnet sind; außerdem finden sich vereinzelt im Parenchym Krystalle von Calciumoxalat, reichlich liegen sie meist an den Gruppen der Steinzellen. Die Markstrahlen in der sekundären Rinde sind bis 4 Zellen breit, bis 22 Zellen hoch, zuweilen scheinen sie zu dilatieren. In dem äußeren Teile der Baststrahlen finden sich dieselben Gruppen von Steinzellen und Krystallen wie in der primären Rinde; sie sind so reichlich vorhanden, daß das Bild dadurch stark unübersichtlich wird. Fasern fehlen völlig, ebenso Sekretbehälter irgend welcher Art. Die Siebröhren sind zu tangentialen Gruppen zusammengedrückt. Im Parenchym finden sich spärlich kleinkörnige, zuweilen aus einigen Teilkörnchen zusammengesetzte Stärkekörner.

---