

		Gefunden:		Berechnet für	
		I.		II.	$C^{21}H^{23}NO^5, HCl + AuCl^3:$
C	35,38	—	—	35,38	35,56
H	4,42	—	—	4,00	3,39
Au	—	27,63	27,80	—	27,74.

Platinsalz. Das aus β - und γ -Homochelidonin dargestellte Platindoppelsalz bildete ein gelbes, amorphes Pulver. Der Wassergehalt ergab sich bei 100° C. zu 4,97, bezw. 3,26, 3,64 %, der Platingehalt des getrockneten Salzes zu 17,02, bezw. 17,12 %; die Formel $(C^{21}H^{23}NO^5, HCl)^2 PtCl^4$ verlangt 16,95 % Pt.

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Grossh.
Technischen Hochschule zu Darmstadt.

Ueber das Vorkommen von Alkaloiden und Saponinen in Cacteen.

Von Dr. Georg Heyl, Privatdozent für pharmazeutische Chemie.

(Erste Mitteilung.)

(Eingegangen den 10. VI. 1901.)

Die Familie der Cacteen schien bis vor kurzem vom chemischen Standpunkte aus betrachtet, kein allzu grosses Interesse zu verdienen, da ihre Bestandteile als indifferent angesehen wurden. Nur eine Cactusart, die durch ihre wundervolle Blüte auffallende „Königin der Nacht“ — *Cereus grandiflorus* Mill.¹⁾ findet schon längere Zeit als Herzmittel medizinische Verwendung. Berechtigtes Aufsehen erregte es daher, als vor einigen Jahren durch Lewin²⁾ auf das Vorkommen von stark giftig wirkenden Alkaloiden in Cacteen hingewiesen, und weiterhin besonders durch die Untersuchungen von Heffter²⁾ und Kauder²⁾ aus den sog. „Mescal Buttons“ eine ganze Reihe von Alkaloiden isoliert wurden. Durch diese Forschungen bekamen die Cacteen auch für den Chemiker ein besonderes Interesse, welches sie insofern ganz besonders zu verdienen scheinen, als durch die nach-

¹⁾ Als *Tinctura Cacti grandiflori* jetzt in den Preislisten, z. B. bei E. Merck, Darmstadt; in Alkohol konserviert bei Caesar & Loretz, Halle.

²⁾ Genaue Angaben der Litteratur siehe Kauder: „Ueber Alkaloide aus *Anhalonium Lewinii*“. Dieses Archiv 1899, pag. 190, ferner Merck's Jahresbericht 1894, pag. 33; 1898, pag. 32; 1899, pag. 38.

stehend beschriebenen Resultate nicht nur Alkaloide, sondern auch das bis jetzt noch nicht beobachtete Vorkommen von Saponinen¹⁾ darin nachgewiesen werden konnten.

Die Cacteen, über welche nachstehend berichtet wird, wurden von Herrn C. A. Purpus, einem hervorragenden Pflanzenkenner, in Californien gesammelt, und spreche ich diesem Herrn auch an dieser Stelle für die freundliche Ueberlassung des wertvollen Materiales meinen besten Dank aus.

Zur Untersuchung gelangten bis jetzt folgende Cacteen²⁾:

1. *Pilocereus Sargentianus* Orcutt, 2. *Cereus pecten aboriginum* Engelm.,
3. *Cereus gummosus* Engelm.

I. *Pilocereus Sargentianus* Orcutt.

Botanischer Teil:

Während K. Schumann³⁾ *Pilocereus Sargentianus* Orc. nur als Synonym von *Pilocereus Schottii* Lem. ansieht, wollen C. R. Orcutt, sowie H. Zeissold die beiden Arten getrennt aufgezählt wissen. Orcutt, welcher seine Mitteilungen in Garden and Forest Vol. IV, (1891) pag. 436 veröffentlichte, hebt als Unterschied zunächst hervor, dass die essbaren roten dornenlosen Früchte von *Pilocereus Sargentianus* Orcutt bedeutend grösser seien, als die karminroten kaum 9 mm breiten, kugelförmigen, beschuppten Beeren von *Pilocereus Schottii* Lem.

Ferner wird als besonders charakteristischer Unterschied die Zahl und Art der Stacheln angeführt, indem bei *Pilocereus Schottii* Lem. die Areolen der blüentragenden Triebe nur mit 10—25, bei *Pilocereus Sargentianus* aber mit ungefähr 50 weissen Dornen versehen sind. Orcutt benennt seine besondere Art nach Professor C. S. Sargent einem der besten Kenner der mexikanischen Flora, *Cereus (Pilocereus) Sargentianus* Orcutt.

H. Zeissold giebt in der Monatsschrift für Cacteenkunde, Band V, (1895) pag. 86, eine genaue Beschreibung, sowie Abbildung von *Pilocereus Sargentianus* Orcutt. Dieselbe Abbildung (nach der Photographie von Paul) hat nun Aufnahme in Schumann's Cacteenbuch gefunden, nur mit dem Unterschied, dass daselbst diese Art als *Pilocereus Schottii* Lem. bezeichnet, und *Pilocereus Sargentianus* Orcutt. nur als Synonym aufgeführt wird.]

¹⁾ Eine Zusammenstellung der bis jetzt bekannten saponinhaltigen Pflanzen, siehe Arbeiten des pharmakol. Instituts zu Dorpat (R. Kobert), Bd. VI (1891), pag. 5; ferner Th. Waage, Pharm. Zentralh. 1892.

²⁾ Die Cacteen wurden mir zum Teil in bereitwilligster Weise von dem Grossh. botan. Garten zu Darmstadt zur Verfügung gestellt, wofür ich auch an dieser Stelle nochmals bestens danke.

³⁾ K. Schumann, Gesamtbeschreibung der Cacteen (1899), pag. 173.

Nach dem Material, welches mir für meine Untersuchungen zur Verfügung stand, sowie auch nach Ansicht des Herrn Purpus, scheint aber dennoch ein Unterschied zwischen den beiden Arten gemacht werden zu müssen. Wie aus der Abbildung¹⁾ 1 zu ersehen ist, zeigt dieser *Pilocereus Sargentianus* eine ausserordentlich grosse Aehnlichkeit mit der Abbildung von *Pilocereus Schottii* in Schumann's Cacteenbeschreibung pag. 172, so dass ich fast annehme, dass Schumann wohl *Pilocereus Schottii* beschrieben, aber eine Abbildung von *Pilocereus Sargentianus* gegeben hat. Nach Schumann stehen bei *Pilocereus Schottii* auf den Polstern 4 bis 7 Stacheln, und die Zahl der an den blütentragenden Trieben sich bildenden Borsten beträgt nur 10 bis 25. Wie aus den Abbildungen 1 und 2 zu ersehen ist, stimmen meine Exemplare vollständig mit den Beschreibungen von Orcutt und Zeissold überein, indem insbesondere die Zahl der auf den Polstern sitzenden Stacheln zwischen 7 und 20 schwankt, und diejenige der weissen Dornen 50 und mehr beträgt. Allerdings mag erwähnt sein, dass sich im hiesigen botanischen Garten junge Pflanzen, sowie neue Triebe von *Pilocereus Sargentianus* Orcutt befinden, die oft nur 4 und 5 Stacheln besitzen, so dass die Zahl der Stacheln mit dem Alter der Pflanze zuzunehmen scheint. Wenn aber die Zahl der Stacheln des echten *Pilocereus Schottii* nach Schumann's Angaben nur 4 bis 7 beträgt, so muss *Pilocereus Sargentianus* mit 4 bis 20 und mehr Stacheln, als besondere Art oder mindestens als Varietät betrachtet werden.

Nach den Angaben Schumann's²⁾ kommt diese Art in Mexiko vor und zwar vornehmlich in Sonora und in der Sierra di Soyonita in Nord-Mexiko, sodann in oft grossen Mengen in dem Gebiet zwischen dem Rio Gila und der Sierra Madre. Ferner in den angrenzenden Gebieten von Arizona und auf der Halbinsel Nieder-Californien. Ob auch *Pilocereus Sargentianus* in allen diesen Gebieten vorkommt, oder ob dessen Vorkommen auf Nieder-Kalifornien beschränkt ist, woselbst Purpus und Orcutt diese Art sammelten, muss ich dahingestellt sein lassen.

Von den Mexikanern wird dieser Cactus Carambuja³⁾ oder Carambuilla genannt, einige nennen diesen Old - Man - Cactus, auch Hombre viejo oder Cabeza viejo, d. h. Greis, Greisenhaupt, weil bei den blütentragenden Trieben die verlängerten Borstenhaare der Areolen

¹⁾ Die photographischen Aufnahmen wurden in freundlichster Weise von den Herren cand. pharm. Weber und stud. chem. Löwe ausgeführt, wofür ich diesen Herren auch an dieser Stelle nochmals bestens danke.

²⁾ l. c. pag. 173.

³⁾ Siehe auch Garden and Forest, Vol. IV (1891), pag. 436.

das Aussehen von langen steifen Haaren besitzen (s. Abb. 2). In Sonora bezeichnet man ihn als Cina (auch Zina oder Sina) oder Sinita (Sinita nach Schott), sowie Pitaya barbona.

Von den Eingeborenen wird er vielfach an Stelle von Zäunen benutzt, mehrere Stöcke bilden ein fast undurchdringliches Dickicht.

Pilocereus Sargentianus Orcutt ist eine grosse stattliche, 2 bis 3 m hoch werdende Pflanze, von strauchartigem Wuchs, welche acht oder mehr Triebe aus derselben Basis treibt (s. Habitusbild Abb. 3)¹⁾. Die gelblichgrünen Stengel sind dick, säulenförmig, fünf oder sechskantig mit stumpfen Rippen versehen, welche durch breite, tiefe, ziemlich flache Furchen von einander getrennt sind. Der Querschnitt durch die Pflanze bildet einen regelmässigen Stern (s. Abb. 4). Die mit kurzem spärlichem Wollfilz bekleideten Areolen, sitzen auf kurzen Warzen nur 8 bis 10 mm von einander entfernt. Die Stacheln von grauer Farbe sind derb, gerade, am Grunde zwiebelig verdickt, sie stehen in Büscheln von 7 oder mehr Stück und werden 6 bis 13 mm lang. Die Anordnung der Stacheln auf den Polstern ist oft unregelmässig. Der Mittelstachel (oft auch zwei) tritt nicht deutlich hervor. Besonders auffallend ist die Veränderung, welche der Gipfelteil der Pflanze erleidet, wenn sich dieselbe zum Blühen anschickt. Die Areolen stehen dann näher aneinander, der Wollfilz wird reichlicher und aus demselben erheben sich zahlreiche, oft bis 6 cm lange, derbe, weisse Borsten (s. Abb. 2). Die kleinen Blüten, aus etwa 24 Blumenblättern bestehend, sind von zarter Farbe zwischen blassrot und fleischrot, und meist so unscheinbar, dass sie zwischen den langen Borstenhaaren verborgen bleiben. Die Staubbeutel sind gelb, Staubfäden, Griffel und Narbe weiss.

Chemischer Teil.

Die beiden zur Untersuchung benutzten Exemplare von *Pilocereus Sargent.* Orcutt zeigten folgende Mafse:

	Gewicht	Länge	Durchmesser von Aussenkante zu Aussenkante Abb.4 von A zu A ₁	Entfernung zweier Aussenkanten Abb.4 von A ₁ zu B	HalbeBreiten der Rippe Abb. 4 von A ₁ zu C
Grosses Exemplar	1985 g	41 cm	11,5 cm	6 cm	3,5 cm .
Kleines Exemplar	712 "	24 "	9 "	5,5 "	3 "

1) Aus Garden and Forest, Vol. IV (1891), pag. 436, entnommen.

Die lebenden Pflanzen sind ausserordentlich wasserreich und verloren sie beim Trocknen an der Luft:

Grosses Exemplar (1985 g) 1812 g an Gewicht, entsprechend einem Wassergehalt von 91,29 %.

Kleines Exemplar (712 g) 657 g an Gewicht, entsprechend einem Wassergehalt von 92,25 %.

Quantitative Extrakt- und Alkaloidbestimmung.

Je 25 g der gepulverten Droge wurden in einem geeigneten Extraktionsapparat¹⁾ mit 96%igem Alkohol ausgezogen, bis derselbe ungefärbt abließ, sodann der Alkohol verjagt und der Rückstand bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Dabei wurden erhalten:

Versuch I aus 25 g Droge 5,2 g alkohol. Extrakt = 20,8 %,

„ II „ 25 „ „ 5,4 „ „ = 21,6 „.

Die erhaltenen Extrakte lösten sich mit saurer Reaktion teilweise in Wasser und wurde nach dem Abfiltrieren von Fett und harzigen Massen nach dem Versetzen mit Ammoniak, bei Versuch I das Alkaloid mittelst Chloroform, bei Versuch II dasselbe mittelst Aether ausgeschüttelt. Die Ausbeuten an Rohalkaloid betragen

bei der Chloroformausschüttelung = 1,90 g = 7,60 %,

„ „ Aetherausschüttelung = 1,59 „ = 6,36 „.

Da die erhaltenen Rohalkaloide noch ziemlich verunreinigt schienen, so wurde das bei der Chloroformausschüttelung erhaltene Produkt in das Sulfat übergeführt. Es wurden erhalten 2,05 g Sulfat = 8,20 %.

Das mit Aether ausgeschüttelte Rohalkaloid wurde zur weiteren Reinigung nochmals in kaltem Aether gelöst, von etwas ungelöst gebliebener schmieriger Masse abfiltriert und Lösung eingedunstet. Es blieben zurück = 1,45 g = 5,80 % Alkaloid.

Die erhaltenen Zahlen dürfen als etwas zu hoch angesehen werden, da das gewonnene Alkaloid immer noch etwas bräunlich gefärbt war. In Aether löst es sich ohne Hinterlassung eines Rückstandes leicht und klar auf.

Verarbeitung der Droge.

Die möglichst fein gepulverte Droge wurde so lange mit 85%igem Alkohol extrahiert, bis der letzte Auszug nur noch schwach gelb gefärbt erschien. Alkohol wurde im Vakuum abdestilliert, Rückstand in Wasser aufgenommen und Fett und harzige Massen durch Filtration

¹⁾ Sehr praktisch erwies sich hierzu der Extraktionsapparat nach Clausnizer, Ztschr. f. analyt. Chemie 20 (1881), pag. 81, von Ehrhardt & Metzger in Darmstadt zu beziehen.

entfernt. Da erfahrungsgemäss die stets noch gelöst bleibenden Anteile von Pflanzenfett etc. die spätere Verarbeitung sehr erschweren, so wurden dieselben durch wiederholtes Ausschütteln der sauren Flüssigkeit mit Aether entfernt. Die nunmehr resultierende, zwar braungefärbte, aber völlig klare Flüssigkeit, wurde mit Ammoniak alkalisch gemacht, und das ausgeschiedene Alkaloid durch öfteres Ausschütteln mit Aether in diesen übergeführt. Der ätherischen Lösung wurde durch Ausschütteln mit Salzsäure das Alkaloid entzogen, sodann dasselbe aus der sauren Flüssigkeit durch Alkalizusatz wieder in Freiheit gesetzt und von neuem mit Aether aufgenommen. Der nunmehr fast farblosen ätherischen Alkaloidlösung wurden durch Waschen mit wenig Wasser etwa gelöste Salze entzogen, Aether sodann grösstenteils abdestilliert, und die konzentrierte Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es hinterblieb das Alkaloid als bräunlichweisse, feste Masse, die sich nach dem Austrocknen im Vakuumexsiccator zu einem fast weissen Pulver zerreiben liess. Eine Probe desselben nach Lassaigne auf Stickstoff geprüft, ergab ein positives Resultat. Für das neue Alkaloid schlage ich den Namen *Pilocerëin* vor.

Die freie Base ist in Wasser vollständig unlöslich, dagegen leicht löslich in Methylalkohol, Aethylalkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Petroläther. Aus allen diesen Lösungsmitteln scheidet sich beim langsamen Verdunsten das Alkaloid stets wieder im amorphen Zustande ab. Auch von Chloralhydratlösung wird es leicht gelöst. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich ohne Färbung auf, durch konzentrierte Salpetersäure wird es gebräunt (Zersetzung). Erdmann's Reagenz zeigt keine Färbung. Mit Fröhde's Reagenz entsteht sofort eine blaugraue, später gelbliche, endlich grüne Färbung. Das salzsaure Salz der Base färbt Fröhde's Reagenz sofort tiefblau.

Von Salzen wurden das Chlorid, Bromid, Sulfat, Tartrat, Oxalat etc. dargestellt, doch konnten sie bis jetzt nur im amorphen Zustand erhalten werden. Eine 0,5%ige Lösung des salzsauren Salzes gab mit folgenden Reagentien Fällungen:

Platinchlorid	gelblich weisser Niederschlag.
Goldchlorid	„ „ „
Quecksilberchlorid . . .	weisser „
Phosphormolybdänsäure	hellgelber „
Phosphorwolframsäure .	grauweisser „
Jodjodkalium	brauner „
Kaliumquecksilberjodid	weisser „
Kaliumcadmiumjodid . .	„ „
Pikrinsäure	gelber „
Kaliumwismutjodid . . .	orangeroter „
Siliciumwolframsäure .	weisser „

Brombromkalium . . .	gelblich weisser Niederschlag.
Rhodankalium	weisser "
Kaliumbichromat . . .	gelber "
Tannin	kein "

Analyse des aus *Pilocereus Sargentianus* isolierten Alkaloides *Pilocerëin*. Zur Analyse wurde ein amorphes weisses Produkt¹⁾ verwandt, welches mehrere Tage im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet worden war.

Schmelzpunkt: Zwischen 82° und 83° beginnt Substanz zu erweichen und ist zwischen 85° und 86° vollständig geschmolzen.

I. 0,2114 g Substanz gaben 0,5602 g CO₂ und 0,1729 g H₂O, entsprechend 72,27 % C und 9,08 % H.

II. 0,1950 g Substanz gaben 0,5185 g CO₂ und 0,1558 g H₂O, entsprechend 72,51 % C und 8,87 % H.

I. 0,1977 g Substanz lieferten bei 15° und 755 mm Luftdruck 9,9 ccm Stickstoff, entsprechend 5,82 % N.

II. 0,2315 g Substanz lieferten bei 16° und 755 mm Luftdruck 11,6 ccm Stickstoff, entsprechend 5,80 % N.

Aus obigen Analysenergebnissen berechnet sich für das *Pilocerëin* die Formel: C₈₀H₄₄N₂O₄.

	I.	II.	Im Durchschnitt:	Berechnet für C ₈₀ H ₄₄ N ₂ O ₄ :
C:	72,27 %	72,51 %	72,39 %	72,58 %
H:	9,08 "	8,87 "	8,97 "	8,87 "
N:	5,82 "	5,80 "	5,81 "	5,64 "
O:			12,83 "	12,92 "

Platinbestimmung²⁾ (Substanz bei 105° getrocknet).

I. 0,1872 g Substanz hinterliessen beim Glühen 0,0398 g Platin, entsprechend 21,20 % Pt.

II. 0,1988 g Substanz hinterliessen beim Glühen 0,0423 g Platin, entsprechend 21,27 % Pt.

III. 0,2222 g Substanz hinterliessen beim Glühen 0,0475 g Platin, entsprechend 21,37 % Pt.

Berechnet für (C₈₀H₄₄N₂O₄ · 2 HCl)PtCl₄: 21,46 % Pt.

Molekulargewichtsbestimmung aus dem Plattingehalt des Platindoppelsalzes berechnet.

$$\begin{array}{rcl}
 x & : & y = \text{Pt} : M' \\
 \text{gefd. Pt} & \text{angew. Substanz} & 194,34 \\
 0,0475 \text{ g} & 0,2222 \text{ g} & \\
 & M' = 909,10 & \\
 M = M' - 409,34 = 499,76 & & \\
 \text{Berechnet für } (C_{80}H_{44}N_2O_4) & = & 496.
 \end{array}$$

¹⁾ Die zur Analyse verwandte Substanz wurde mir in liebenswürdigster Weise von der Firma E. Merck zur Verfügung gestellt, wofür ich auch an dieser Stelle bestens danke.

²⁾ Von den Platindoppelsalzen war Probe I und II aus nicht ganz reiner Base gewonnen, Probe III dagegen aus dem reinen Produkt dargestellt.

Goldbestimmung¹⁾ (Substanz bei 105° getrocknet).

I. 0,1901 g Substanz hinterliessen beim Glühen 0,0622 g Au, entsprechend 32,71 % Au.

II. 0,1924 g Substanz hinterliessen beim Glühen 0,0629 g Au, entsprechend 32,58 % Au.

III. 0,1498 g Substanz hinterliessen beim Glühen 0,0492 g Au, entsprechend 32,83 % Au.

Berechnet für $C_{80}H_{44}N_2O_4 \cdot 2 HCl \cdot 2 AuCl_3$: 33,41 % Au.

Molekulargewichtsbestimmung aus dem Goldgehalt des Golddoppelsalzes berechnet.

$$\begin{array}{rcl} x & : & y = Au : M' \\ \text{gefd. Au} & \text{angew. Substanz} & 196,2 \\ M & = & M' - 339,2. \end{array}$$

Gefunden:

I = 520,8

II = 521,8

III = 516,2

Berechnet für:

$C_{80}H_{44}N_2O_4 = 496.$

Molekulargewichtsbestimmung nach der Raoult'schen Gefrier-
methode im Beckmann'schen Apparat.

Substanz gelöst in 15 ccm Benzol.

I. 0,1704 g Substanz gaben eine Temperaturerniedrigung von 0,1090°.

$$m = \frac{p \times 50}{0,109} = \frac{1,136 \times 50}{0,109} = 521.$$

II. 0,3590 g Substanz gaben eine Temperaturerniedrigung von 0,2350°.

$$m = \frac{p \times 50}{0,235} = \frac{2,393 \times 50}{0,235} = 509.$$

Gefunden:

I = 521

II = 509

Berechnet für:

$C_{80}H_{44}N_2O_4 = 496.$

Bestimmung der Molekulargrösse auf titrimetrischem Wege.

Ausführung: Base in überschüssiger $\frac{1}{100}$ N.-Schwefelsäure gelöst und überschüssige Säure mit $\frac{1}{100}$ N.-Kalilauge zurücktitriert unter Verwendung einer ätherischen Jodeosinlösung als Indikator.

I. 0,1804 g Substanz in 76 ccm $\frac{1}{100}$ N.- H_2SO_4 gelöst, verbrauchten zum Zurücktitrieren des Säureüberschusses 4,8 ccm $\frac{1}{100}$ N.-KOH; hieraus berechnet sich das Molekulargewicht: 253,15 (für einsäurige Base) und 506,30 (für zweisäurige Base).

II. 0,1758 g Substanz in 76 ccm $\frac{1}{100}$ N.- H_2SO_4 gelöst, verbrauchten zum Zurücktitrieren 6,46 ccm $\frac{1}{100}$ N.-KOH; hieraus berechnet sich das Molekulargewicht: 252,80 (für einsäurige Base) und 505,60 (für zweisäurige Base).

¹⁾ Aus Mangel an reinem Alkaloid musste das Goldchloriddoppelsalz aus nicht ganz reiner Base dargestellt werden, worauf die etwas grossen Analysenfehler zurückzuführen sind.

Gefunden:	Berechnet für:
I = 506,3	$C_{80}H_{44}N_2O_4 = 496.$
II = 505,6	

Da durch Erhitzen der Base mit rauchender Jodwasserstoffsäure im Glyzerinbade Jodalkyl abgespalten wurde, so wurde eine Methoxylbestimmung nach Zeisel ausgeführt. Hierbei muss es vorerst noch unentschieden bleiben, ob Aethoxylgruppen bezgl. ein Gemenge von Methoxyl- und Aethoxylgruppen im Molekül des Alkaloides enthalten sind, da bei der Behandlung einer Probe des Pilocerëins mit Kalilauge ein Destillat erhalten wurde, welches deutlich die Jodoformreaktion gab.¹⁾

Methoxylbestimmung nach Zeisel.²⁾

I. 0,1803 g Substanz gaben 0,1817 g Jodsilber, entsprechend 13,30% $O \cdot CH_3$ resp. 6,42% CH_3 .

II. 0,1832 g Substanz gaben 0,1897 g Jodsilber, entsprechend 13,66% $O \cdot CH_3$, resp. 6,60% CH_3 .

Die weitere Untersuchung des Alkaloides wird fortgesetzt und sollen insbesondere Versuche zur Gewinnung eines krystallisierten Derivates gemacht werden.

Die pharmakologische Prüfung des Pilocerëins hat in liebenswürdigster Weise Herr Professor Dr. A. Heffter in Bern übernommen, und teilte mir derselbe folgendes vorläufige Resultat darüber mit:

„Bei Fröschen bewirkt dieses Alkaloid in Mengen von 8—10 mg eine rasch eintretende Lähmung. Ausser dieser Wirkung auf das zentrale Nervensystem ist noch eine sehr eigentümliche Beeinflussung des Herzens zu konstatieren, die darin besteht, dass der Ventrikel, ohne dass eine Verengerung der Schlagzahl eintritt, immer mehr das Vermögen, sich zu kontrahieren, einbüsst. Schliesslich bleibt er in diastolischer Stellung stehen oder macht nur ganz unmerkliche Kontraktionen, während die Vorhöfe unverändert fort pulsieren.

Beim Warmblütler ist die zentrallähmende Wirkung des Alkaloides nicht wahrnehmbar, die Tiere sterben unter den Erscheinungen des plötzlichen Herzstillstandes. Bei der Sektion findet man die Ventrikel in diastolischer Stellung. Die tödtliche Dosis beträgt pro Kilogramm Kaninchen 0,1 g.

II. *Cereus pecten aboriginum* Engelm.

Botanischer Teil.

Der Name dieser *Cereus*-Art rührt von einer eigentümlichen Verwendungsweise seiner Früchte her. Die Eingeborenen (aborigines) benutzen nämlich die getrockneten, mit langen steifen Stacheln bedeckten

¹⁾ S. dazu Uhl und Henzold, Chem.-Ztg. 1901, Repert. pag. 124.

²⁾ Wiener Monatshefte VI, 989 und VII, 406.

Früchte desselben als Kämme (pecten) oder vielmehr als Haarbürsten was Dr. Palmer¹⁾ zum ersten Male im Jahre 1869 bei den Papayo-Indianern zu Hermosillo in Sonora beobachtete. Aber nicht nur als Verschönerungsmittel wird dieser Kaktus benutzt, sondern auch als Genussmittel, indem von den Indianern die zerriebenen Samen den Mahlzeiten beigemischt werden. Die Samen enthalten reichliche Mengen Oel, welches von den Eingeborenen als Speiseöl, sowie zu medizinischen Zwecken Verwendung findet. Von den Mexikanern wird diese Art Cardon oder Hecho genannt.

Nach Schumann²⁾ findet sich *Cereus pecten aboriginum* Engelm. an steinigten Bergabhängen Mexiko's und zwar besonders im Staate Sonora bei Guaymas und Hermosillo, ferner bei Mazatlan im Staate Sinaloa, sowie bei der Hacienda S. Miguel im Staate Chihuahua. Ausserdem in Gemeinschaft mit *Cereus giganteus* Engelm. im Süden der Halbinsel Nieder-Californien bei La Paz.

Cereus pecten aboriginum ist eine ausserordentlich stattliche Pflanze (s. Abb. 5)³⁾, von baumartigem Wuchs, welche die ansehnliche Höhe von 7—10 m erreicht, und deren Stamm oft über 30 cm Durchmesser besitzt. Die zahlreichen dunkel- oder braungrünen Zweige stehen armleuchterartig, straff aufrecht. Die Triebe besitzen 10—11 stumpfe Rippen, welche durch enge aber scharfe Furchen von einander getrennt sind. Die zu 8 bis 12 Stück zusammenstehenden, sehr kräftigen Stacheln, sind aschgrau mit oft schwärzlicher Spitze. Die schwächeren Randstacheln stehen spreizend, horizontal strahlend und sind meist nur 0,5 bis 1 cm lang. Der Mittelstachel (oft auch zwei) ist besonders stark ausgebildet, er wird bis 3,5 cm lang. Die Stacheln sind kantig, flach zusammengedrückt. Die Areolen sind nur in der Jugend mit dichtem weissgrauen Wollfilz bekleidet, später kahl. Die Blüten, welche an der Spitze der Aeste auftreten, sind 6 bis 9 cm lang, die äusseren Perigonblätter sind purpurrot, die inneren weiss. Die Frucht ist eine trockene, kugelförmige, beschuppte Beere von 6 bis 7 cm Durchmesser, die mit dichten haarigen Wollfilzpolstern bedeckt ist, aus denen steife, borstenförmige Stacheln von gelblicher Farbe hervortreten, die bis 2,5 cm lang werden.

Chemischer Teil.

Zur chemischen Untersuchung standen mir nur 250 g zerschnittene Triebstücke von *Cereus pecten aboriginum* zur Verfügung, welche Herr

¹⁾ Garden and Forest Vol. VII (1894), pag. 335.

²⁾ Schumann: Gesamtbeschreibung der Cacteen pag. 75, ferner Monatsschrift für Cacteenkunde 1895 (Bd. 5), pag. 79.

³⁾ Habitusbild aus Garden and Forest Vol. VII (1894), pag. 335 entnommen.

C. A. Purpus in Nieder-Californien gesammelt hatte. Die Verarbeitung wurde in analoger Weise, wie diejenige von *Pilocereus Sargentianus* ausgeführt. Das Alkaloid aus *Cereus pecten aboriginum* ist im Gegensatz zum Pilocerëin in Wasser löslich, so dass beim Versetzen der salzsauren Aetherausschüttelung mit Ammoniak, keine Abscheidung des freien Alkaloides eintrat. Das neue Alkaloid, welches ich *Pectenin* zu nennen vorschlage, ist in Aether löslich, so dass es aus der ammoniakalischen Flüssigkeit durch mehrmaliges Ausschütteln mit relativ viel Aether in diesen übergeführt werden konnte. Von der ätherischen Alkaloidlösung wurde die Hauptmenge des Aethers abdestilliert, und der Rest freiwillig verdunsten gelassen. Es hinterblieb dann die freie Base, als eine schwach bräunlich gefärbte sirupdicke Flüssigkeit von stark alkalischer Reaktion und eigentümlichem narkotischen Geruch, welche selbst beim längeren Stehen im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure nicht fest wurde. Versuche durch Auflösen der freien Base in Aether, Alkohol oder Petroleumäther und langsames Verdunstenlassen des Lösungsmittels das Alkaloid im festen krystallinischen Zustande zu erhalten, führten bis jetzt zu keinem positiven Resultat, doch hoffe ich demnächst mit grösseren Mengen Ausgangsmaterial diese Versuche fortsetzen zu können.

Sehr leicht gelingt jedoch die Darstellung des salzsauren Salzes der Base im krystallinischen Zustande. Wird das Rohalkaloid in absolutem Alkohol gelöst, und die Lösung mit frisch bereiteter alkoholischer Salzsäure vorsichtig neutralisiert, so scheidet sich schon während des Neutralisierens das Hydrochlorid krystallinisch aus. Durch Absaugen der Mutterlauge und nochmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol, erhält man das salzsaure Salz in schönen weissen Krystallen, die in Wasser sehr leicht löslich sind. Das gleiche Verhalten zeigt bekanntlich auch das Anhalonin¹⁾, so dass anfänglich vermutet wurde, das neue Alkaloid sei mit jenem identisch, zumal auch der Platingehalt des Platindoppelsalzes damit übereinstimmt. Dies ist jedoch nicht der Fall, wie aus den verschiedenen Eigenschaften der freien Basen zu ersehen ist. Die Ausbeute an reinem krystallisiertem salzsauren Salz betrug 0,65 %. Die wässrige Lösung des salzsauren Salzes giebt mit den meisten Alkaloidreagentien amorphe Fällungen.

Als charakteristische Reaktion dient das Verhalten gegen Salpetersäure. Etwas Alkaloid mit konzentrierter Salpetersäure betupft, zeigt schon bei gewöhnlicher Temperatur eine intensive braungelbe Färbung, die bald in gelbrot übergeht. In konzentrierter Schwefel-

1) Siehe Kauder, dieses Archiv 1899, pag. 193.

säure löst es sich farblos, lässt man dann vorsichtig etwas Salpetersäure zufließen, so entsteht an der Berührungsstelle eine grüne Schicht, die beim Umrühren verschwindet und in gelbrote Färbung umschlägt. Diese Farbenreaktionen erinnern in gewisser Beziehung an die Anhalonium-Alkaloide ¹⁾.

Von einer Analyse der freien Base, sowie des salzsauren Salzes, wurde aus Mangel an Ausgangsmaterial vorerst noch abgesehen und bis jetzt nur das Platindoppelsalz analysiert.

Platindoppelsalz.

Zur wässrigen Lösung des salzsauren Salzes wurde unter fortwährendem Umrühren Platinchloridlösung zugesetzt. Es entstand sofort eine milchige Trübung, die anfänglich beim Umrühren wieder verschwand, und erst bei Zusatz von mehr Platinchloridlösung bestehen blieb. Nach kurzer Zeit hatte sich das Platindoppelsalz als körniges krystallinisches Pulver abgeschieden, welches nochmals aus Wasser, worin es übrigens recht schwer löslich ist, umkrystallisiert wurde. Es stellt dann gelbe glänzende Nadelchen dar, die bei 105⁰ getrocknet, zur Analyse verwandt wurden.

Analysen des Platindoppelsalzes.

I. 0,2076 g bei 105⁰ getrocknete Substanz gaben 0,048 g metallisches Platin = 23,12 % Pt.

II. 0,1453 g bei 105⁰ getrocknete Substanz gaben 0,0333 g metallisches Platin = 22,91 % Pt.

Herr Professor Heffter in Bern hatte die Güte, auch mit dem Pectenin einige vorläufige Versuche anzustellen, aus denen sich die interessante Thatsache schliessen liess, dass das neue Alkaloid auch in seiner Wirkung an diejenige einiger Anhaloniumalkaloide erinnert. Auf die chemische Aehnlichkeit wurde oben schon hingewiesen.

Herr Professor Heffter teilte mir folgendes Resultat mit: „Das Alkaloid aus *Cereus pecten aboriginum* ist ziemlich stark wirksam, die giftige Dosis für Frösche beginnt mit 3 - 4 mg. 8 mg töten einen mittelgrossen Frosch in etwa 4 Stunden. Die Wirkung scheint nach den vorläufigen Versuchen sich ausschliesslich auf das Zentralnervensystem zu erstrecken, und besteht in einer Erregung gewisser Teile desselben, die bei grösseren Dosen rasch von einer Lähmung gefolgt wird. Die Frösche zeigen erhöhte Reflexerregbarkeit und ausgeprägte tetanische Krämpfe. Bei kleineren Gaben, bei denen die Lähmung ausbleibt, kann dieser Zustand der Erregung mehrere Tage beobachtet werden. Die Wirkung des Alkaloids erinnert in jeder Beziehung an die einiger anderen Cacteenalkaloide, wie des Lophophorins und Anhalonins. Ein 2 kg schweres Kaninchen ging nach 15 cg innerhalb fünf Minuten unter heftigen tetanischen Krämpfen zu Grunde“.

¹⁾ Ausser den schon zitierten Litteraturangaben siehe auch Heffter, Berl. Ber. 1894, pag. 2976.

III. *Cereus gummosus* Engelm.

Botanischer Teil.

Die Untersuchung dieser Cactusart erschien von ganz besonderem Interesse, da es schon längere Zeit¹⁾ bekannt war, dass diese Pflanze von den Eingeborenen als „Fischgift“ benutzt wird. Herr C. A. Purpus, welcher diese *Cereus*-Art in Californien für mich sammelte, bezeichnete diese Pflanze als stark narkotisch, da sie, wie er beobachten konnte, von den Mexikanern in Baja-California (Nieder-Californien) zum Fischfang benutzt wurde. Die Verwendung zum Fischfang geschah in der Weise, dass die zerquetschten Pflanzen in das Wasser geworfen wurden, worauf nach sehr kurzer Zeit die Fische betäubt an die Oberfläche kamen und dann von den Fischern bequem mit den Händen ergriffen werden konnten. Wie die chemische Untersuchung nun ergab, sind in diesem *Cereus* Substanzen enthalten, die zur Gruppe der „Saponine“ gehören, von denen ja schon länger bekannt ist, dass sie oftmals die Wirkung der als „Fischgite“²⁾ verwendeten Pflanzen bedingen. Das Vorkommen von saponinartigen Stoffen in Cacteen erscheint besonders interessant, zumal es bis jetzt noch nicht beobachtet worden war.

Von den eingeborenen Mexikanern wird dieser Cactus aber nicht nur als Fischgift benutzt, sondern sie verwenden auch die mässigen sauren Früchte als Nahrungsmittel, und bezeichnen die Pflanze daher als *Pitahaja agria*. Ferner benutzen sie den Cactus zum Kalfatern der Boote, indem sie das innere Gewebe des Stammes, welches zu einer gummiartigen Masse (daher der Name *gummosus* = voller Gummi) erhärtet, mit Oel vermischt als Dichtungsmittel der Schiffswände benutzen. *Cereus gummosus* Engelm. kommt vornehmlich auf der Halbinsel Californien vor und zwar besonders im südlichen Teile derselben. Nach Mitteilungen des Herrn Purpus findet er sich daselbst in oft so grossen Mengen, dass die ineinander verschlungenen Triebe ein fast undurchdringliches Dickicht bilden. (S. Habitusbild Abb. 7.)

Cereus gummosus Engelm.³⁾ besitzt niederliegende oder aufsteigende, oft verzweigte, säulenförmige Stämme von 0,3 bis 1,2 m Länge, die nach oben etwas verjüngt sind (s. Abb. 6). Die ganze Pflanze besitzt durch einen dünnen Wachsüberzug, der nach dem

¹⁾ Diesbezügliche Notizen siehe Schumann's Gesamtbeschreibung der Cacteen pag. 125, sowie Garden and Forest Vol. III (1890), pag. 107.

²⁾ Siehe Monographie über Fischgifte von M. Greshoff: *Beschrijving der giftige en bedwelmende planten bij de vischvangst in gebruik*, Batavia 1893 (I. Teil), II. Teil, Batavia 1900; ferner Ed. Schaer: *Arzneipflanzen als Fischgifte: Festgabe des Deutschen Apotheker-Vereins, Strassburg 1897*; ferner auch Th. Waage: *Pharm. Zentralh.* 1892.

³⁾ Siehe Schumann's Cacteenbeschreibung pag. 124 u. 125.

Trocknen sich abblättert, eine graugrüne Farbe. Die Zahl der stumpfen Rippen beträgt 8, sie sind durch scharfe Furchen von einander getrennt und meist etwa 2 cm hoch. Die grossen kreisförmigen Areolen stehen 1,5 bis 2,5 cm von einander entfernt, sie sind nur im jungen Zustande mit gelblichweissem Wollfilz polsterartig bekleidet, der allmählich ergraut und schliesslich verschwindet. Die strahlenden Randstacheln, meist 11 an der Zahl, werden bis 2 cm lang, und zwar sind die beiden oberen häufig durch besondere Länge ausgezeichnet. Die Stacheln sind von vorn nach hinten zusammengedrückt oder auch abgeflacht pfriemlich. Von den 6 bis 8 Mittelstacheln, die zum Teil im aufrechten Kreuz stehen, zeichnet sich besonders der unterste durch Länge und Stärke vor den übrigen aus. Er ist gerade vorgestreckt, stark von oben nach unten zusammengedrückt und oberseits mit einer und unterseits mit drei Leisten durchzogen. Seine Länge beträgt bis 4 cm. Die übrigen Stacheln stehen spreizend, sie sind etwas abgeflacht pfriemlich und manchmal gewunden. Rand- und Mittelstacheln sind am Grunde meist zwiebelig verdickt. Die aus den seitlichen Areolen austretenden Blüten, von 10 bis 12,5 cm Länge, sind nach Miss Brandegée¹⁾ cremefarbig, innen rosa angehaucht und öffnen sich nur in der Nacht. Die bis 8 cm breiten, fast kugeligen Beeren sind glänzend scharlachrot, sie besitzen ein purpurrotes essbares Fleisch von mässig saurem Geschmack.

Chemischer Teil.

Zur chemischen Untersuchung wurden 7 Exemplare im Gesamtgewicht von 1961 g verwandt, welche nach dem Trocknen an der Luft 1453 g an Gewicht — einem Wassergehalt von 74,09 % entsprechend — verloren. Anfänglich wurden auch in dieser Art Alkaloide vermutet, doch schon beim Zerschneiden der Pflanzen und nachheriger Reinigung der Hände durch Waschen mit alkalischer Seife, wurde durch die hierbei stets eintretende auffallend starke Schaumbildung auf vorhandene saponinähnliche Stoffe hingewiesen.

Die Verarbeitung der Droge geschah anfänglich in folgender Weise: Das Pflanzenpulver wurde mehrmals mit 80% igem Alkohol heiss extrahiert, wobei Auszüge von bräunlich-grüner Farbe resultierten. Als die Hauptmenge des Alkohols im Vakuum abdestilliert wurde, schied sich mit zunehmender Konzentration eine gelbliche, halb feste Masse ab, die anfänglich für ausgeschiedenes Pflanzenfett gehalten wurde. Wie sich später herausstellte, war diese Ausscheidung nichts Anderes, als nach der Schrader'schen Methode²⁾ gewonnenes Rohsaponin. Die

¹⁾ Erythea, Vol. V, No. 11, pag. 118.

²⁾ Neues allgem. Journal der Chemie. Herausgegeben von F. A. Gehlen, Bd. VIII, pag. 548.

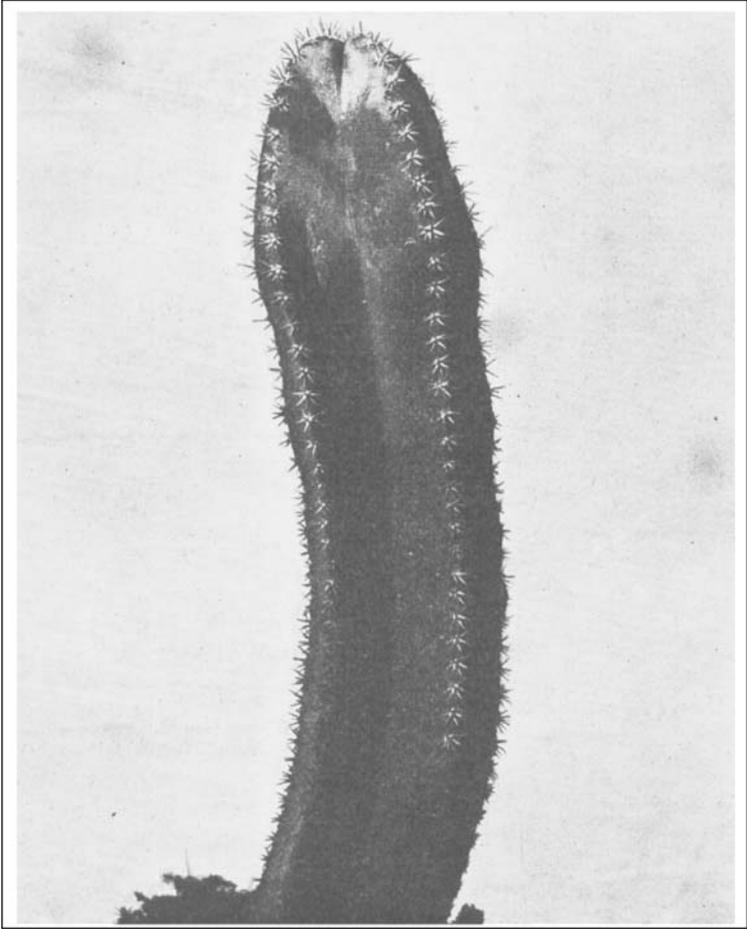


Abbildung 1.

Pilocereus Sargentianus Orcutt.

Nach lebendem Exemplar im Grossherzogl. botan. Garten zu Darmstadt.

$\frac{1}{3}$ natürl. Grösse.

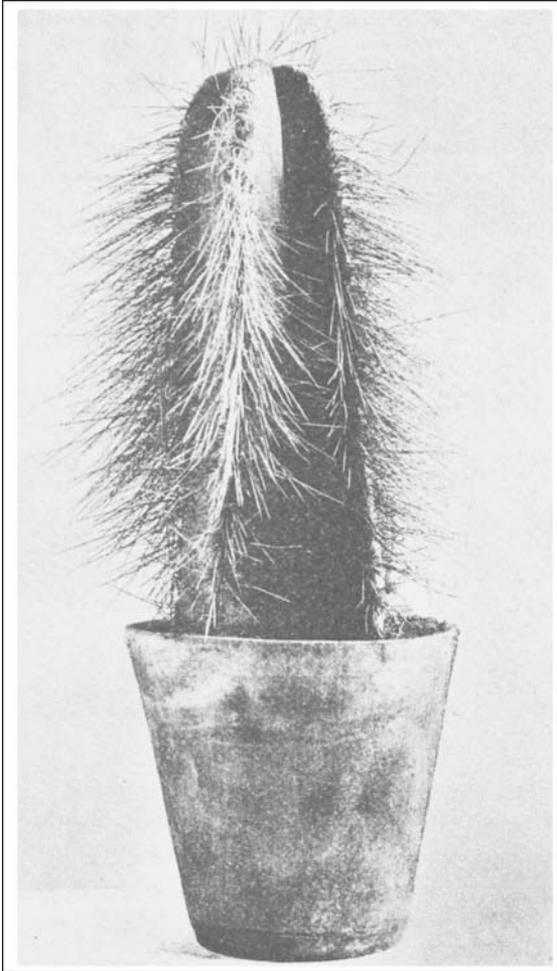


Abbildung 2.

Pilocereus Sargentianus Orcutt.

(Vor der Blüte.)

Oberer abgeschnittener Teil einer älteren Pflanze, als Steckling gesetzt.
Nach lebendem Exemplar im Grossherzogl. botan. Garten zu Darmstadt.

$\frac{1}{3}$ natürl. Grösse.

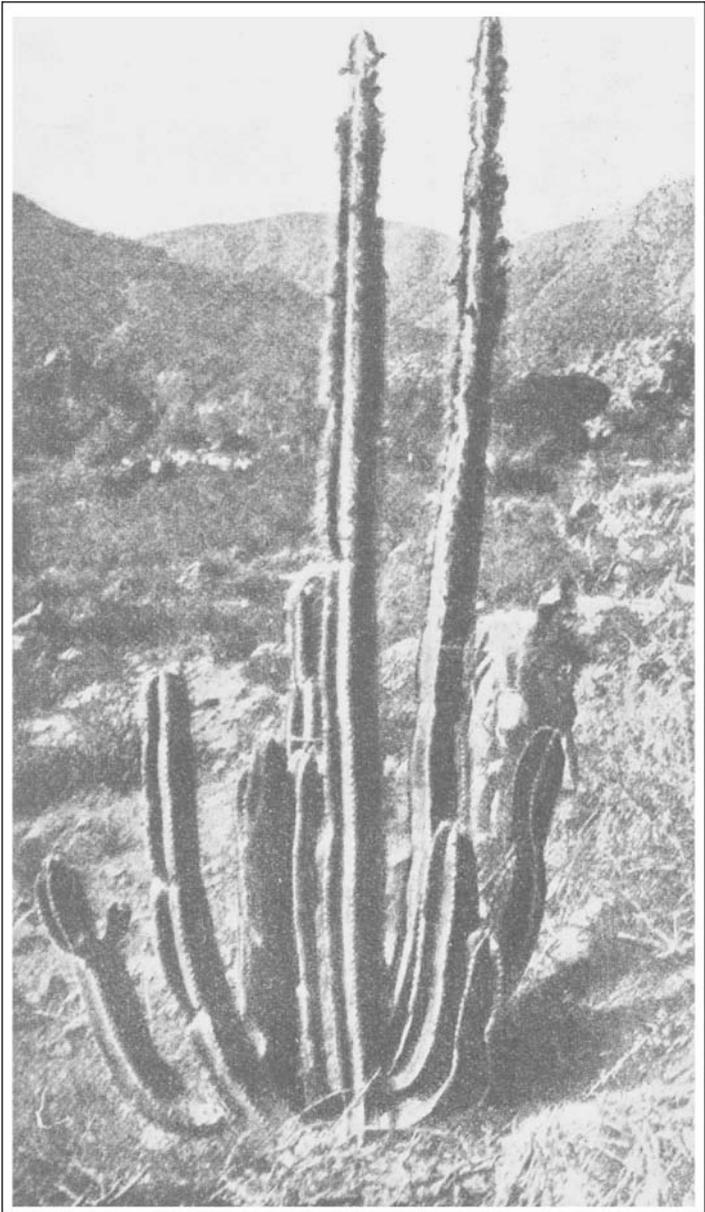


Abbildung 3. **Pilocereus Sargentianus** Orcutt.
Aus der Zeitschrift *Garden and Forest*, Vol. IV (1891) pag. 436 entnommen.

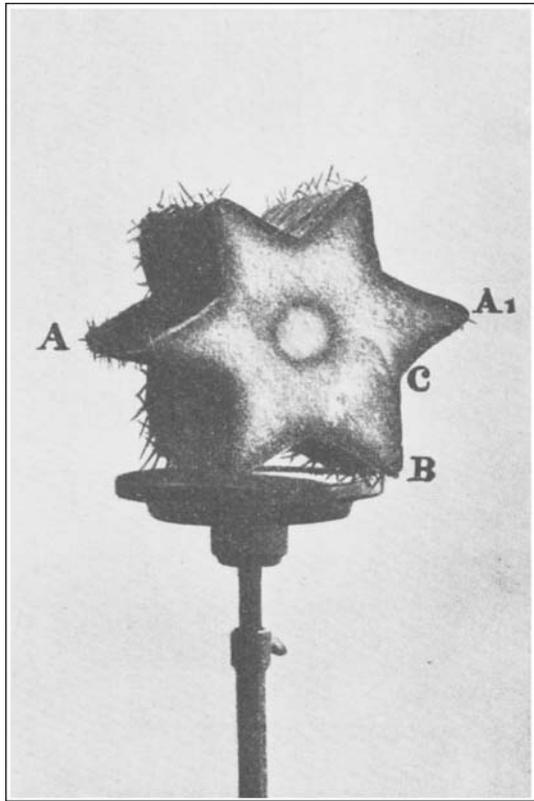


Abbildung 4.

Pilocereus Sargentianus Orcutt.

(Querschnitt.)

Nach der Natur.

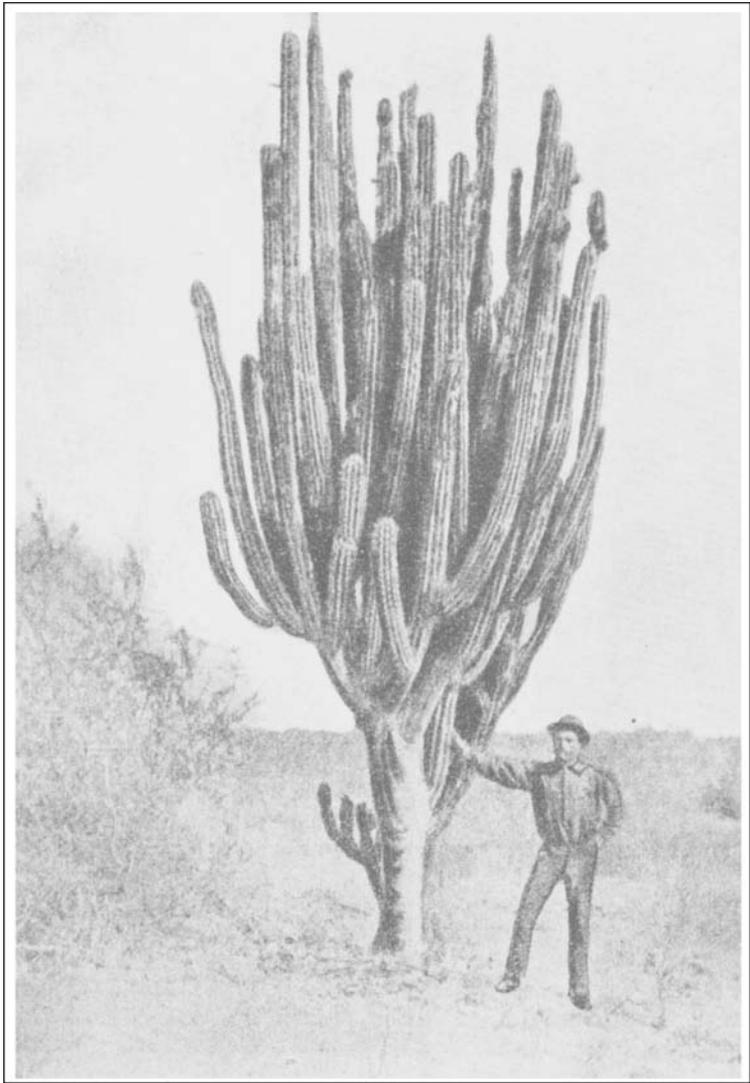


Abbildung 5.

Cereus pecten aboriginum Engelm.

Aus der Zeitschrift Garden and Forest Vol. VII (1894) pag. 335
entnommen.

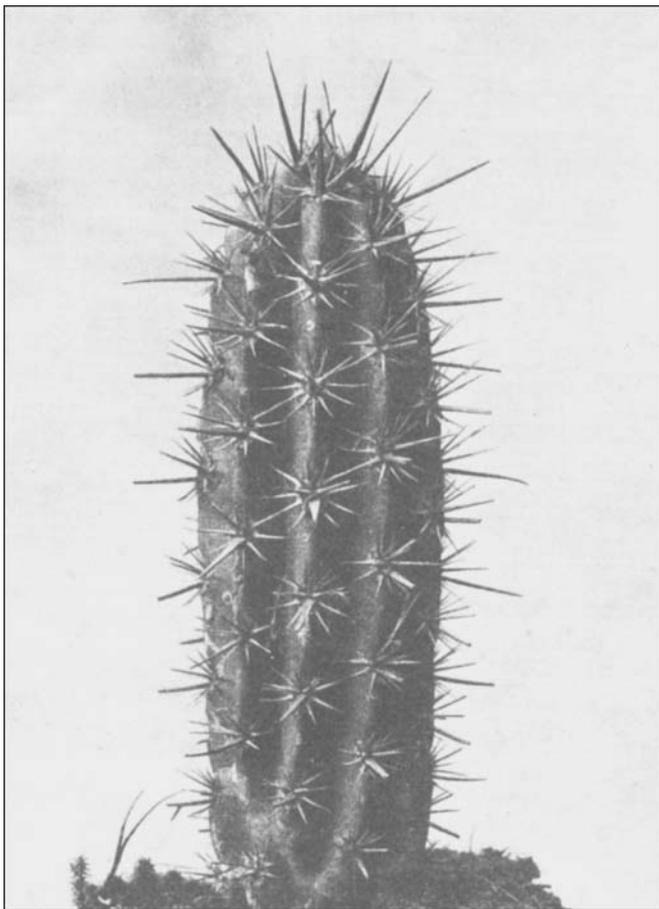


Abbildung 6.

Cereus gummosus Engelm.

Nach lebendem Exemplar im Grossherzogl. botan. Garten zu Darmstadt.

$\frac{1}{3}$ natürl. Grösse.

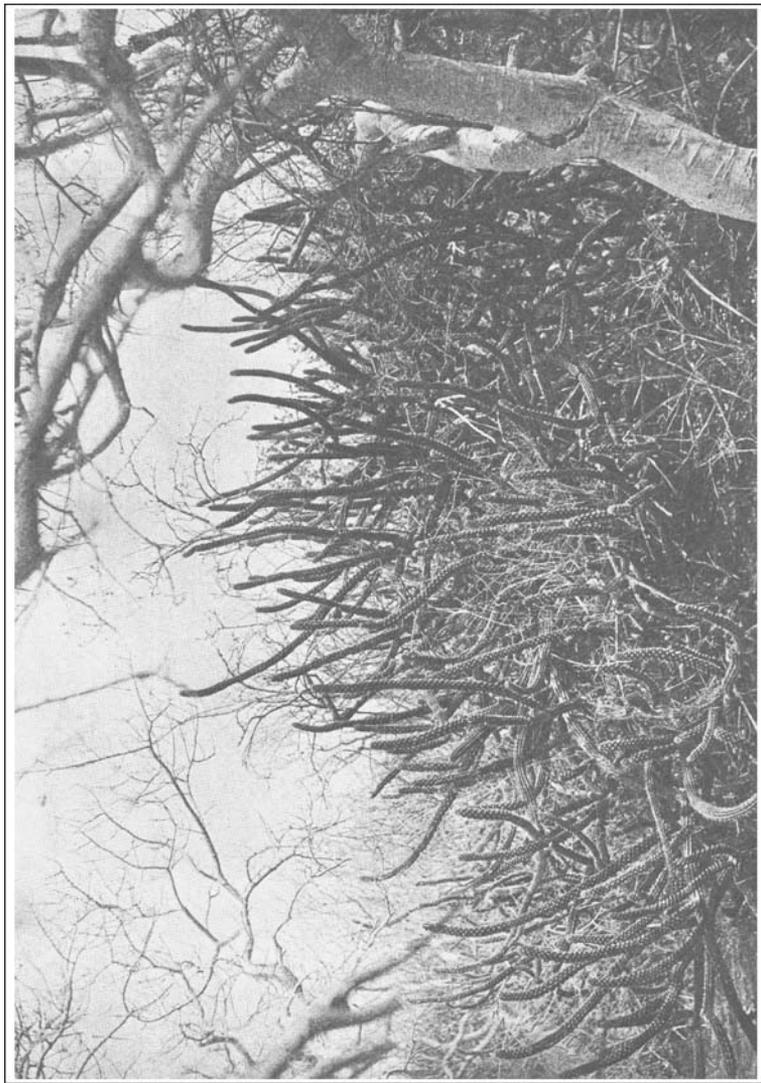


Abbildung 7. *Cereus gummosus* Engelm.
Nach der Natur aufgenommen in Baja-Kalifornien von Herrn C. A. Purpus.

Prüfung auf Alkaloide, die sowohl mit dieser Ausscheidung als auch mit der konzentrierten Extraktlösung ausgeführt wurde, ergab ein negatives Resultat. Aus der konzentrierten Extraktlösung konnten noch reichliche Mengen Saponin gewonnen werden. Vielfache Vorversuche ergaben, dass die Isolierung der Saponinkörper am besten nach der Kobert'schen Bleimethode¹⁾ gelingt, weshalb auch nur diese hier eingehend besprochen werden soll.

Verarbeitung der Droge nach der Kobert'schen Bleimethode.

50 g der gepulverten Droge wurden in einer emaillierten Schale fünfmal mit je 2 Liter destillierten Wassers vier Stunden lang unter häufigem Umrühren und unter Ersatz des verdampfenden Wassers ausgekocht. Das Pulver war hierbei zu einer gallertartigen Masse aufgequollen, die sich nach dem Erkalten aber gut absetzte, so dass die überstehende, bei den ersten Auszügen etwas schleimige Flüssigkeit leicht abgossen und durch ein Flanelltuch koliert werden konnte. Die erhaltenen Kolaturen waren nur wenig gefärbt, etwas trübe und von saurer Reaktion. Versuche durch Filtration eine völlige Klärung zu erzielen, gingen fehl, da die Lösung äusserst schwer filtrierbar war. Die Beendigung der Extraktion konnte durch die Schaumbildung der verschiedenen Auszüge beim Schütteln verfolgt werden.

Die abkolierten Flüssigkeiten mit neutraler Bleiacetatlösung (1:10) im Ueberschuss versetzt, schieden sofort einen grau-brännlichen, voluminösen Niederschlag ab, der sich beim Einstellen der Kolben in warmes Wasser rasch zusammenballte und dann gut abzufiltrieren war. Beim ersten und zweiten Auszuge war die Bleifällung eine sehr reichliche, beim dritten schon viel geringer, beim vierten und besonders beim fünften Auszug nur noch minimal. Die erhaltenen Bleiniederschläge (mit Pb-A bezeichnet) wurden auf einem Filter gesammelt, dann zunächst mit bleiacetathaltigem Wasser und schliesslich mit reinem Wasser sorgfältigst ausgewaschen. Die neutrale Bleiacetatfällung durch Aufstreichen auf Thonteller getrocknet, stellt ein hellbrännliches Pulver dar, dessen Staub beim Zerreiben stark zum Niesen reizt und Brennen in der Nase erzeugt. Die Ausbeute an neutraler Bleifällung (Pb-A) aus 100 g Drogenpulver betrug 48 g. Für den aus dieser Bleiverbindung isolierten Saponinkörper schlage ich, seiner Aehnlichkeit mit der Quillayasäure wegen, den Namen Cerëinsäure vor.

¹⁾ Siehe die Kobert'schen Arbeiten über die Glieder der Saponin-
gruppe: Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie, Bd. 23
(1887), pag. 233, sowie Arbeiten des pharmakologischen Institutes zu Dorpat
Bd. I (1888), Bd. VI (1891), Bd. XIV (1896). Dasselbst eingehende Litteratur-
angaben. Ferner: Kobert, Real-Encyclopädie der gesamten Pharmazie,
Bd. IX, (Wien 1890), pag. 58.

Die Filtrate von (Pb-A) im Wasserbade eingedampft und die konzentrierte filtrierte Lösung nochmals mit neutralem Bleiacetat versetzt, gaben keine Fällung mehr. Die klare Lösung wurde deshalb nunmehr mit Bleiessig versetzt, worauf sich alsbald eine gelbe flockige Masse abzuscheiden begann, die sich wieder beim Einstellen in heisses Wasser rasch zusammenballte und dann gut abfiltrieren liess. Diese Fällung, welche vermutlich als die Bleiverbindung eines *Cereus-Sapotoxins* anzusehen ist, möge mit (Pb-B) bezeichnet sein. Die Ausbeute an basischer Bleifällung betrug aus 100 g Drogenpulver 3,5 g. Die Verarbeitung dieses Produktes wurde vorerst noch nicht weiter ausgeführt, da die Erlangung einer grösseren Menge abgewartet werden soll.

Aus dem Filtrate von (Pb-B) wurde durch Zusatz von ammoniakalischem Bleiessig nochmals ein gelblich-weisser Niederschlag erhalten, der abfiltriert, ausgewaschen und auf Thontellern getrocknet wurde. Die Ausbeute an diesem Körper, welchen wir (Pb-C) nennen wollen, betrug aus 100 g Drogenpulver 13,5 g. Auch (Pb-C) wurde vorerst noch nicht weiter untersucht. Vielleicht ist in dieser Fällung die Bleiverbindung eines Kohlehydrates enthalten, wie sie von Kobert öfters beobachtet wurde.

Die weitere Verarbeitung der neutralen Bleifällung (Pb-A) wurde anfänglich durch vorsichtiges Ausfällen des vorhandenen Bleis mit verdünnter Schwefelsäure zu erzielen versucht, welcher Weg jedoch zu keinem befriedigenden Resultat führte. Vielfache Versuche ergaben vielmehr, dass die Bleiverbindung am leichtesten mit Hilfe von Schwefelwasserstoff zu zersetzen ist.

Darstellung der Cerëinsäure aus der neutralen Bleifällung (Pb-A).

Je 10 g der auf's feinste zerriebenen Bleiverbindung wurden mit Alkohol zu einem dünnen Brei angerieben und dann durch allmählichen Zusatz von starkem Schwefelwasserstoffwasser zersetzt. Das gebildete Schwefelblei schied sich bei weiterem Zusatz von etwas Alkohol gut ab und konnte fast vollständig durch Kolieren durch ein dichtes Flanelltuch entfernt werden. Das getrocknete Schwefelblei¹⁾ wurde mit Alkohol ausgekocht, wobei sich jedoch ergab, dass es keinen Saponinkörper mehr enthalten hatte. In das etwas bräunlich-gefärbte Filtrat wurde zunächst zur Entfernung des überschüssigen Schwefelwasserstoffes Kohlensäure eingeleitet, dann nochmals filtriert und schliesslich in einem

¹⁾ Fälle, wo Schwefelblei die Saponinkörper occludiert hatten, sind von Kobert und seinen Schülern wiederholt beobachtet worden. (Siehe Dorpater Berichte.)

kleinen Vakuumapparat¹⁾ im schwach erwärmten Wasserbade eingedampft. Bei genügender Konzentration begann die Cerëinsäure sich als wachsweiße, schwach gelblich-gefärbte Masse auszuschcheiden. Sobald dieser Punkt erreicht war, wurde das weitere Eindampfen unterbrochen, das Produkt aus dem Vakuumapparat in eine Glasschale übergeführt und durch Stehenlassen über konzentrierter Schwefelsäure und Chlorcalcium im Exsiccator völlig vom Wasser befreit. Es hinterblieb eine gelbliche Masse, die sich leicht zu einem feinen Pulver zerreiben liess. Die Ausbeute an dieser rohen Cerëinsäure betrug im Durchschnitt aus 10 g Bleiverbindung 5,5 g.

Zur weiteren Reinigung wurden je 1 g der rohen Cerëinsäure (feinst zerrieben!) mit kleinen Mengen absoluten Alkohols wiederholt ausgekocht, wobei sie sich bis auf einen geringen Rückstand zu einer etwas bräunlich-gefärbten Flüssigkeit löste. Die alkoholische Lösung wurde heiss in völlig trocknen, über Natrium destillierten, Aether hineinfltriert, worauf sich die in Aether unlösliche Cerëinsäure als schneeweiße flockige Masse wieder abschied. Das abgeschiedene Produkt wurde möglichst rasch auf einem gehärteten Filter gesammelt, mit Aether etwas gewaschen und dann schnell vom Filter in eine Glasschale abgeschabt. Die Glasschale wurde dann umgehend in einen Exsiccator über Schwefelsäure gestellt und zunächst durch Evakuieren der Aether entfernt. Beim längeren Stehenlassen im Exsiccator, trocknet das Produkt zu einer festen Masse ein, die nun nicht mehr so hygroskopisch war und sich leicht zu einem meist schneeweißen Pulver zerreiben liess. Bei der Ausfällung ist jeder Zutritt von Feuchtigkeit durch stetes Bedecken der Trichter möglichst zu vermeiden, da die Cerëinsäure im ätherfeuchten Zustande mit grösster Begierde Wasser anzieht und zerfliesst. Es ist zweckmässig nicht mehr als je 1 g zur Reinigung zu verwenden, da bei grösseren Mengen der Verlust durch Wasseranziehung bei der Filtration nicht unbedeutend ist. Die Ausbeute an schneeweisser Cerëinsäure beträgt aus 1 g Rohprodukt 0,85 g.

Aus den ätherischen Filtraten wurde durch Ausschütteln mit wenig Wasser stets noch eine kleine Menge der in Lösung gebliebenen Cerëinsäure gewonnen und zwar bei einer Portion im Durchschnitt 0,05 g, so dass die Ausbeute an reinem Produkt aus 1 g roher Cerëinsäure sich auf 0,90 g erhöht.

Eigenschaften und Reaktionen der Cerëinsäure.

Die Cerëinsäure bildet aus Aether gefällt, ein weisses amorphes Pulver, welches auf die Zunge gebracht anfangs milde, dann brennend

¹⁾ Ein kleiner Vakuumapparat, ganz von Glas, von Ehrhardt & Metzger in Darmstadt bezogen, erwies sich hierzu als äusserst brauchbar.

scharf schmeckt und längere Zeit Kratzen im Halse hinterlässt. In die Nase gebracht, erregt sie heftiges Niesen und bald langandauerndes Brennen. Eine Probe auf Stickstoff nach Lassaigne geprüft, ergab negatives Resultat. Auf Platinblech erhitzt, bläht sie sich unter Abscheidung von Kohle stark auf, welche länger erhitzt vollständig verbrennt.

In Wasser löst sich die Substanz zu einer sauer reagierenden Flüssigkeit leicht auf. Die wässrige Lösung schäumt beim Schütteln stark wie Seifenwasser, noch mehr bei Zusatz von etwas Alkali. Eine konzentrierte wässrige Lösung ist dicklich und schwer filtrierbar, eine verdünnte wässrige Lösung lässt sich jedoch leicht filtrieren. In Wasser unlösliche Körper, z. B. Schwefelblei, bleiben in einer wässrigen Lösung der Ceräinsäure lange suspendiert. In Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Amyl- und Isobutyl-Alkohol löst sie sich, zumal beim Erwärmen, leicht auf, und wird aus den alkoholischen Lösungen durch Zusatz von Aether oder Chloroform wieder gefällt. In Aether, Chloroform, Benzol, Petroläther ist sie fast unlöslich.

Konzentrierte Schwefelsäure löst sie mit intensiv rotbrauner Farbe, beim Stehenlassen färbt sich die Flüssigkeit durch Wasseranziehung vom Rande aus schön rosenrot. Nach einiger Zeit erfolgt Abscheidung brauner Flocken.

Fröhde's Reagenz löst sie mit schwach gelb-roter Farbe, die allmählich dunkler wird und schliesslich braune Flocken abscheidet.

Etwas Thymol in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, giebt auf Zusatz von etwas Ceräinsäure eine gelb-rote Färbung, die gelinde erwärmt intensiv rubinrot wird. Eine ähnliche Reaktion tritt mit einer Lösung von α -Naphtol in konzentrierter Schwefelsäure ein, indem dieselbe beim gelinden Erwärmen zunächst dunkelrot und dann allmählich blau-violett gefärbt wird. Erdmann's Reagenz löst sie mit orangegelber Farbe.

Rauchende Salpetersäure löst sie mit schwach gelb-roter Farbe. Die Färbung wird nach und nach dunkler und nach einiger Zeit scheiden sich braune Flocken ab.

Besonders schön tritt die Lafon'sche¹⁾ Reaktion ein. Wird etwas Ceräinsäure mit Alkohol-Schwefelsäure (1 + 1) übergossen, so löst sie sich in der Kälte zu einer hellgelben Flüssigkeit auf. Wird die Lösung gelinde erwärmt, so tritt ein Farbenumschlag in rot-violett ein. Auf Zusatz von verdünnter Eisenchloridlösung tritt ein mit der

¹⁾ Ph. Lafon, Journ. de Pharm. et de Chim., 1885, Tome XII, pag. 125, sowie Comptes rendus des séances hebdomadaires de l'Académie des sciences, Paris, tome 100, 1885, pag. 1463.

Zeit intensiv werdendes Smaragdgrün auf, wobei die Flüssigkeit stets klar bleibt. Erst bei längerem Stehen trübt sie sich.

Auch die Rosoll'sche¹⁾ Probe auf Saponine tritt sehr schön ein. Wird eine Probe des Pflanzenpulvers von *Cereus gummosus* mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, so zeigen sich folgende Farbveränderungen: Erst gelb, dann dunkelgelb, braun, braunrot und schliesslich alkannarot. Sowie wieder frische Pflanzen zur Verfügung stehen, soll versucht werden, mit Hilfe dieser Reaktion Anschluss über den Sitz der saponinartigen Körper in der lebenden Pflanze zu erhalten.

Konzentrierte Salzsäure löst Cerëinsäure farblos auf, beim Erwärmen trübt sich die Lösung und scheidet auf Zusatz von etwas Wasser weisse Flocken ab.

Konzentrierte Salpetersäure löst sie farblos, erwärmt keine Trübung, auf Zusatz von Wasser flockige Abscheidung.

Eisessig löst sie farblos auf, erwärmt unverändert, beim Verdünnen mit Wasser keine Abscheidung.

Ammoniak, Kali- und Natronlauge, sowie kohlen saure Alkalien lösen sie mit gelber Farbe leicht auf. Die gelbe Lösung verschwindet auf Säurezusatz wieder. Arbeitet man in konzentrierter Lösung, so erfolgt auf Säurezusatz (HCl) flockige Abscheidung unter Verschwinden der gelben Farbe, auf Zusatz von Ammoniak löst sich die Fällung wieder klar auf.

Eine wässrige Lösung verhält sich gegen nachstehende Reagentien folgendermassen:

Barythydrat giebt starke graue Fällung, die in mehr Wasser sich löst.

Chlorcalcium giebt weissen Niederschlag, der bei weiterem Zusatz von Chlorcalcium sich wieder löst.

Ammoniumsulfat erzeugt weisse Fällung.

Eisenchlorid sowie Quecksilberchlorid verändern die Lösung nicht.

Silbernitrat wird beim Erwärmen reduziert, anfangs sofort weissliche Trübung.

Kaliumpermanganat wird reduziert.

Neutrales wässriges Bleiacetat, sowie Bleiessig geben graue Fällungen.

¹⁾ Alex. Rosoll: Beiträge zur Histochemie der Pflanze, Arbeiten des pflanzenphysiologischen Instituts der Wiener Universität 27, Sitzungsbericht d. k. Akademie der Wissensch. 1884, 89, I. Abt. 143.

Kaliumbichromat, Kaliumchromat, Baryumchlorid, Pikrinsäure, Kupferacetat, Zinnchlorid, Phosphorwolframsäure und Phosphormolybdänsäure verändern die Lösung nicht.

Fehling'sche Lösung wird weder in der Kälte, noch beim kurz-dauernden Kochen reduziert. Erst nach längerem Kochen tritt eine geringe Reduktion der alkalischen Kupferlösung ein. Wurde jedoch die wässrige Lösung der Cerëinsäure vorher mit verdünnten Mineralsäuren kurze Zeit gekocht, sodann von den sich abscheidenden weissen Flocken abfiltriert, und nun mit dem Filtrat die Fehling'sche Probe angestellt, so tritt alsbald eine deutliche Reduktion und Abscheidung von Kupferoxydul ein. Neben dem reduzierenden Körper bildet sich also beim Kochen einer wässrigen Lösung der Cerëinsäure mit verdünnten Säuren als zweites Spaltungsprodukt, ein in Wasser unlöslicher Körper, der als *Cereus-Sapogenin* anzusehen ist. Quantitative Spaltungsversuche, sowie eingehende Untersuchung des *Cereus-Sapogenins* sollen baidmöglichst vorgenommen werden.

Die Cerëinsäure ist also, wie aus der Spaltbarkeit beim Kochen mit Mineralsäuren zu ersehen ist, eine glykosidische Säure, die in dieser Beziehung besonders mit der Kobert'schen Quillaya-säure¹⁾, sowie der Polygalasäure²⁾ und der Ergotinsäure³⁾ verglichen werden muss.

Elementaranalysen der Cerëinsäure.

Die zur Analyse verwandten Substanzen waren durch wiederholtes Ausfällen aus Alkohol-Aether gereinigt und stellten schneeweisse, völlig aschefreie Pulver dar. Alle zur Analyse verwandten Präparate waren bei 110° bis zum konstanten Gewicht getrocknet worden. Die Verbrennung erfolgte im offenen Rohre im Sauerstoffströme.

Die Elementaranalysen ergaben folgende Werte:

Analyse I: 0,1747 g Substanz gaben 0,3739 g CO₂ und 0,1335 g H₂O,
entsprechend 58,37 % C und 8,49 % H.

Analyse II: 0,1686 g Substanz gaben 0,3615 g CO₂ und 0,1254 g H₂O,
entsprechend 58,47 % C und 8,26 % H.

Analyse III: 0,1753 g Substanz gaben 0,3755 g CO₂ und 0,1320 g H₂O,
entsprechend 58,41 % C und 8,30 % H.

Im Mittel also: 58,416 % C und 8,35 % H.

Molekulargewichtsbestimmungen wurden mit der Cerëinsäure auch schon ausgeführt, doch soll von der Aufstellung einer Formel vorerst noch Abstand genommen werden, da die Versuche nur mit geringen Substanzmengen ausgeführt werden konnten, und sie bei der hohen

¹⁾ Arch. f. experim. Pathologie u. Pharmakol. Bd. 23 (1887), pag. 233.

²⁾ Arb. d. pharmakolog. Instituts zu Dorpat Bd. I (1888), pag. 67.

³⁾ Arb. d. pharmakolog. Instituts zu Dorpat Bd. VIII (1892), pag. 170.

Molekulargrösse zur definitiven Feststellung der Formel erst mit mehr Material wiederholt werden müssen. Dass Molekulargrößenbestimmungen gerade bei den Saponinsubstanzen besonders nötig sind, haben die Arbeiten von Kobert und seinen Schülern dargethan.

Quantitative Bestimmung des Saponingehaltes
in *Cereus gummosus*.

Die quantitative Bestimmung des Saponingehaltes wurde nach der Barytmethode von Christophson¹⁾ ausgeführt, welche darauf beruht, dass eine wässrige Lösung von Saponin mit Barytwasser einen Niederschlag giebt, der in gesättigtem überschüssigen Barytwasser fast unlöslich ist.

Die Ausführung der Bestimmungen geschah in folgender Weise: Je 10 g der fein gepulverten Droge wurden mehrmals mit relativ grossen Mengen destillierten Wassers ausgekocht, bis eine Probe der letzten Abkochung beim Schütteln nicht mehr schäumte. Die etwas trüben Dekokte wurden zunächst durch dichtes Flanell kolliert und dann anfänglich auf freiem Feuer, bei zunehmender Konzentration jedoch im Wasserbade auf ein kleines Volumen (ca. 15 ccm) eingedampft. Diese konzentrierte Lösung, welche eine bräunliche Farbe besass, wurde nun mit 85%igem Alkohol versetzt, worauf eine reichliche Abscheidung brauner Flocken entstand. Von dieser Ausscheidung wurde heiss abfiltriert und der Rückstand so lange mit 85%igem Alkohol ausgekocht, als derselbe noch etwas davon löste. Sodann wurden die alkoholischen Auszüge in einer Glasschale im Wasserbade zur Sirupkonsistenz eingedampft, der Rückstand dann wieder in wenig Wasser gelöst und nun mit gesättigtem Barytwasser versetzt. Es entstand ein dicker graugelber Niederschlag, der nach einiger Zeit auf einem bei 100° getrockneten Filter gesammelt und solange mit gesättigtem Barytwasser ausgewaschen wurde, bis das anfangs braungelbe Filtrat farblos ablief. Der gewonnene Saponinbaryt wurde dann bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Nach Abzug des Filtergewichts ergab die letzte Wägung die gewonnene Saponinbarytmenge. Der Saponinbaryt wurde sodann in einem gewogenen Porzellantiegel verascht, und der Rückstand solange geglüht, bis die Asche fast weiss war. Nach dem Erkalten wurde sie gewogen und ihr Gewicht nebst Filterasche von dem des Saponinbaryts abgezogen. Die Differenz ergab die Menge des vorhanden gewesenen Saponins.

¹⁾ Siehe G. Dragendorff, die qual. u. quant. Analyse von Pflanzen und Pflanzenteilen, Göttingen 1882, pag. 66. Hinweise auf die Mängel dieser Methoden, siehe Kruskal: Arbeiten des pharmakolog. Instituts zu Dorpat, Bd. VI (1891), pag. 44.

Analyse I: 10 g Drogenpulver gaben 4,0850 g bei 110° getrockneten Saponinbaryt. Nach dem Glühen und nach Abzug der Filterasche blieben 1,6527 g Asche.

$$4,0850 - 1,6527 = 2,4323 \text{ g Saponin} = 24,32 \%$$

Analyse II: 10 g Drogenpulver gaben 3,8642 g bei 110° getrockneten Saponinbaryt. Nach dem Glühen und nach Abzug der Filterasche blieben 1,4390 g Asche.

$$3,8642 - 1,4390 = 2,4252 \text{ g Saponin} = 24,25 \%$$

Analyse III: 5 g Drogenpulver gaben 2,0214 g bei 110° getrockneten Saponinbaryt. Nach dem Glühen und nach Abzug der Filterasche blieben 0,8495 g Asche.

$$2,0214 - 0,8495 = 1,1719 \text{ g Saponin} = 23,438 \%$$

Im Mittel also: 24% Saponin.

Herr Professor Dr. R. Kobert in Rostock hatte die Liebenswürdigkeit mit der isolierten Cerëinsäure einige vorläufige Versuche anzustellen, worüber er mir Folgendes mitteilt:

Zunächst wurde das Verhalten zu Blut geprüft. Bei Benutzung von 1 Teil Schweineblut oder 1 Teil Menschenblut auf 99 Teile physiologische (0,8%ige) Kochsalzlösung wurde folgendes Ergebnis erhalten:

10 ccm des Gemisches + 5 mg Cerëinsäure: sofortige Auflösung aller Blutkörperchen.

10 ccm des Gemisches + 1 mg Cerëinsäure: nach 5 Minuten völlige Lösung der Blutkörperchen.

10 ccm des Gemisches + 0,5 mg Cerëinsäure: nach zwei Stunden unvollkommene, aber in der nächsten Stunde noch zunehmende und nach vier Stunden völlig werdende Lösung der Blutkörperchen.

Das Ergebnis ist demnach folgendes: Die roten Blutkörperchen von 1%igem Menschen- und Schweineblut werden bei einer Verdünnung des Giftes von 1:10000 rasch und völlig, bei einer Verdünnung des Giftes von 1:20000 auch noch völlig, — aber langsam, und bei einer Verdünnung von 1:30000 noch teilweise gelöst. Auf Rinderblut wirkt das Gift etwas langsamer und schwächer; immerhin löst es bei 1:10000 binnen vier Stunden die roten Blutkörperchen desselben noch völlig auf. In Bezug auf Blutwirkung ergibt sich demnach, dass nach der von Kobert¹⁾ aufgestellten Reihenfolge der giftigen Blutwirkung der Saponine bei direktem Zusatz zu 1%igem Blutkochsalzgemisch die Cerëinsäure ungefähr so stark wie Quillaya-Sapotoxin wirkt. Es wäre jedoch sehr unrichtig, wenn wir daraus schliessen wollten, dass auch bei Einspritzung ins Blut die Cerëinsäure ebenso giftig wäre, als das Quillaya-Sapotoxin. Bei Einspritzung ins Blut erwies sich nämlich die Cerëinsäure als nicht sehr giftig. Während Sapotoxin schon bei 0,5 mg pro Kilogramm Tier tötet, blieb ein Kaninchen von 2500 g Gewicht, welchem 40 mg Cerëinsäure auf einmal intravenös eingeführt wurden, am Leben.

¹⁾ Kobert, Lehrbuch der Intoxikationen (Stuttgart 1893), pag. 115.

Bei einem weiteren Versuch wurden 80 mg direkt ins Blut eingeführt, wobei das Tier ebenfalls am Leben blieb. Allerdings war bei dieser Dosis das Allgemeinbefinden gestört, indem das Tier 24 Stunden nichts frass und keinen Harn entleerte. Nach 28 Stunden kam ein hellgelber, klarer, saurer Hungerharn ohne Eiweiss, ohne Blut und ohne Zucker (Gärung negativ). Eine tödliche Wirkung trat bei einem kleineren Kaninchen erst ein, als ihm 193 mg Ceräinsäure pro 1700 g Körpergewicht binnen 5 Minuten ins Blut der grossen Halsvene eingespritzt wurden, und zwar war auch hier das Verhalten des Tieres gleich nach der Injektion ein noch scheinbar ganz normales. Erst nach 5 Stunden trat unter kurzen Krämpfen der Tod ein. Die tödliche Dosis vom Blute aus beträgt also für Ceräinsäure über 100 mg pro Kilogramm Tier, ist also mindestens 200 mal grösser als beim Quillaya-Sapotoxin. Auch bei Versuchen an Fröschen erwies sich die Substanz als viel weniger wirksam als das Quillaya-Sapotoxin.

Die Untersuchung der aus den oben angeführten Cacteen isolierten Stoffe, sowie diejenige einiger anderen kalifornischen Drogen werden fortgesetzt und hoffe ich demnächst weitere Resultate mitteilen zu können. Es sei jetzt schon darauf hingewiesen, dass die Firma E. Merck in Darmstadt sowohl die Alkaloide aus *Pilocereus Sargentianus* und *Cereus pecten aboriginum*, als auch die Saponinkörper aus *Cereus gummosus* demnächst in grösserem Mafsstabe herstellen und alsdann in den Handel bringen wird.

Zum Schlusse ist es mir eine angenehme Pflicht, den Herren Professor Dr. A. Heffter und Professor Dr. R. Kobert auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank für die Ausführung der pharmakologischen Versuche auszudrücken.

Darmstadt, den 25. November 1900.

Mitteilung aus der pharmazeutischen Abteilung
des chemischen Institutes der Königlichen Akademie zu
Münster i. Westf.

Ueber mangansaures und manganigsaures Baryum.

Von G. Kassner und H. Keller.

(Eingegangen den 6. VII. 1901.)

Da der eine von uns sich vor längerer Zeit mit dem Baryum-manganat und seinen Eigenschaften beschäftigt hatte und ihm mittler-