ARCHIV DER PHARMACIE.

CL. Bandes zweites Heft.

Erste Abtheilung.

I. Physik, Chemie und praktische Pharmacie.

Chemische Untersuchung des Urari oder Pfeilgifts der Indianer in Guyana, so wie der Rinde, woraus dasselbe bereitet wird;

von

G. C. Wittstein *).

Der dermalige Standpunct unserer Kenntnisse über das Urari in naturhistorischer, physiologischer und chemischer Beziehung ist in dem Aufsatz des Herrn R. H. Schomburgk, welchen der siebente Band der Vierteljahrsschrift, Seite 197 — 209, in getreuer Uebersetzung dem Pharm. Journal and Transactions entnommen, enthält, vollständig bezeichnet. Hiernach muss man zugestehen, dass ungeachtet wiederholter Untersuchungen der chemische Theil der Geschichte dieses furchtbaren Giftes noch am mangelhaftesten entwickelt ist. Ich habe daher die Gelegenheit, welche sich mir darbot einen kleinen Beitrag dazu zu liefern, nicht unbenutzt vorübergehen lassen.

Durch die Güte des seitdem verstorbenen Herrn Professors Dr. O. Sendtner, damaligen Conservators der botanischen und pharmakologischen Sammlungen des Staats, war ich nämlich so glücklich, von denjenigen mit

*) Im Separatabdruck eingesandt.

Urari angefüllten Originalgefässen, welche Herr Geheimrath v. Martius vor 40 Jahren mit aus Brasilien gebracht hatte, ein noch ganz unversehrtes zum Zwecke der chemischen Untersuchung zu bekommen. Dieses Gefäss bestand aus einer gelblich-weissen, schwach glasierten irdenen Masse, fast 4 Zoll grossem Durchmesser und $2\frac{1}{2}$ Zoll Höhe. Der nach aussen convexe Boden war braungelb, offenbar in Folge der theilweisen Durchdringung des ohne Zweifel heiss hineingegossenen Extracts. Als Deckel diente ein dickes Stück Thierblase, welche über den vorspringenden Rand greifend mit Bindfaden festgebunden war. Der Inhalt des Gefässes bedeckte den Boden als eine etwa $\frac{1}{3}$ Zoll dicke, schwarzbraune, harzig zusammenhängende Masse von circa 1 Unze an Gewicht, welche sich leicht von den Wänden ablöste, ganz spröde, leicht zerbröcklich war und zerrieben graubraun aussah. Der Geruch dieser Masse war schwach, eigenthümlich aromatisch, fast an das frische Kraut von *Artemisia Abrotanum* erinnernd; der Geschmack im ersten Momente fast aloëartig, dann aber fast wie unreife Pomeranzen, etwas aromatisch.

Zunächst und vor Beginn meiner Versuche schien es von Wichtigkeit, ja unerlässlich, sich Gewissheit darüber zu verschaffen, ob das Präparat auch noch seine ursprünglichen giftigen Eigenschaften besass oder nicht; denn es war ja nicht unmöglich, dass es dieselben im Laufe eines fast halben Jahrhunderts vollständig verloren haben konnte, und in solchem Falle hätte eine chemische Untersuchung fast gar kein Interesse mehr erregt. Herr Dr. Schlosser unterzog sich dieser Mühe, und das Resultat seiner Versuche war, dass dieses Urari noch einen hohen Grad von Giftigkeit äusserte, wenn es mit dem Blute in unmittelbare Berührung kam. In kleinen Dosen in den Magen gebracht, äussert das Urari durchaus keine giftigen oder auch nur bedenklichen Wirkungen; ich habe wiederholt davon, so wie von den im Verlaufe meiner Arbeit erhaltenen Educten und Niederschlägen gekostet,

ohne jemals irgend üble Folgen dadurch zu verspüren. Es muss daher die Angabe, dass das Urari nur in unmittelbarer Berührung mit dem Blute tödtlich oder überhaupt giftig ist, als vollkommen richtig anerkannt werden.

Um das kostbare Material so wenig als möglich zu versplittern, stellte ich die Vorversuche mit kleinen Mengen davon an, indem ich hoffte, dadurch wenigstens den Weg zu finden, auf welchem der Quintessenz des Giftes, von welcher dessen Wirkung abhängig ist, am besten habhaft zu werden sei. Nachdem dieses Ziel erreicht war, konnten dann unbedenklicher grössere Mengen in Arbeit genommen werden.

I.

$\frac{1}{2}$ Drachme des gepulverten Urari wurde in einem Kölbchen mit der zehnfachen Menge destillirten Wassers übergossen, das Gefäss einen Tag über der gelinden Wärme eines Sandbades, und dann wieder ebenso lange der gewöhnlichen Lufttemperatur ausgesetzt. Da augenscheinlich nur eine theilweise Lösung erfolgt war, und ein starker Absatz am Boden lag, so schritt man zur Filtration, brachte den Absatz auf das Filter und wusch denselben so lange mit destillirtem Wasser aus, bis dasselbe farb- und geschmacklos ablief.

a) Das noch nicht mit den Waschwässern verdünnte Filtrat war tief braungelb, roch und schmeckte wie das Urari selbst, veränderte das Lackmuspapier nicht, verlieh aber dem Curcumpapier eine ganz schwache Bräunung. Beim ruhigen Stehen fing es bald von selbst wieder an sich zu trüben. Nach mehreren Tagen wurde es abermals filtrirt; was diesmal auf dem Filter blieb, sah dem erst erhaltenen Rückstande ganz ähnlich und wurde diesem hinzugefügt.

Das nunmehrige Filtrat, welches, wenigstens im Verlaufe mehrerer Tage keine Neigung mehr zum Trübwerden zeigte, verhielt sich gegen einige Reagentien wie folgt:

Ammoniak gab anfangs keine Veränderung; allmählig entstand eine schwache Trübung, dann bildeten sich einige Flocken.

Kalilauge erzeugte sogleich eine schwache flockige Trübung.

Baryumchlorid bewirkte eine starke Trübung, die durch Salzsäure sich nicht merklich wieder verminderte.

Salpetersaures Silberoxyd rief eine schwache Trübung hervor, welche durch Salpetersäure nicht wieder verschwand.

Eisenchlorid verdunkelte die Flüssigkeit ins Braune, ohne dass sie jedoch trübe wurde.

Oxalsaures Ammoniak gab eine ziemlich starke Trübung, unlöslich in Essigsäure.

Kaliumeisencyanür erzeugte eine schwache Trübung.

Bleizucker bewirkte einen starken, schmutzig erdfarbigem Niederschlag.

Gerbsäure brachte einen starken grauweissen Niederschlag hervor.

Der Rest des Filtrats wurde mit Gerbsäure ausgefällt, der Niederschlag von der nun wasserhellen Flüssigkeit getrennt, gewaschen, noch feucht mit überschüssiger gebrannter Magnesia versetzt, eingetrocknet, zerrieben, mit Alkohol von 90 Proc. extrahirt, und der weingelbe Auszug verdunstet. Es hinterblieb auf dem Boden der Abdampfschale ein dünner gelber Ueberzug von bitterm, dann stechend scharfem Geschmacke (ähnlich wie ihn die trockne Arumwurzel beim Kauen entwickelt).

b) Der Filterinhalt war schmutzig braungrau, und schmeckte ungeachtet des anhaltenden Auswaschens noch merklich bitter, wurde daher getrocknet, zerrieben, mit Alkohol digerirt, die weingelbe Tinctur filtrirt und verdunstet. Es blieb ein braungelber Rückstand, der sich in Wasser kaum etwas löste, aber nach Zusatz von ein Paar Tropfen Salzsäure grösstentheils in Lösung ging; von dem ungelösten Antheile geschieden, hinterliess diese salzsaure Lösung beim Abdampfen eine gelbliche schmierige Masse von bitterm und scharfem Geschmacke.

II.

Aus $\frac{1}{2}$ Drachme Urari wurde, wie in I., ein wässriger Auszug bereitet, dieser mit Bleizucker im Ueberschuss versetzt.

a) Der dadurch entstandene erdfarbige Niederschlag wurde abfiltrirt, gut ausgewaschen, in reinem Wasser suspendirt und in dasselbe so lange ein Strom von Schwefelwasserstoffgas geleitet, bis sich dasselbe als im Ueberschuss vorhanden zeigte. Das gebildete Schwefelblei zeigte bei ruhigem Stehen des Ganzen keine Neigung sich abzusetzen; erst durch länger fortgesetztes gelindes Erwärmen wurde dieser Zweck erreicht, und konnte nun erst zum Filtriren geschritten werden. Das Filtrat war bräunlich-gelb, schmeckte merklich bitter, wurde daher zu *c* gefügt.

b) Die von dem durch Bleizucker entstandenen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit war noch ebenso tief braungelb gefärbt, wie vor dem Zusatze des Bleizuckers. Zur Entfernung des noch darin gelösten Bleioxyds gab man kohlen-saures Ammoniak hinzu, den gelbweissen pulverigen Niederschlag digerirte man nach dem Waschen und Trocknen mit Alkohol und liess den gelblich gefärbten Auszug verdunsten. Es blieb ein höchst geringer, gelbweisser, bitter und entschieden scharf schmeckender Rückstand.

c) Die von dem durch kohlen-saures Ammoniak erzeugten Niederschlage getrennte braungelbe Flüssigkeit wurde mit so viel Essigsäure versetzt, als zur Neutralisation des überschüssig zugefügten kohlen-sauren Ammoniaks erforderlich war, dann die in *a* von dem Schwefelblei geschiedene Flüssigkeit hinzugemischt und das Ganze mit Gerbsäure ausgefällt. Der Niederschlag wurde, wie früher, nach dem Waschen noch feucht mit gebrannter Magnesia im Ueberschuss gemengt, getrocknet, zerrieben, mit Alkohol extrahirt und die erhaltene weingelbe Tinctur verdunstet. Es blieb ein sehr geringer gelber harzartiger Rückstand von bitterm und scharfem

Geschmacke, der sich in salzsaurem Wasser leicht löste; diese Lösung hinterliess einen bräunlichen, schmierigen Verdunstungsrückstand.

III.

1 Drachme Urari wurde mit der zehnfachen Menge Wasser, dem 20 Tropfen concentrirte Salzsäure hinzugefügt waren, warm digerirt. Das Ganze entband, so lange es in der Wärme stand, einen eigenthümlich süsslichen, urinösen Geruch. Eine vollständige Lösung erfolgte nicht. Das Nichtgelöste wurde abfiltrirt, das tief braungelbe Filtrat mit Kali nahezu gesättigt, dann mit gebrannter Magnesia gemengt, unter fleissigem Umrühren drei Tage lang stehen gelassen und hierauf abermals filtrirt.

a) Der hierbei auf dem Filter verbliebene, magnesia-haltige Niederschlag wurde nach dem Auswaschen getrocknet, zerrieben, mit Alkohol extrahirt und die erhaltene gelbbraune Tinctur verdunstet. Sie reagirte in concentrirtem Zustande schwach alkalisch und hinterliess nach dem Eintrocknen eine gelbbraune spröde Harzmasse.

Diese rieb man fein und schüttelte sie mit Aether. Der grösste Theil davon blieb als ein gelbbraunes Pulver von stark bitterm Geschmacke ungelöst; doch färbte sich der Aether blass-gelblich, und hinterliess beim Verdunsten eine hygroscopische, weissgelbe, körnige Masse von eigenthümlich aromatischem Geruche, welche in hohem Grade scharf, aber kaum bitterlich schmeckte. Wasser nahm von dieser Masse fast gar nichts auf; auch nach Zusatz von Salzsäure erfolgte keine Lösung. Die geringe Menge erlaubte keine weiteren Versuche damit.

Der vom Aether nicht angegriffene Theil der Harzmasse kommt unter c wieder vor.

b) Die von dem magnesiahaltigen Niederschlage (a) getrennte Flüssigkeit wurde mit Gerbsäure ausgefällt, der dadurch entstandene Niederschlag gewaschen, noch feucht mit Kalkmilch vermischt, eingetrocknet, zerrieben

und mit Alkohol extrahirt. Der dadurch erhaltene gelbbraune Auszug gab durch Verdunsten, gleichwie in *a*, eine gelbbraune spröde Harzmasse. Aether damit geschüttelt, färbte sich auch hier, unter Zurücklassung des grössten Theils, der sehr bitter schmeckte, blass-gelblich; der ätherische Auszug hinterliess beim Verdunsten ein klares, goldgelbes, steifes Extract von kaum bitterlichem, dagegen scharfem Geschmacke, der indessen bei weitem nicht so intensiv war, als bei der in *a* durch Verdunsten des Aetherauszugs erhaltenen Masse. Wasser, so wie verdünnte Salzsäure wirkten auf das ätherische Extract nur wenig lösend. Für sich erhitzt, verbrannte es mit urinösem Geruche und alkalisch reagirenden Dämpfen. Concentrirte Schwefelsäure löste es leicht auf, und als nun zu dieser gelben Lösung einige Körnchen saures chromsaures Kali gesetzt wurden, entstand sofort von jedem der Körnchen aus ein purpurvioletter Streifen, was so lange anhielt, bis sämmtliche Körnchen verschwunden waren. Concentrirte Salpetersäure löste das Extract mit röthlicher Farbe, und beim Erwärmen ging diese Farbe in eine gelbliche über.

Dieses Verhalten des ätherischen Extracts zu Schwefelsäure mit chromsaurem Kali, so wie zu Salpetersäure liess kaum einen Zweifel übrig, dass darin Strychnin und Brucin zugegen waren.

c) Die (in *a* und *b*) mit Aether behandelten gelbbraunen, sehr bitter schmeckenden Harzmassen entwickelten beide, probeweise für sich erhitzt, einen urinösen Geruch und alkalisch reagirende Dämpfe. Sie wurden vereinigt, auch der Rest des ätherischen Extracts von *b* hinzugefügt und das Ganze mit salzsaurem Wasser warm digerirt. Dadurch löste sich der grösste Theil auf, während sich ein wenig eines schmierigen Harzes abschied. Die Solution hinterliess beim freiwilligen Verdunsten eine grünlich-braune luftbeständige Harzmasse, welche sich in Wasser wiederum leicht und vollständig auflöste. Diese Lösung war braun, Kalilauge änderte die braune Farbe

in eine mehr gelbe um und erzeugte zugleich einen flockigen Niederschlag. Derselbe wurde auf einem Filter gesammelt, gewaschen und getrocknet; er hatte jetzt eine umbrabraune Farbe, weder Geruch noch Geschmack, löste sich in Essigsäure von 20 Proc. mit tief-brauner Farbe, ertheilte derselben einen mässig bittern Geschmack und trocknete, auf einem Uhrglase an die Luft gestellt, zu einem braunen Harze ein. Auch in concentrirter Schwefelsäure löste er sich auf, aber gleichfalls mit so tiefbrauner Farbe, dass auf Zusatz von chromsaurem Kali zu dieser Lösung eine etwa statt gefundene Farbenveränderung nicht wahrgenommen werden konnte.

Die von dem durch Kalilauge erzeugten Niederschlage abfiltrirte braungelbe Flüssigkeit wurde mit Salzsäure vorsichtig so weit gesättigt, dass sie noch spurweise alkalisch reagierte. Dadurch entstand wieder ein gelblich-grauer Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen dunkelbraun aussah, keinen Geschmack besass, sich in Essigsäure mit brauner Farbe löste, kurz sich ganz so verhielt, wie der durch Kalilauge erzeugte Niederschlag.

IV.

Gestützt auf die im Vorigen gesammelten Erfahrungen behandelte ich nun $\frac{1}{2}$ Unze Urari auf folgende Weise. Es wurde mit einer Mischung von $\frac{1}{2}$ Drachme Salzsäure von 1,13 spec. Gew. und 5 Unzen Wasser zwei Tage warm digerirt, einen Tag kalt gestellt, filtrirt, der ungelöst gebliebene Antheil gut ausgewaschen, sämmtliche Filtrate mit Ammoniak neutralisirt und mit Gerbsäure ausgefällt. Bis zu dem Punkte, wo keine Trübung mehr erfolgte, waren über 2 Drachmen reiner Galläpfelgerbsäure erforderlich. Die jetzt über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit sah grau-grünlichgelb aus, reagierte mit Eisensalzen auf die angewandte Gerbsäure, schmeckte auch darnach, aber nicht mehr bitter, auch nicht nachdem man eine Probe davon stark concentrirt hatte, und wurde daher nicht weiter beachtet.

Der durch die Gerbsäure erzeugte, sehr copiöse Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, so lange gewaschen bis das Waschwasser farblos und ziemlich geschmacklos abließ, dann in eine Porcellanschale gebracht, mit Wasser angerührt, $\frac{1}{2}$ Unze Kalkhydrat hinzugefügt, die Masse gut agitirt, langsam eingetrocknet, fein gerieben, das Pulver mit Alkohol extrahirt und die erhaltene Tinctur zum Extracte verdunstet. Dieses Extract löste sich theilweise in Wasser auf; nach wiederholtem Auskochen desselben mit Wasser blieb endlich ein geschmackloses Harz zurück.

Die vereinigten wässerigen Auszüge des Extracts waren dunkel-goldgelb, ihr Geschmack sehr bitter und etwas aromatisch, ihre Reaction sehr schwach alkalisch. Durch Verdunsten derselben hinterblieben $13\frac{1}{2}$ Gran einer gelbbraunen firnissartigen spröden Masse.

Eine Probe davon wurde mit concentrirter Schwefelsäure versetzt; sie löste sich bald darin auf und einige hineingeworfene Körner chromsaures Kali erzeugten schmutzig purpurviolette Färbungen.

Concentrirte Salpetersäure färbte und löste die Substanz sofort mit rother Farbe, welche beim Erwärmen in eine gelbe überging.

In verdünnten Säuren löste sich die Substanz ebenfalls leicht auf. Auch schon von reinem Wasser wurde sie aufgenommen. Diese Lösung war goldgelb, etwas trübe, wurde aber auf Zusatz einer geringen Menge Ammoniak ganz klar; durch Digestion mit gereinigter Thierkohle verlor sie ihre Farbe bald vollständig, und die von der Kohle abfiltrirte Flüssigkeit hinterliess beim Verdampfen kaum Spuren eines geschmacklosen Rückstandes, die getrocknete Kohle gab an Alkohol den von ihr aufgenommenen harzigen Körper unverändert wieder ab.

Aether nahm von der harzigen Substanz nur Spuren auf.

Um eine Trennung der in der gelbbraunen Harz-

masse unbezweifelt vorhandenen beiden Alkaloide Brucin und Strychnin von einander zu erzielen, benutzte ich das bekannte Verhalten ihrer oxalsauren Salze zu absolutem Alkohol bei 0° C. Der absolute Alkohol löst nämlich bei dieser Temperatur das oxalsaure Strychnin auf, nicht aber das oxalsaure Brucin. Demgemäss wurde die noch vorhandene Harzmasse (11 Gran) in absolutem Alkohol aufgelöst, und dazu eine Lösung von Oxalsäure ebenfalls in absoluten Alkohol getropft. Es entstand bald ein körnig krystallinischer Niederschlag, der nach vollständigem Absetzen auf ein Filter gebracht, mit absolutem Alkohol gewaschen und getrocknet, schmutzig-braun aussah. In Wasser löste er sich leicht mit gelber Farbe; diese sehr bitter schmeckende Lösung digerirte man mit überschüssiger Magnesia und filtrirte. Was abliefe, besass eine braungelbe Farbe und schmeckte nur spurweise bitter. Den Magnesia-Niederschlag trocknete man, zerrieb ihn und schüttelte ihn mit Alkohol; der alkoholische Auszug war ungefärbt, schmeckte sehr bitter und hinterliess beim Verdunsten einen ganz geringen amorphen Rückstand, der auf Zusatz einiger Tropfen concentrirter Salpetersäure sich mit blutrother Farbe löste, welche in der Wärme in eine gelbe überging, wodurch sich abermals die Anwesenheit des Brucins kundgab.

Die von dem durch Oxalsäure entstandenen krystallinischen Niederschlage abfiltrirte, braungelbe, freie Oxalsäure enthaltende alkoholische Flüssigkeit musste nun noch das Strychnin enthalten. Da die bisherigen Versuche, eine Trennung des Alkaloids von einer innig damit verbundenen farbigen (harzigen) Substanz zu bewirken, erfolglos geblieben waren, so kam mir das neue Sonnenschein'sche Reagens auf Stickstoffbasen, die Phosphormolybdänsäure *), wie gerufen, denn dasselbe soll sich, nach Versicherung des Verfassers, nicht bloss zur Entdeckung der Alkaloide, sondern auch zur Ab-

*) Wittstein's Vierteljahrsschrift. VII. 436.

scheidung derselben aus organischen Gemengen sehr gut eignen.

Ich bereitete mir daher nach des Verfassers Vorschrift durch Fällen einer Auflösung von molybdänsaurem Ammoniak, welche zuvor mit Salpetersäure stark angesäuert war, mit 'phosphorsaurem Natron*') u. s. w. die Phosphormolybdänsäure, und setzte davon so lange zur obigen alkoholischen Flüssigkeit, als eine Trübung erfolgte. Es entstand ein sehr starker graugelber flockiger Niederschlag und die überstehende Flüssigkeit ward zuletzt fast ganz farblos, welcher letztere Umstand mich sogleich fürchten liess, dass ich auch auf diesem Wege meine Absicht nicht erreichen würde. Der Niederschlag nahm beim Waschen mit Wasser eine graugrünliche Farbe an. Hierauf vom Filter genommen und mit Kalkmilch versetzt, nahm derselbe sofort eine lavendelblaue Farbe an und hauchte einen lieblichen Weingeruch aus. Beim Abdampfen, wobei fleissig umgerührt wurde, ging das Blau zum Theil wieder in Gelblich über und nach dem Trocknen und Zerreiben hatte ich ein Pulver von schmutzig gelbgrüner Farbe vor mir. Durch Digestion desselben mit Alkohol erhielt ich eine goldgelbe Tinctur, welche beim Verdunsten einen braungelben harzigspröden Firniss von 6 Gran am Gewicht zurückliess.

Dieses Präparat schmeckte bitter, aber nicht unangenehm, schmolz in der Hitze und zersetzte sich dann unter Verbreitung eines urinösen Geruchs und alkalisch reagirender Dämpfe, gab mit concentrirter Schwefelsäure und chromsaurem Kali die purpurviolette Reaction auf Strychnin sehr schön und intensiv, und löste sich in Wasser, unter Abscheidung weniger erdfarbigten Flocken, mit goldgelber Farbe leicht auf.

Nachdem also, zum Zweck der Reindarstellung des

*) Phosphorsaures Natron trübt das molybdänsaure Ammoniak nicht; erst bei Zusatz einer Säure erfolgt der bekannte citronengelbe Niederschlag. Das beste Ansäuerungsmittel ist hier die Salpetersäure.

Strychnins, auch dieses Mittel sich nicht bewährt hatte, machte ich noch einen letzten Versuch mit Platinchlorid. Die wässerige Lösung des Präparats wurde nämlich mit einigen Tropfen Salzsäure und hierauf mit Platinchlorid versetzt. Es entstand sofort ein schmutzig rother flockiger Niederschlag und gleichzeitig entfärbte sich die überstehende Flüssigkeit. Auf ein Filter gebracht, nahm der Niederschlag beim Waschen nach und nach eine dunklere, fast purpurrothe Farbe an, und zuletzt färbte sich das Waschwasser ebenfalls röthlich.

Ogleich ich nun allerdings die Gegenwart des Strychnins und Brucins in dem Urari durch einige diesen beiden Alkaloiden charakteristische Reactionen nachgewiesen hatte, so war es mir doch mit den dermalen zu Gebote stehenden Mitteln nicht gelungen, dieselben von andern damit verbundenen organischen Materien vollständig zu befreien. Irgend ein harziger oder sogenannter extractiver Körper bildet einen unzerrennlichen Begleiter derselben und folgt ihnen in alle Niederschläge u. s. w.

An diese Thatsache knüpft sich zunächst die Frage, ob die Alkaloide sich in solcher Verbindung schon in der Pflanze, woraus das Urari bereitet wird, befinden, oder ob diese Verbindung erst Folge der jedenfalls rohen Bereitungsweise des Extracts ist? Die Antwort hierauf hoffe ich weiter unten geben zu können.

Ausserdem war es von Wichtigkeit, zu erfahren, ob das oben erhaltene Präparat, von welchem ich 6 Gran erhalten hatte, auch wirklich den wesentlichen Repräsentanten oder die Quintessenz der Giftigkeit des Urari bildete. Herr Dr. Schlosser war so gefällig, auch diesen Punct zu erledigen und empfing zu dem Behufe den Rest des Präparats, welcher noch in etwa 4 Gran bestand. Seine darüber gemachten Beobachtungen will ich hier sogleich folgen lassen.

Physiologische Versuche mit dem von Wittstein dargestellten Urari-Alkaloide.

I. Versuch. Einem ausgewachsenen weiblichen Kaninchen wurde am linken Ohre — eine oberflächliche Unterhautvene durch einen Schnitt blossgelegt, geöffnet, und nachdem sich die Blutung gemindert hatte, $\frac{1}{10}$ Gran von dem treffenden Alkaloide in die offene Wunde gebracht. Nach ein Paar Minuten liess es den Kopf wie aus Schwäche vorwärts sinken, schloss halb die Augen und sass ganz ruhig, als ob es sich matt und unbehaglich fühle. Nach 7 Minuten aber frass es wieder vorgeworfenes Brod und war nach 10 Minuten wieder munter; es scheinen sonach die durch die Blutung entstandenen Fibrinpfropfe die Resorption des Giftes verhindert zu haben, — wenn auch ein Minimum in den Kreislauf übergegangen ist.

II. Versuch. Einer männlichen, 4 Monate alten, sehr wohlgenährten Katze, ganz gesund, wurde am 30sten December Mittags in einer kleinen Schnittwunde am Halse ungefähr $\frac{1}{30}$ Gran Urari-Alkaloid beigebracht. Schon nach einer Minute machte sich die Einwirkung des Giftes bemerkbar. Die sonst lebhafte Katze sass ruhig da, und machte fortwährend Leckbewegungen, die Zunge aus dem geöffneten Munde hervorstreckend und zurückziehend. Nach 5 Minuten wurden die Hinterbeine schwach; von ihrem Platze aufgescheucht, schleppte sie sich mit grosser Mühe nur langsam und ohne mit den Hinterbeinen sichern Schritt zu haben. Nach 8 Minuten lag das Thier mit paralytischen Beinen auf dem Boden; bisweilen stellten sich leicht zuckende Krampfbewegungen der Extremitäten ein, alternativ — bald links- bald rechtsseitig. Der Herzschlag schwach und sehr beschleunigt; die Athmungsbewegung allein auf das Zwerchfell beschränkt. Die Zwischenrippen-Muskeln gelähmt. Die Pupillen normal.

Nach 9 Minuten lässt das Thier wegen Lähmungsschwäche der Nackenmuskulatur den Hals sinken. Nach $10\frac{1}{2}$ Minuten Tod unter den Symptomen von Asphyxie.

Erweiterung der Pupillen und starke venöse Stase in den Conjunctivalgefässen.

Section. Die Lungen hellroth, gänzlich collabirt; die grösseren venösen Gefässstämme und das rechte Herz waren mit dunkelrothem Blute überfüllt; das linke Herz und die Arterien ersten Ranges blutleer. Der Stand des Zwerchfells normal. — Ferner fand sich in der Bauchhöhle die Leber hyperämisch (venöse Stase), die Gallenblase voll dunkelgrüner Galle; beide Nieren hyperämisch, die Nierenvenen strotzten vom Blute gefüllt. — Die Milz war normal. Die peristaltische Bewegung hatte bereits aufgehört, konnte aber durch mechanische Reizung wieder lebhaft angeregt werden.

Die Sinus und Venen in der Schädelhöhle zeigten gemäss des durch Asphyxie erfolgten Todes — strotzende Füllung mit schwarzem Blute.

III. Versuch. Einem weiblichen grauen Kaninchen, 12 Wochen alt, sehr munter, gesund und fett, wurde am 2. April ein zoll langer Hautschnitt an der rechten Seite des Halses beigebracht, eine kleine subcutane Vene eröffnet, und $\frac{1}{10}$ Gran des Urari-Alkaloids eingestreut. Nach $4\frac{1}{2}$ Minuten wurde es stille, sass ruhig und liess langsam — wie aus lähmiger Schwäche der Nackenmuskeln — den Kopf auf den Boden niedersinken. Das Athmen beschleunigt und kurz, ausschliesslich mit dem Zwerchfell ausgeführt. Das Auge ruhig, Pupillen normal. Allmähig begannen die Lendenmuskeln und die der Oberschenkel leise zu zittern; die hintern Füsse und die Kreuzmuskeln wurden paretisch; nach $5\frac{1}{2}$ Minuten liess sich das Thier ohne Widerstreben auf die rechte Seite legen, wobei die Beine, besonders aber die hintern, schon so weit paralysirt waren, dass es sein Bestreben, aufrecht zu sitzen, nicht mehr realisiren konnte. Nach $6\frac{1}{2}$ Minuten ging der Puls des Herzens auffallend rasch — gegen 160 Schläge per Minute, — wurde aber allmähig schwächer. Die Paralyse nahm an Extensität und Intensität zu, der Tod erfolgte nach 7 Minuten unter den

Erscheinungen von Asphyxie, durch Lähmung der Brustmuskeln und des Zwerchfells bedingt. Der Thorax wurde eröffnet.

An der Leiche des Thieres pulsirte nach gänzlichem Erlöschen der Athembewegungen das Herz noch 2 Minuten lang fort; nach 8½ Minuten zogen sich nur mehr die Vorkammern, zuletzt nur die Herzohren beiderseits, anfangs in kürzern, dann in längern Pausen zusammen und füllten sich wieder; zuletzt war nur mehr ein leises Zittern zu bemerken. — Allein auch nachdem die Auriculæ gelähmt waren, rehabilitirte ein gelinder mechanischer Reiz auf die Musculatur des linken Ventrikels applicirt von Neuem die Vorkammern und die beiden Ventrikel, die letzteren freilich nur zu unvollkommener Contraction.

Die Lungen waren zusammengesunken, an einigen Stellen hyperämisch, die grossen venösen Gefässstämme der Brusthöhle waren von dunkelschwarzem Blute strotzend. — Den Magen fand man von Speisebrei angefüllt, die peristaltische Bewegung des Darmes 12 Minuten nach dem Tode noch fortdauernd, dann als sie schon 10 Minuten beendigt waren, auf mechanischen Reiz wieder beginnend. — Die Leber war sehr blutreich, normalen Umfangs und rothbraun; die Milz normal, etwas weicher Consistenz. Die beiden Nieren fand man in der Pyramidal- und Corticalsubstanz hyperämisch; deren Venen strotzend mit Blut angefüllt. Der Uterus desselben beherbergte vier befruchtete Eier in der dritten Woche.

Das Fleisch des Leichnams wurde gesotten und ohne mein Wissen, ohne meinen Willen von einer alten Frau und einer Katze verzehrt, übrigens ohne allen Nachtheil, was auch für den Gebrauch der Indianer spricht, die ungestraft die mit Urari getödteten Thiere geniessen.

IV. Versuch. (16. April.) Einem 10 Wochen alten Kaninchen wurde in eine Wunde unter der Rückenhaut ½ Gran Urari-Extracts eingeführt, worauf fast dieselben

Erscheinungen wie bei den vorigen Versuchsthiereu und der Tod unter asphyktischen Symptomen erfolgte.

Von sechs andern ausgeführten Versuchen gingen mir leider in der letzten Zeit die Notizen zu Verlust, allein auch sie bestätigten das Ergebniss der früheren Versuche sowohl bezüglich des Krankheitsbildes als auch des Leichenbefundes. Mit aller Wahrscheinlichkeit kann man aber annehmen, dass jenes von Herrn Prof. Wittstein bereitete Extract der durchdringenden Wirksamkeit eines sehr giftigen Alkaloids entspreche, jedoch bei der Anwendung im geeigneten Krankheitsfalle gewiss entsprechende Heilwirkung entfalten werde.

Dr. Schlosser.

Analyse der Rinde von Strychnos toxifera Schomb.

In der Droguensammlung des Staats befindet sich ein etwa armlanger Knüppel mit der Bezeichnung *Strychnos toxifera Schomb.*, also von demselben Gewächse, aus dessen Rinde das Urari bereitet wird. Von diesem Knüppel erhielt ich ein kleines Ende abgesägt, welches 3 Zoll lang, $1\frac{1}{3}$ Zoll dick war und 825 Gran wog. Die Rinde daran war etwa $\frac{1}{2}$ Linie dick, hatte aussen ein der Angustura-Rinde ähnliches Ansehen, eine aus Grau, Gelb und Bräunlich gemischte Farbe, und schmeckte bitter, jedoch nicht sehr stark, kaum wie Enzian. Sie liess sich ziemlich gut abschälen, wog 112 Gran und sah im gepulverten Zustande wie Eisenoxydhydrat aus.

1) Das Rindenpulver wurde mit Aether in Digestion bei gewöhnlicher Temperatur gesetzt, und nach mehreren Tagen filtrirt. Das gesättigt weingelbe Filtrat hinterliess beim freiwilligen Verdunsten einen dünnen festen, theilweise körnigen Ueberzug, über welchem einige Tropfen einer gelbbraunen Flüssigkeit standen. Man setzte zu dem gesammten Abdampfückstande Wasser und stellte in die Wärme; das Wasser nahm ein milchiges Ansehen an; da es sich nicht klären wollte, trocknete man wieder ein, und behandelte den Rückstand abermals mit Wasser.

Jetzt erst schied sich der ungelöst gebliebene Antheil von der Lösung leicht und vollständig ab.

Die wässerige Lösung war citronengelb, reagirte neutral, schmeckte schwach bitter, aromatisch, wurde durch Eisenchlorid olivengrün gefärbt, durch Jodlösung kaum, durch Gerbsäure sehr schwach, durch Bleizucker etwas stärker getrübt, durch Alkalien jedoch nicht verändert.

Der in Wasser ungelöst gebliebene Antheil des ätherischen Extracts war nach dem Trocknen schmutzig gelb, pulverig, fast ganz geschmacklos. Alkohol nahm davon einen Theil auf unter Zurücklassung einer bröckligen wachsartigen Masse; der geistige Auszug hatte eine braungelbe Farbe und enthielt ein geschmackloses Harz, welches beim Verdunsten als ziemlich spröde Masse zurückblieb.

2) Das mit Aether erschöpfte Pulver besass noch ganz dieselbe Farbe wie vorher. Durch warme Digestion mit Alkohol von 90 Proc. lieferte es eine dunkelbraungelbe Tinctur, welche beim Verdunsten eine gelbbraune durchsichtige Masse zurückliess. Diese wurde mit Wasser wiederholt ausgekocht, worauf endlich ein geschmackloses braungelbes Harz zurückblieb.

Der erste wässerige Auszug hatte eine citronengelbe Farbe, schmeckte stark und anhaltend bitter und reagirte spurweise sauer.

Eisenchlorid bewirkte darin kaum eine Farbenveränderung.

Jodlösung gab eine hell kermesbraune Trübung.

Gerbsäure erzeugte eine starke Trübung.

Bleizucker brachte nur eine sehr schwache Trübung hervor.

Alkalien veränderten die Flüssigkeit gar nicht.

Der Rest der Flüssigkeit wurde nun mit den übrigen, schwächern wässerigen Auszügen des Alkohol-Extracts vereinigt, alles mit Gerbsäure gefällt, der entstandene Niederschlag gewaschen, (die Waschwässer schmeckten schwach bitter) noch feucht mit Magnesia im Ueberschuss

versetzt, eingetrocknet, zerrieben und das Pulver mit Aether geschüttelt. Der Aether nahm dadurch keine Farbe an; abfiltrirt und verdunstet, hinterliess er einen äusserst unbedeutenden weissen Rückstand von widrig bitterm Geschmack, der beim Befeuchten mit concentrirter Salpetersäure eine deutlich rothe Farbe annahm. Weitere Versuche konnten damit nicht angestellt werden.

Das mit Aether geschüttelte Magnesiapulver setzte man nun mit Alkohol in Digestion, und erhielt eine gelbliche Tinctur, welche beim Verdunsten einen dünnen spröden Firniss hinterliess, derselbe schmeckte stark und widrig bitter, löste sich in Wasser ziemlich vollständig, schmolz und zersetzte sich in höherer Temperatur unter Entbindung alkalisch reagirender Dämpfe; löste sich in concentrirter Salpetersäure mit rother, beim Erwärmen gelb werdender Farbe; in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe und als nun einige Körner chromsaures Kali hinzugefügt wurden, entstand von jedem Körnchen aus eine purpurviolette Zone.

Die Rinde der *Strychnos toxifera* Schomb. enthält mithin Brucin und Strychnin, welche sich, wie wir gesehen haben, auch in dem daraus bereiteten Urari, und, wie es scheint, nicht im modificirten, sondern in demselben Zustande, d. h. mit einem harzigen oder sogenannten extractiven Körper innigst verbunden, wie in der Rinde wieder finden. Hierdurch erledigt sich zugleich die oben aufgeworfene Frage.

3) Das mit Aether und Alkohol erschöpfte Rindenpulver hatte durch diese Behandlungen noch keineswegs allen Bitterstoff (Brucin und Strychnin) verloren, denn kaltes Wasser nahm beim Schütteln damit einen stark bitteren Geschmack an; der braungelbe Auszug reagierte neutral, trübte sich schwach beim Kochen, wurde durch Eisenchlorid kaum verändert, durch Gerbsäure und Bleizucker getrübt.

4) Das Rindenpulver wurde schliesslich mit Wasser

ausgekocht. Auch dieser Absud schmeckte bitter; mit Jod zeigte er keine Reaction auf Stärkmehl.

Gern hätte ich noch einmal eine grössere Menge der Rinde in Behandlung genommen, um auf anderm Wege die Reindarstellung der beiden Alkaloide zu versuchen; allein ich musste darauf verzichten, um nicht die Sammlung des einzigen darin befindlichen Exemplars der Drogue zu berauben, und andere Quellen zur Herbeischaffung der Rinde kenne ich bis jetzt nicht.

Ueber die Verbindungen des Santonins mit Quecksilberoxydul, ein vorzüglich wurmvertreibendes Mittel.

Aus dem Italienischen von
Dr. Johannes Müller in Berlin.

Gleiche Theile salpetersaures Quecksilberoxydul und santoninsaures Natron werden jedes besonders in einer hinreichenden Menge destillirten Wassers aufgelöst und beide Flüssigkeiten in einem Glase vereinigt. Es entsteht sofort ein reichliches Präcipitat von santoninsaurem Quecksilberoxydul, welches nach Verlauf von 24 Stunden auf einem Filter gesammelt und mit destillirtem Wasser gut ausgewaschen, bis dieses geschmacklos abläuft, alsdann gelinde getrocknet und in eine gut schliessende Flasche gebracht, vor dem Lichte geschützt aufbewahrt wird.

Das santoninsaure Quecksilberoxydul stellt ein weissliches Pulver dar, worin man mit der Loupe Spuren von Krystallisation bemerkt, ist geruchlos, hat einen entfernt metallischen Geschmack, der sich später in einen geringen bitteren verwandelt und welcher ziemlich lange andauert. Es ist unlöslich in Wasser und Alkohol, bei der Temperatur des kochenden Wassers wird das Salz nicht zerlegt, bei hoher Temperatur verkohlt das Santonin und das Quecksilber sublimirt in sehr zertheiltem metal-