Zeitschrift

für

Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel, sowie der Gebrauchsgegenstände.

Jahrgang 1898.

Mal.

Heft 5.

Offene Fragen auf dem Gebiete der Pharmakognosie.

Von

Ed. Schaer in Strassburg.

Unter dieser Aufschrift gedenke ich in dieser Zeitschrift von Zeit zu Zeit solche Fragen pharmakognostischer Natur kurz zu besprechen, welche, obwohl meist schon bearbeitet und theilweise aufgeklärt, doch noch einer befriedigenden, wenn auch selbstverständlich nicht immer endgültigen Lösung harren. Eine derartige Behandlung wird sich von selbst, einerseits zur Berichterstattung über neuere Fortschritte in einzelnen pharmakognostischen Specialgebieten gestalten können, andererseits namentlich ungelöste Streitfragen und dunkle Punkte neuerdings dem Interesse der Fachgenossen und der weiteren Bearbeitung nahe legen. Es wird dabei auch nicht nothwendig erscheinen, die Fragen auseinanderzuhalten, denen vorwiegend praktische oder aber mehr theoretisch-wissenschaftliche Bedeutung zukommt; ist es doch eine in den Naturwissenschaften, wenn auch nicht ausschliesslich, doch in specifischer Weise zu beobachtende Erscheinung, dass Ergebnisse rein wissenschaftlicher Untersuchungen oft zu ungeahnten praktischen Erfolgen führen und umgekehrt einfache, aus der Praxis hervorgegangene empirische Beobachtungen zu richtiger Stunde grosse theoretische Wichtigkeit erlangen.

Unter den Fragen der neuern Pharmakognosie, — in einem Zeitpunkte, in welchem über eine fast unzählbare Reihe einheimischer und ausländischer Pflanzen und pflanzlicher Drogen mehr oder weniger abgeschlossene phytochemische Untersuchungen vorliegen — ist eine der interessantesten, z. Th. auch praktisch bedeutsamsten diejenige nach der Verbreitung bestimmter chemischer Verbindungen in der Pflanzenwelt, insbesondere solcher Verbindungen, welche seit den Anfängen pflanzenchemischer Forschung, also seit etwa 100 Jahren, während längerer Zeit, ja z. Th. bis in unsere Tage als specifische, d. h. nur in einzelnen oder in wenigen nahe verwandten Pflanzenarten oder auch Gattungen vorkommend betrachtet wurden. Es ist wohlbekannt, dass eine ansehnliche Zahl von stickstofffreien und stickstoffhaltigen organischen Substanzen, welche man zunächst auf bestimmte Pflanzenspecies, — Genera oder auch Familien — beschränkt glaubte, einen erheblich weiteren Verbreitungsbezirk aufweisen, wenn dieselben auch trotzdem den Charakter von wenig verbreiteten Pflanzenstoffen noch beibehalten mögen. Und nicht minder bemerkenswerth ist namentlich die

Thatsache, dass gewisse physiologische und toxikologische, bezw. arzneiliche Wirkungen, welche manchen Inhaltsstoffen pflanzlicher Organe eigen sind, ungeachtet der Verbreitung derartiger Materien in z. Th. ganz verschiedenartigen Pflanzenfamilien und über ein öfters sehr grosses geographisches Areal, durch instinktive Auffindung der medicinischen, ökonomischen oder technischen Verwendbarkeit der betreffenden Stammpflanzen gewissermaassen unbewusster Weise signalisirt worden sind.

Nachdem ich vor einigen Jahren der Verbreitung eigenthümlicher Substanzen in der Pflanzenwelt eine etwas eingehendere Studie¹⁾ gewidmet habe, mögen an diesem Orte nur einige wenige dahin gehörige Fragen berührt werden, über welche neuere und neueste Arbeiten erwünschte weitere Aufschlüsse gebracht haben.

Zu den im Pflanzenreiche und somit auch in den zahlreichen Arznei- und Nutzpflanzen öfters in geringerer oder grösserer Menge auftretenden chemischen Verbindungen gehören namentlich auch die Substanzen, die unter den allgemeinen Bezeichnungen „Gerbsäuren“ oder „Gerbstoffe“ zusammengefasst werden, ohne dass wir über die Eintheilung der Körper dieser chemischen Gruppe, über deren nähere Beziehungen und Verschiedenheiten und besonders über deren Vorkommen in den verschiedensten Pflanzenfamilien bereits allseitig befriedigende rationelle Vorschläge und abschliessende Kenntnisse aufzuweisen hätten. Aus den älteren, schon um das Jahr 1800 beginnenden chemischen Arbeiten über Gerbstoffe von Proust, Trommsdorff, Berzelius, Geiger, Buchner, Pelouze, Stenhouse u. s. w. sowie aus den neueren, namentlich die Konstitution dieser Körperklasse betreffenden Untersuchungen von Mulder, Strecker, Hlasiwetz, Schiff, Löwe, Etti, Gautier, Oser, Zwenger u. A. ergeben sich immerhin bereits brauchbare Anhaltspunkte für eine rationellere Eintheilung der Gerbsäuren²⁾. Eine solche ist unlängst von H. Kunz-Krause³⁾ in zwei Vorträgen (der pharm. Sekt. der Naturf.-Versammlungen in Frankfurt a. M. und Braunschweig) besprochen und darauf hingewiesen worden, dass neben der älteren Unterscheidung „glykosidischer“ und „nicht glykosidischer“ Gerbsäuren eine weitergehende Klassifikation möglich ist, bei welcher die von den sog. „Tannogenen“, d. h. den aromatischen Oxysäuren der Benzol- und Styrolreihe derivirenden beiden Klassen der „Ketongerbsäuren“ (d. h. der Kondensations- und Oxydationsprodukte jener Oxysäuren) und der esterartigen bezw. glykosidischen Gerbsäuren („Glykotannoide“ und „Phloroglykotannoide“ nach Kunz) in weitere Gruppen getheilt werden.

In der Gruppe der „Glykotannoide“ der Styrolreihe erscheint als eine der wichtigeren Verbindungen die seit längerer Zeit als „Kaffeegerbsäure“ be-

¹⁾ s. Ueber die Verbreitung chemischer Verbindungen in der Pflanzenwelt in Schweiz. Woch. Pharm. 1889, 27, 185—193, 197—205, 211—219, 221—225.

²⁾ Eine sehr vollständige Zusammenstellung aller einigermaassen wichtigen chemischen Publikationen über Gerbstoffe bietet die monographische Schrift von H. Trimble, The tannins. 2 Vol. Philadelphia 1892 und 1894.

³⁾ Referate in Apoth.-Ztg. 1896, 11, 734 und 1897, 12, 734.

zeichnete Glykosyldioxyzimmtsäure, welche nach des genannten Autors Beobachtungen eine viel grössere Verbreitung in der Pflanzenwelt zu besitzen scheint, als bisher angenommen wurde. Nachdem deren Vorkommen in den Samen und anderen Theilen des Kaffeestrauches, in der Cainca-Wurzel (Rubiace.), in den Tabakblättern und möglicher Weise auch in der Ipecacuanha-Wurzel bekannt war, hat H. Kunz-Krause¹⁾ u. A. auch die Uebereinstimmung des im Maté-Thee (*Ilex paraguayensis*) etc. vorhandenen Gerbstoffes mit dem Dioxyzimmtsäure-Glykosid nachgewiesen und aus der erwähnten Droge diese Substanz in wesentlich reinerem Zustande als die frühere „Kaffeegerbsäure“ dargestellt, sodass die Feststellung einer Reihe von charakteristischen Eigenschaften und Reaktionen derselben möglich wurde. Es wird nunmehr wünschenswerth sein, nachzuforschen, ob die Kaffee- oder Maté-Gerbsäure in einer grösseren Zahl von Pflanzenfamilien grössere Verbreitung aufweist und welches diese Familien sind. Ein kleiner Beitrag zu dieser Frage ist in der Beobachtung gegeben, dass auch in der wichtigen Familie der Loganiaceen die genannte Gerbsäure zu finden ist, da von G. Sander²⁾ die in den Brechnüssen und Ignatiusbohnen längst unter dem Namen Igasursäure angegebene Gerbsäure als Glykotannoid der Dioxyzimmtsäure, d. h. als identisch mit Kaffeegerbsäure erkannt worden ist.

Aber auch in der Abtheilung der nicht glykosidischen Gerbsäuren scheint sich für einzelne Verbindungen das Verbreitungsgebiet erweitern zu wollen, so u. A. für die Kinogerbsäure, auf welche an anderer Stelle dieses Aufsatzes zurückzukommen ist, und sodann für die Katechugerbsäure, welche bisher vorwiegend als charakteristischer und auch als arzneilich wirksamer Bestandtheil der verschiedenen, aus den beiden Familien der Leguminosen und Rubiaceen stammenden Katechuarten betrachtet und nebenbei in neuerer Zeit auch in einigen anderen Pflanzenstoffen, wie z. B. in dem Holze von *Anacardium occidentale* L. und von *Swietenia Mahagoni* L. (Meliaceen) signalisirt worden war. Weiterhin ist neuestens³⁾ gezeigt worden, dass dieselbe mit der Gerbsäure in der Pasta Guaraná aus den Samen der *Paullinia cupana* Kth. (Sapindaceen) zu identificiren ist und in dieser Droge, analog den Verhältnissen in den Katechuarten sowie in den genannten Hölzern, von bestimmten Mengen von Katechin (Katechusäure der früheren Autoren) begleitet ist, aus welcher Verbindung bekanntlich die Katechugerbsäure durch Erwärmung, d. h. durch Wasserentzug gebildet werden kann. Es muss wohl angenommen werden, dass diese Gerbsäure im Laufe der Zeit noch in einer weiteren Reihe von Pflanzenstoffen, namentlich in katechuähnlichen Extrakten oder Sekreten angetroffen werden wird, wenn auch deren Verbreitung keineswegs eine so allgemeine sein dürfte, wie dies nach der Meinung von Trimble (l. s. c.) mit dem Gerbstoff der Eichenrinden und dessen nächsten Verwandten der Fall zu sein scheint.

In nahem Zusammenhange mit der Frage der Verbreitung der verschiede-

¹⁾ Arch. Pharm. 1893, **231**, 631.

²⁾ Inaug.-Diss. Strassburg 1896; s. auch Arch. Pharm. 1897, **235**, 133.

³⁾ E. Kirmsse, Inaug.-Diss. Strassburg 1897; Auszug in Arch. Pharm. 1898, **236**, 122—140.

denen genauer bekannten Gerbsäuren steht auch die Frage nach den chemischen Beziehungen gewisser Harzbestandtheile, insbesondere der sog. „Resinotannole“ zu den Gerbstoffen. Bekanntlich ist diese Klasse von Alkoholen, zumeist als Ester aromatischer Säuren, nach den neueren Untersuchungen über Pflanzensekrete von A. Tschirch und dessen Schülern als Hauptbestandtheil zahlreicher Harze zu betrachten, und es deuten die bei Isolirung der Resinotannole beobachteten Eigenschaften derselben auf gewisse Analogien und genetische Beziehungen zwischen diesen Harzsubstanzen und gewissen Gruppen von Gerbstoffen hin. Welcher Art dieselben sein können, wird wohl erst dann entschieden werden können, wenn es gelingt, durch phytochemische Beobachtungen an lebenden Pflanzen Auftreten und Umwandlung jener Verbindungen in ähnlicher Weise zu verfolgen, wie dies mit Erfolg bereits bei anderen Pflanzenstoffen, z. B. gewissen Alkaloiden und Glykosiden versucht worden ist¹⁾.

Mittlerweile würde die nähere, wenn auch zweifellos sehr schwierige Untersuchung jener eigenthümlichen Substanzen wünschenswerth sein, welche in ihren Reaktionen und Löslichkeitsverhältnissen theils gerbstoff-, theils harzähnlich sich verhaltend und dennoch in manchen Richtungen von diesen beiden Körperklassen differirend, in Rindengeweben, in Steinzellen von Früchten, in Tracheen älterer Gefässbündel etc. zahlreicher officineller und sonstiger Pflanzenstoffe angetroffen werden. In manchen Fällen sind dieselben mit den sog. Phlobaphenen, d. h. Oxydations- und Dehydratationsprodukten von Gerbsäuren zu identificiren; ebenso oft aber müssen solche Substanzen wohl als complicirtere Umwandlungs- und Uebergangsprodukte zwischen Gerbstoffen und harzartigen Körpern betrachtet werden. Möglicherweise sind dieser Kategorie auch verschiedene der bei Verdampfung von Pflanzenauszügen entstehenden, längst bekannten „dunkelgefärbten Extraktivstoffe“ früherer Autoren beizuzählen.

Zu denjenigen Pflanzenstoffen, bei welchen wir in neuerer Zeit eine wesentliche Ergänzung und Vertiefung unserer Kenntnisse sowohl hinsichtlich ihrer Verbreitung, als auch ihrer chemischen und physiologischen Eigenschaften aufzuweisen vermögen, gehören u. A. die Substanzen der Saponingruppe, aus welcher eine Anzahl von Repräsentanten längst als wirksame Substanzen direkter arzneilicher Drogen, wie z. B. der Rad. Saponariae, Rad. Senegac, Rad. Sarsaparillae u. s. w. bekannt geworden sind. Nicht allein sind Saponine in einer grösseren Zahl den verschiedensten Pflanzenfamilien angehörender, als Seifen-surrogate verwendeter Wurzeln, Rinden und Früchte nachgewiesen worden, sondern es hat namentlich R. Kobert mit einigen seiner Schüler durch pharmakologisch-chemische Arbeiten über die Substanzen der Saponingruppe sowohl Beiträge zur Erkenntniss der chemischen Konstitution dieser Körper geliefert, als insbesondere auch nachgewiesen²⁾, dass manchen hierher gehörigen Körpern,

¹⁾ Vergl. „Ueber die Stellung der Gerbsäuren im Stoffwechsel der Pflanzen“ von G. Mielke. Hamburg 1893, sowie „Die Lokalisationen in Cinchona Calisaya hesperia und Cinch. succirubra“ von P. Lotsy. Botan. Centralblatt 1897, Bd. 71.

²⁾ s. den Abschnitt über die Saponinstoffe in „Lehrbuch der Intoxikationen“ 1893, 461.

wie z. B. den Saponinen der Quillaja-Rinde, sehr energische physiologische Wirkungen zukommen, so dass an der Betheiligung dieser chemischen Verbindungen bei den arzneilichen und selbst toxischen Wirkungen verschiedener saponinhaltiger Drogen nicht mehr zu zweifeln ist.

Die Nothwendigkeit weiterer Studien über die Verbreitung der Saponine in der Pflanzenwelt bleibt immerhin noch nach mehreren Richtungen hin bestehen. So wird namentlich, um nur wenige Punkte zu erwähnen, noch festzustellen sein, in welchen Beziehungen eine nicht unansehnliche Reihe in verschiedenen Pflanzenstoffen vorgefundener und besonders benannter Substanzen zu den bereits besser bekannten Körpern der Saponin-Gruppe stehen. Für mehrere Verbindungen von z. Th. glykosidischem Charakter ist in neuerer Zeit der Nachweis der Zugehörigkeit zu den Saponinen und nächstverwandten Körpern sicher erbracht worden; wir erinnern beispielsweise an die Arbeiten über Cyclamin und Primulin von B. Reyman¹⁾ und J. Angelescou²⁾, aus denen hervorgeht, dass besonders das erstere, als wirksamer Bestandtheil einer historisch interessanten alten Arzneidroge, der Gruppe der stickstofffreien Glykoside in der Reihe der Saponinstoffe angehört. Andererseits aber muss für eine Anzahl anderer, durch kratzenden Geschmack und Schäumen ihrer Lösungen sich auszeichnender Stoffe der Saponin-Charakter noch als problematisch hingestellt werden.

Von nicht geringem Interesse ist ferner die Thatsache, dass, wie dies zuerst von M. Greshoff³⁾ näher gezeigt und von dem Verf. dieser Zeilen⁴⁾ weiter ausgeführt worden ist, zahlreiche, in verschiedenen exotischen Gebieten verwendete Fischgifte aus Pflanzenfamilien stammen, in denen, wie z. B. bei den Sapindaceen, Rutaceen, Camelliaceen, Anonaceen etc., schon längst saponinhaltige Pflanzentheile bekannt geworden sind, ohne dass aber in den betreffenden zugehörigen Fischgiften ein gleicher Nachweis bereits erbracht wäre. Eine gelegentliche Untersuchung derartiger, allerdings meist sehr schwer zu beschaffender Pflanzen aus den Gattungen *Serjania*, *Paullinia*, *Jacquinia*, *Chrysophyllum*, *Gordonia*, *Rhizobolus*, *Phyllanthus* u. s. w. würde deshalb wohl manche bemerkenswerthe Daten ergeben.

Nicht geringer als das Interesse, welches sich an eine weitere Kenntniss der Verbreitungsverhältnisse der Saponinkörper knüpft, ist die Bedeutung, welche der Förderung der Frage über das Vorkommen von Cyanwasserstoff bezw. von Blausäure abspaltenden Verbindungen zukommt. Ist doch die Blausäure als höchst einfach zusammengesetztes und zugleich äusserst intensiv wirkendes Gift eine der theoretisch merkwürdigsten Substanzen, welche uns die Pflanzenwelt zuerst kennen gelehrt hat. Nachdem während längerer Zeit einige wenige

¹⁾ Chem. Ztg. 1896, 20, Rep. 214.

²⁾ Inaug.-Diss. Lausanne 1893.

³⁾ s. dessen monographische Schrift „Ueber fischbetäubende Pflanzen“. (Holland.) Batavia 1893.

⁴⁾ „Arzneipflanzen als Fischgifte“ in Festschrift des Deutsch. Apoth.-V. Strassburg 1897.

Pflanzenfamilien und Gattungen, wie namentlich die verschiedenen Amygdaleen und Pomaceen, durch den Gehalt an Amygdalin oder analog konstituirten Stoffen oder das Genus *Manihot* durch das Vorkommen von locker gebundener Blausäure in den Wurzeln einzelner Species als Beispiele des Auftretens von Cyanwasserstoff in Pflanzenextrakten gelten konnten, scheinen neuere in die beiden letzten Decennien fallende Beobachtungen darauf hinzudeuten, dass dem Cyanwasserstoff, wenn auch nicht im freien Zustande, so doch in gewissen Bindungsformen von oft lockerer Art, eine weitere Verbreitung in den Geweben lebender Pflanzen zu vindiciren ist, als dies bis jetzt der Fall war. Ohne hier auf eine nähere Aufzählung der in den letzten Jahren eruirten Beispiele eintreten zu können, möge wenigstens, was einheimische Pflanzen betrifft, an die Arbeiten von Jorissen und die Auffindung des Linamarins in dem Leinsamen oder, mit Bezug auf exotische Gewächse, an die bedeutsamen Beobachtungen von Grashoff und von Treub¹⁾ über das quantitativ sehr auffällige Auftreten von Cyanwasserstoff in der ostindischen Bixacee *Pangium edule*, sowie einer Anzahl anderer ostasiatischer Pflanzen erinnert werden. Eine weitere Verfolgung dieser interessanten Studien, welche ohne Zweifel zunächst der phytochemischen Station des botanischen Gartens von Biutenzorg zusteht, wird ihr Augenmerk, soweit möglich, auch auf die Isolirung und nähere Erkenntniss der eigenthümlichen, in jenen Pflanzen vorhandenen Atomkomplexe zu richten haben, aus welchen sich die Blausäure abspaltet und in denen diese letztere Verbindung sich vermuthlich „in labilerem chemischen Gleichgewichte“ und jedenfalls in weniger fester Bindung befindet als in dem Amygdalin, welches bisher als die für Blausäure liefernde Pflanzen typische Substanz betrachtet worden war.

Wenn bei der vorstehend behandelten Frage möglicherweise an genetischen Zusammenhang der Blausäure führende Atomkomplexe mit gewissen pflanzlichen Eiweissstoffen zu denken ist, welche bekanntlich bei Einwirkung gewisser chemischer Agentien in einzelnen Fällen gleichfalls Cyanwasserstoff entwickeln und welche besonders nach den klassischen Untersuchungen von E. Schulze²⁾ und seinen Schülern, einerseits in den grünen Pflanzen aus den einfachsten Ausgangsstoffen sich aufbauen, andererseits bei den Keimungsvorgängen durch Abbau in eine Anzahl charakteristischer Derivate zerfallen, — so werden wir bei Betrachtung des in der Pflanzenwelt schon vor geraumer Zeit beobachteten Cholins ohne Weiteres an die allgemeinere Verbreitung einer verwandten, aber complicirteren Substanz, des Lecithins, in dem Zellinhalte mancher Pflanzengewebe erinnert. Eine Reihe irrthümlicher Angaben auf phytochemischem Gebiete ist wohl zweifellos mit jenem Stoffe verknüpft, insofern in zahlreichen früheren Fällen bei verschiedenen Pflanzenorganen ein Gehalt an besonderen basischen Substanzen (Pflanzenbasen) angenommen wurde, bis spätere nähere

¹⁾ Vergl. auch: Mededeelingen uit 's Lands plantentuin. VII. door M. Grashoff. Batavia 1890. S. 102, ferner diese Zeitschrift 1898, 208.

²⁾ s. die bezüglichen Originalarbeiten, besonders in den letzten zehn Jahrgängen der Zeitschr. physiol. Chemie.

Prüfung die angeblichen Alkaloide mit dem Cholin identificirte. Nachdem zunächst auf diese Art die im Hopfen signalisirte Pflanzenbase, das im Fliegen-schwamm als Amanitin beschriebene Alkaloid, eine im europäischen und indischen Hanf beobachtete basische Substanz u. s. w. als Cholin erkannt worden waren, haben namentlich während des letzten Decenniums verschiedene Forscher, so besonders R. Boehm, E. Schmidt, H. Kunz-Krause und E. Jahns diesen Stoff aus zahlreichen Pflanzen verschiedenster Pflanzenfamilien isolirt und damit dessen ungewöhnliche Verbreitung auch in der vegetabilischen Welt nachgewiesen. Wir nennen von cholinführenden Arznei- und Genussmitteln u. A.: verschiedene Hymeno- und Pyrenomyceten, officinelle Solaneen, Ipecacuanha, Maté-Thee und chinesischer Thee, Kalmus, Mandeln, Foenum graecum, Erdnuss (Arachis), Cytisussamen, Baumwollsam. Zeigen schon diese wenigen Beispiele, dass ohne Zweifel diese Ammoniumbase in ungewöhnlich häufiger Weise bei den verschiedensten Pflanzengattungen zu treffen ist, so werden doch erst weitere Beobachtungen über Bedingungen und Höhe des Cholingehaltes in Pflanzenorganen, sowie über die das Cholin vorzugsweise begleitenden Stoffe befriedigende Aufschlüsse hinsichtlich der eigentlichen Bedeutung desselben im pflanzlichen Stoffwechsel bieten können.

Ein Gleiches gilt von der ebenfalls erst in neuerer Zeit eifriger betriebenen Nachforschung nach pflanzlichen Angehörigen der in mehr als einer Beziehung interessanten Gruppe des Cholesterins, welche Verbindung, wie bekannt, lange Jahre hindurch als ein specifisch animalisches Produkt und besonders bezeichnender Bestandtheil der Galle betrachtet worden ist. Die Beobachtung dieses Stoffes in Pflanzengeweben geht freilich in eine um etwa 50 Jahre zurückliegende Periode zurück, in welcher u. A. der Cholesteringehalt des Mutterkorns in der vortrefflichen Arbeit über diese Droge durch den Pharmakognosten A. Wiggers konstatirt worden war. Doch ist eine weitere Verbreitung der theils mit dem Gallen-Cholesterin übereinstimmenden, theils nahe damit verwandten Körper erst anlässlich neuerer phytochemischer Arbeiten, besonders über Keimung bei Pflanzensamen sicherer nachgewiesen und von den betreffenden Beobachtern (insbesondere E. Schulze, Barbieri u. A.) für diese vegetabilische Cholesterine die Bezeichnung „Phytosterine“ (so z. B. für die Cholesterine gewisser Papilionaceen-Samen) in Vorschlag gebracht worden. Es steht diese Verbreitung der „Phytosterine“ unter Anderem auch in Beziehung zu dem wiederholt beobachteten Gehalt diverser pflanzlicher Fette und Oele an diesen Verbindungen, welche aus Pflanzensamen auf dem Wege der Lösung in die extrahirten fetten Oele gelangen.

Eine weitere die Phytosterine oder Cholesterine betreffende Frage, deren Beantwortung von pharmakognostischen Gesichtspunkten aus wünschenswerth erscheint und die namentlich durch die unter Tschirch's Leitung vorgenommenen Arbeiten über officinelle Pflanzensekrete nahegelegt worden ist, betrifft die Beziehungen dieser Klasse von Alkoholen zu den als „Resinolen“ bezeichneten und durch eigenthümliche chemische Indifferenz charakterisirten Harzalkoholen,

welche in den Harzen und Gummiharzen neben den reaktionsfähigeren „Resinotannolen“ (s. o.) vorzukommen pflegen. Es darf nach den bis jetzt vorliegenden Daten wohl bereits als wahrscheinlich ausgesprochen werden, dass sich bei weiteren Studien über physikalische und chemische Eigenschaften dieser beiden Körperklassen zum mindesten auffällige Analogie, wenn nicht in einzelnen Fällen Identität herausstellen wird.

Zu den interessanteren phytochemischen Fragen der neuesten Zeit gehört u. A. auch diejenige der sogenannten Oxydationsfermente, welche zugleich auf dem Gebiete der thierischen Physiologie Gegenstand eifriger Erörterungen geworden sind und deren Bedeutung für das Studium der Pharmakognosie insofern wohl ausser Zweifel steht, als eine Reihe von physikalisch-chemischen Veränderungen, denen zahlreiche pflanzliche Drogen nach ihrer Einsammlung von den lebenden Stammpflanzen während der Trocknung und Aufbewahrung unterworfen sind, auf die Wirkungen derartiger Stoffe zurückgeführt werden müssen. Man würde jedoch irren, wenn man annehmen wollte, dass die ersten Beobachtungen und Studien über diese zum Unterschiede von den hydrolytisch wirkenden Enzymen als „Oxydationsfermente“ bezeichneten eiweissartigen Substanzen erst in die neuere oder neueste Zeit fallen; denn schon vor 40 Jahren hatte der Entdecker des Ozons, der Baseler Chemiker C. F. Schönbein, an frühere Angaben über die sog. spontane Verfärbung frischer Schnitte verschiedener Pflanzentheile bei Luftzutritt anknüpfend, in mehreren Arbeiten gezeigt, dass in derartigen Geweben frischer Wurzeln, Blätter, Samen u. s. w. eigenthümliche fermentartige Stoffe vorhanden sein müssen, denen die Eigenschaft der Ozonisirung des Luftsauerstoffs zukommt, und dass solcher in erhöhte chemische Thätigkeit versetzter Sauerstoff sich unter Bildung gefärbter Produkte mit gewissen gleichzeitig in jenen Pflanzengeweben vorhandenen Stoffen verbindet (Verfärbung der frischen Querschnitte von Aepfeln, Birnen, Kartoffeln etc.); oder aber, bei Gegenwart gewisser Reagentien, wie z. B. Guajakharzlösung, angesäuerter Jodkaliumstärkelösung, Pyrogallol u. s. w., die für Ozon charakteristischen Veränderungen hervorruft (Blaufärbung des ersten und zweiten, braunviolette Färbung des dritten Reagens). Gleichzeitig zeigte Schönbein, dass bei Kontakt bestimmter Pflanzenorgane, z. B. der Wurzeln und Früchte verschiedener Kompositen mit Wasser und Luft eigenthümliche lockere und nur periodisch dauernde Verbindungen gewisser unbekannter Pflanzenstoffe mit „beweglich-thätigem“ Sauerstoff entstehen, so dass auch die Filtrate solcher Pflanzenauszüge vorübergehend die oben erwähnten Reaktionen aufweisen.

Weiterhin war bereits im Jahre 1885 von dem bekannten Botaniker J. Wiesner in Wien in einer interessanten Arbeit über das Gummiferment dargelegt worden, dass in zahlreichen Arten von Pflanzengummi, zumal im sog. arabischen Gummi, sowie in verschiedenen Gummiharzen ein Oxydationsferment vorhanden ist, welches ohne Zweifel durch das ausfliessende Sekret aus dem Zellgewebe mitgerissen wird und welches bei Kontakt mit Sauerstoff analoge Zustandsveränderungen und damit auch Oxydationserscheinungen herbeiführt,

wie sie von Schönbein (s. o.) bei zerkleinerten frischen Pflanzentheilen beobachtet wurden. Auf diesen Gehalt an ozonisirendem Ferment ist beispielsweise die schon vor längerer Zeit beobachtete Bläuung von Guajakharzlösung durch Gummischleim, sowie die in Gummilösungen eintretende Ueberführung von Pyrogallol in Purpurogallin (Pyrogallochinon) zurückzuführen. In den letzten Jahren sind nunmehr die von den genannten und anderen früheren Beobachtern eruirten Thatsachen von den Chemikern und Pharmaceuten Bertrand und Bourquelot in Paris durch die Ergebnisse eines systematischen Studiums ergänzt worden; namentlich ist zuerst von ersterem Autor die Laccase, d. h. ein in den ostasiatischen Lackbäumen (*Rhus-Species*) vorkommendes und bei den weitgehenden spontanen Veränderungen des ausfliessenden und technisch in grösstem Maassstabe verwertheten Harzsaftes bethelligtes Oxydationsferment beschrieben und das Vorkommen dieser Substanz oder zum wenigsten sehr nahe verwandter Stoffe in zahlreichen Pflanzen konstatirt worden. Zu diesen gehören u. A. auch eine Reihe von Pilzen (*Hymenomyceten*), von denen längst bekannt ist, dass sie entweder auf frischen Bruchflächen durch Luftzutritt sich bläuen oder, wie es s. Z. bereits Schönbein beobachtete, bei Benetzung der Bruchstücke mit Guajakharzlösung die Bläuung der letzteren veranlassen¹⁾. Ohne Zweifel wird es eine dankbare, weil auch theoretisch interessante Aufgabe sein, der Verbreitung sowie den Eigenschaften dieser Klasse von Enzymen weiter nachzugehen, zumal nicht ausgeschlossen scheint, dass diese Körper hinsichtlich der unter ihrer Vermittlung auftretenden Oxydationsreaktionen bemerkenswerthe Unterschiede aufweisen können, wie dies bereits bei thierischen Stoffen der gleichen Art beobachtet worden ist. Ausserdem müssten derartige Studien auch dazu führen, die Natur der Substanzen genauer festzustellen, mit denen sich der durch die Wirkung eines besonderen Enzyms bei jenen Vorgängen gebildete „beweglich-thätige“ oder „ozonisirte“ Sauerstoff zu lockeren, meist nur für kurze Zeit beständigen Verbindungen vereinigt. Liegen doch über diese Frage bis jetzt nur eine Anzahl mehr oder weniger plausibler Vermuthungen vor.

Aber nicht allein über die Verbreitung gewisser organischer Stoffe in der Pflanzenwelt sind wir noch in sehr mangelhafter Weise orientirt. Auch unsere Kenntnisse und Ansichten über die Form, in welcher manche wohlbekannte Verbindungen aus der Klasse der Pflanzenbasen, Glykoside etc. sich in den Geweben der lebenden Pflanze vorfinden, sind in neuerer Zeit vielfach ins Schwanken gekommen und für eine Reihe von weiteren Fällen als noch ganz unsicher zu bezeichnen. Auf Grund verschiedener Erfahrungen und chemisch berechtigter Ueberlegungen war bis jetzt die Ansicht vorherrschend, dass beispielsweise die aus diversen pflanzlichen Drogen im pharmaceutischen Laboratorium oder in den Fabriken extrahirten Alkaloide in den betreffenden Pflanzen-

¹⁾ Vergl. auch als Beitrag zur Kenntniss der Oxydationsfermente den Aufsatz des Verf. in der Festschrift der Züricher naturf. Ges. Zürich 1896. S. 233 (Ueber pflanzliche Oxydationsfermente, insbesondere in *Phytolacca decandra*), in welchem auch die Hauptresultate der früheren Untersuchungen von C. F. Schönbein besprochen sind.

stoffen im Zustande von mehr oder weniger löslichen Salzen bekannter oder unbekannter organischer Säuren enthalten seien. Dem entsprechend gingen auch je-weilen die bei den Darstellungsmethoden dieser Stoffe vorgesehenen ersten Operationen zunächst dahin, entweder durch Behandlung der Drogen mit alkalischen Substanzen jene Salze zu zerlegen und die freien Pflanzenbasen hernach mit passenden Flüssigkeiten zu extrahiren, oder aber natürlich vorkommende schwer lösliche Alkaloidsalze mittelst verdünnter Säuren sicher in löslicher Form auszuziehen und hernach die freien Basen mit Hilfe von Alkalien abzuscheiden. Erst neuere Beobachtungen, die sich in immer grösserer Zahl an ältere vereinzelte Angaben und Vermuthungen anschlossen, haben die Ueberzeugung nahe gelegt, dass in gewissen Fällen Pflanzenbasen oder Stoffe, die zu den Alkaloiden in weiterem Sinne gerechnet werden dürfen, in den Stammpflanzen weder im freien, noch im einfachen Salzzustande, sondern vielmehr in Form complicirterer, theilweise mit den Glykosiden analoger Verbindungen vorkommen, und dass ferner auch bei den nicht seltenen Pflanzen, welche gleichzeitig mehrere Alkaloide führen, in einzelnen Organen eigenthümliche, zu grösseren Komplexen vereinigte Molekularverbindungen mehrerer Pflanzenbasen angenommen werden dürfen. Die erstgenannte Thatsache wurde namentlich durch die Ergebnisse der chemischen Analyse der Kolanuss nahegelegt, welche zunächst durch die Beobachtungen und Arbeiten von Heckel und Schlagdenhauffen und die Auffindung des Kolanins gewonnen, sodann besonders durch die weiteren Untersuchungen von Hilger und dessen Schülern ergänzt wurden, wobei zugleich das Studium der angeregten Frage auf die Kakaosamen ausgedehnt worden ist. Wenn auch diese Untersuchungen weder für die Kola- noch für die Kakaosamen schon abgeschlossen sind, so darf doch an der Existenz grösserer Atomkomplexe, welche neben Zucker und gerbstoffartigen Molekülen als näheren Bestandtheil Koffein oder Theobromin enthalten, nicht mehr gezweifelt werden, und bereits hat diese Erkenntniss zu mehrfachen Modifikationen in den früher üblichen Bestimmungsmethoden für die genannten beiden Stoffe geführt. Unter diesen Umständen drängt sich von selbst die Frage auf, welche Verhältnisse bei den übrigen koffein- oder theobrominhaltigen Drogen, wie z. B. den Blättern von Thea- und Ilexspecies oder den Samen von Paullinia- und Coffeaarten u. s. w. obwalten mögen? Denn da diese Pflanzenstoffe nicht allein verschiedene Pflanzenorgane darstellen, sondern auch theilweise botanisch weit auseinanderliegen, so ist in keinerlei Weise ausgeschlossen, dass die Bindungsverhältnisse des Koffeins (und des Theobromins und Theophyllins) in den einzelnen Fällen differiren und die Pflanzenbasen bald als einfache Salze, z. B. als Gerbsäure-Salze, bald in der Form sog. gepaarter Verbindungen, d. h. also grösserer, zusammengesetzterer Moleküle auftreten.

Aber auch für die zweite der oben angedeuteten Möglichkeiten, dass nämlich unter Umständen zwei in gewissen Drogen stets nebeneinander vorkommende Alkaloide in der lebenden Pflanze in Form einer gepaarten Verbindung enthalten sein können, haben sich bereits einzelne Anhaltspunkte ergeben, so

u. A. in den Ergebnissen einer schon oben angeführten Arbeit von G. Sander (l. s. c.), welcher an der Hand verbesserter Bestimmungs- und Trennungsmethoden für Brucin und Strychnin die Beobachtung machen konnte, dass die beiden Pflanzenbasen einerseits in den Ignatiusbohnen und andererseits in den Brechnüssen in einem verschiedenen, innerhalb gewisser Fehlergrenzen variirenden, aber sonst gleichbleibenden quantitativen Verhältnisse vorkommen, so dass die Annahme des Bestehens von „Molekularverbindungen“ oder „gepaarten Verbindungen“ aus 1 Mol. Strychnin und 1 Mol. Brucin, bez. 2 Mol. Strychnin und 1 Mol. Brucin nicht ohne Weiteres abzuweisen sein dürfte, wenn auch selbstverständlich diese Frage erst durch weitere einschlägige Beobachtungen und Bestimmungen entschieden werden kann. Bei der Erörterung derselben wird nicht ausser Acht zu lassen sein, dass sowohl die glykosidartigen Substanzen der Gruppe des Kolanins, als auch die möglicherweise in Sem. Strychni und andern Drogen existirenden Molekularverbindungen beim Absterben der Pflanzengewebe, d. h. bei der Einsammlung, Trocknung und Aufbewahrung der betreffenden Drogen ohne allen Zweifel gewissen fortschreitenden, noch sehr wenig bekannten Zersetzungen, besonders Spaltungsprocessen (unter Mitwirkung von Enzymen und atmosphärischer Luft?) unterworfen sind, so dass, wie bekannt, bei der Isolirung und Bestimmung der Pflanzenbasen in den trockenen, gepulverten Pflanzenstoffen ein bestimmter Antheil derselben gewissermassen im freien, ein anderer Antheil aber noch in einem gebundenen Zustande vorhanden zu sein scheint und in diesem Falle behufs vollständiger Extraktion meist einer chemischen Vorbehandlung bedarf¹⁾.

In den vorstehenden Betrachtungen ist daran erinnert worden, dass die Natur mancher in Pflanzen getroffener Alkaloidsalze noch als unbekannt oder zum mindesten als fraglich gelten muss, während andererseits für verschiedene natürlich vorkommende Pflanzenbasen ihre Bindung an eine bestimmte organische oder auch anorganische Säure (Morphinsulfat im Opium!) keinem Zweifel zu unterliegen scheint. In der Regel sind es Säuren aus den Gruppen der Aepfelsäure und Milchsäure, ebenso häufig gewisse Gerbsäuren, seltener Säuren der aromatischen Reihe, welche in den Alkaloidsalzen der Zellgewebe officineller Drogen angenommen werden. Es muss aber zugestanden werden, dass in einzelnen Fällen die Ansichten über die in der Pflanze mit den Pflanzenbasen verbundenen Säuren selbst noch in neuerer Zeit sich geändert haben, wie es das eben erwähnte Beispiel des Opiums lehrt, und dass wir für zahlreiche in Pflanzen vorkommende Alkaloide ihre Bindungsart noch nicht sicher kennen. Zu den letzteren Beispielen gehört u. A. auch die Frage nach der Bindungsform der Chinaalkaloide in den Cinchona-Rinden, welche seit geraumer Zeit zu den wichtigsten Heilmitteln zu zählen sind und längst ebenso wie das aus ihnen dargestellte Hauptalkaloid Chinin die Rolle von Welthandelsartikeln spielen. Wenn auch die zahlreichen Erfahrungen, welche bei der pharmaceutischen

¹⁾ Vergl. die in den Forschungsberichten über Lebensmittel etc. veröffentlichten neueren Bestimmungsmethoden für Koffein etc., 1894, 1, 108; 1896, 3, 275; 1897, 4, 49, 119, 145.

Verarbeitung, sowie bei der fabrikmässigen Verwerthung der Chinarinden längst gesammelt werden konnten, — namentlich die Beobachtung über das Verhalten der Rinden bei Behandlung bez. Extraktion mit gewöhnlichem oder angesäuertem, kaltem oder heissem Wasser — allmählich die in der ganzen pharmakognostischen Literatur niedergelegte Annahme befestigt haben, dass die Chinaalkaloide und speciell das Chinin in dem Rindenparenchym besonders in Form von Salzen der Chinagerbsäure und nebenher der Chinasäure abgelagert seien, so kann doch unseres Erachtens diese Ansicht nur den Werth einer ganz allgemeinen, wenn auch wohl in der Hauptsache richtigen Orientirung beanspruchen. Denn weder wissen wir, in welchem quantitativen Verhältnisse die Chinabasen an die genannten zwei Säuren (und vielleicht an eine dritte und vierte Säure) gebunden sind, noch auch, ob die verschiedenen Alkaloide, beispielsweise das Chinin, Cinchonidin und Cinchonin, nach dem gleichen Massstabe mit den einzelnen Säuren vereinigt sind oder ob das eine und andere Alkaloid vorzugsweise oder ausschliesslich mit einer bestimmten Säure die natürlich vorkommenden Salze bildet. Und auch der Punkt bleibt noch grösstentheils unaufgeklärt, inwieweit die Speciesunterschiede der Cinchonon, das Alter der Rinden, die Kulturverhältnisse mit ihren Einflüssen auf das Wachsthum der Bäume und andere Faktoren auf die Bildung bestimmter Salze der Chinabasen und deren Lokalisation in den einzelnen Gewebstheilen einwirken. Es ist sicherlich bemerkenswerth und eine Bestätigung der angedeuteten Unsicherheit unserer Kenntnisse, dass in den Schlussergebnissen einer neuesten methodischen Studie des Regierungsbotanikers Dr. Lotsy auf Java¹⁾ über die Verbreitung der Alkaloide in der Cinchonapflanze der Satz zu lesen ist: „Oefters tritt das Alkaloid in der Form von Tannat auf. Ob dasselbe auch in Verbindung mit andern Säuren, wie z. B. der Chinovasäure vorkommt, ist noch nicht untersucht.“ Untersuchungen über diese Frage, welche übrigens wegen der geringen Beständigkeit mancher Alkaloidsalze und der Schwierigkeit der Fernhaltung fremder Stoffe ohne Zweifel mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft sind, würden wohl zunächst an die jetzt officinellen alkaloidischen Kulturrinden weniger Cinchonenspecies anknüpfen haben, bei denen wohl am ehesten fassbare Ergebnisse und Beiträge zur Lösung jener Fragen zu erwarten sind. Und mit solchen Studien wäre wohl auch die Erledigung einer bereits von dem holländischen Gelehrten J. E. de Vry²⁾ signalisirten und auch experimentell vorbereiteten Frage zu verbinden, nämlich der Frage nach der Natur eines längst bemerkten, aber nicht genauer erkannten, in den Chinarinden präformirt enthaltenen Calciumsalzes, welches nach den Vermuthungen des genannten Forschers eine aus mehreren bez. zwei Säuren der Chinarinde (vielleicht der Chinagerbsäure und Chinasäure?) gebildete gepaarte Verbindung zu sein scheint. Es ist nicht un-

¹⁾ s. m. Bericht über diese eingehende wichtige Arbeit im Archiv d. Pharm. 1897, **235**, 647 u. ff.

²⁾ s. dessen „Kinologische Studien“ (No. 9) in „Nederl. Tijdschr. voor Pharm., Chemie en Toxicol.“ 1896.

möglich, dass dieses complicirtere Kalksalz Andeutungen über gewisse ähnliche gepaarte Verbindungen zu geben vermag, in welchen die anorganische Salz-basis durch das Cinchonaalkaloid vertreten sein könnte? Die Klärung dieser Verhältnisse müsste einen erheblichen Fortschritt in der Chemie der so wichtigen Chinarinden bedeuten!

Wenn wir uns nach Besprechung dieser Specialfragen noch einigen Punkten von etwas allgemeinerer pharmakognostischer Bedeutung zuwenden, so präsentirt sich wohl als eine der ersten offenen Fragen und als ein niemals ganz zu erfüllendes Desiderat die sichere Feststellung der botanischen und z. Th. auch geographischen Provenienz einer Reihe älterer und neuerer, theilweise sogar wichtiger Arzneidrogen. Es ist sicherlich eine auf den ersten Blick befremdende Erscheinung, dass wir namentlich über die botanische Abstammung relativ zahlreicher Arzneistoffe, selbst solcher, die seit Jahrhunderten unserer *materia medica* angehören, nur in ganz unsicherer Weise orientirt sind, so dass in der pharmaceutischen Literatur, besonders in den Pharmacopoeen und Handbüchern der wissenschaftlichen Drogenkunde für ein und dieselbe Droge verschiedene Pflanzenarten eines Genus, oft auch verschiedene Gattungen aus einer Pflanzenfamilie, ja nicht ganz selten selbst Pflanzen aus verschiedenen Familien als Stammpflanzen verzeichnet sind. Wir erinnern, um nur wenige Beispiele anzuführen, etwa an Rad. Rhei, Myrrha, Asa foetida, Galbanum, Traganth, Cort. Condurango, Cort. Coto, Aloë, Benzoë, Gummi arab., Bals. Copaivae und manche andere Pflanzenstoffe. Es liegt nahe, den Grund für diesen mangelhaften status quo unserer Kenntnisse über die botanische Herkunft unserer officinellen Drogen zunächst in dem Umstande zu suchen, dass zahlreiche exotische Pflanzenstoffe tief im Innern des Landes in unwegsamen, theils sumpfigen, theils gebirgigen Distrikten gewonnen werden, welche von den Küstenplätzen und anderen Sitzen europäischer Kaufleute, Aerzte, Beamten u. s. w. weit entfernt liegen und dass, namentlich bei Pflanzensekreten, wohl nur ausnahmsweise die zugehörigen Pflanzentheile, etwa als Verpackungsmaterial, aus dem Binnenlande nach den Stapel- und Hafenplätzen gebracht werden. Doch mag unserer Meinung nach die Hauptursache dafür, dass die Erkenntniss der botanischen und geographischen Abstammung zahlreicher Pflanzenprodukte, welche für einzelne Fälle durch die klassischen grossen geographischen Reisen von Männern wie Humboldt, Schweinfurth, von Richthofen, Rein, Prschewalsky, Markham etc. gefördert und abgeschlossen worden ist, sich noch vielfach in einem Stadium bedenklicher Unsicherheit und mannigfacher Widersprüche befindet, besonders darin zu suchen sein, dass in den vielen Handelsstädten und kolonialen Ansiedelungen in den Tropengebieten und andern exotischen Ländern namentlich die kommerziellen Kreise, von manchen rühmlichen Ausnahmen abgesehen, den vielen und interessanten, mit den Naturprodukten jener Gegenden verknüpften naturwissenschaftlichen Fragen noch allzuwenig allgemeinere Aufmerksamkeit entgegenbringen, und dass vielerlei Bemühungen, welche z. B. zur Eruirung pharmakognostischer Verhältnisse bei exportirten Pflanzenprodukten

führen könnten, nur dann unternommen werden, wenn sich damit geschäftliche Interessen verknüpfen lassen. Hier liegt für unser noch junges Kolonialwesen ein fruchtbares Feld offen und dankbare Aufgaben verschiedenster Art harren der Bearbeitung durch Kolonialbeamte, welche ihre Stellung mit vollem Ernste erfasst haben und der Förderung der Wissenschaft gelegentlich ein Opfer zu bringen bereit sind. Auf diesem Gebiete werden sich auch umgekehrt nutzbringende Rückwirkungen auf Exporthandel und Gewerbe in den Kolonialgebieten geltend machen, denn die Vorbedingung einer erfolgreichen Ansiedlung und Kultur von Arznei- und anderen Nutzpflanzen in den ausserhalb ihrer Heimath liegenden Gebieten ist die sichere Kenntniss derjenigen Pflanzenspecies, welche eine wichtigere Arzneidroge oder einen technisch verwendbaren Pflanzenstoff liefert.

Es ist oben erwähnt worden, dass zu den Drogen mit noch zweifelhafter Abstammung besonders eine Reihe von Sekreten gehört; hierhin sind u. A. gewisse Pflanzensäfte zu rechnen, welche bei unter sich wesentlich abweichender chemischer Beschaffenheit in den verschiedensten Ländern mit gleichen oder sehr ähnlichen Namen belegt werden. Eine der eigenthümlichsten Bezeichnungen dieser Art ist der Ausdruck „Drachenblut“ (*Sanguis draconis*), welcher im Laufe der letzten Jahrhunderte, ja schon von Beginn unserer Zeitrechnung an theils für wirkliche Harze, theils für gummi- und gerbstoffartige Pflanzensäfte verwendet worden ist, wobei es sich in allen Fällen um rothgefärbte, in geeigneten Lösungsmitteln mit entsprechender Farbe lösliche Pflanzenprodukte handelte. Während die schon im Alterthum, z. Th. bis in die neuere Zeit arzneilich und technisch benutzten Drachenblutharze entweder aus der Familie der Liliaceen (*Dracaena*) oder aus derjenigen der Palmen (*Calamus* bzw. *Daemonorops*) stammen, sind nebenher seit geraumer Zeit in diesen und jenen fremden Ländern unter dem Namen Drachenblut röthlich gefärbte Sekrete von beschränkterer, mehr lokaler Bedeutung bekannt geworden, welche gleichfalls theils als Volksheilmittel, theils anderweitig verwerthet werden, aber chemisch nur theilweise als Harze zu betrachten, vielmehr in ihrer Mehrzahl den Kinoarten zuzuzählen sind. Zu dieser letzteren Kategorie von „Drachenblut“ genannten, aber wie das Kino nicht Harz, sondern Gerbstoff, Farbstoff und Gummi führenden Sekreten würden zunächst von früher bekannten Drogen gehören: 1. das s. Z. als senegambisches Kino, nebenbei auch wohl als afrikanisches Drachenblut bezeichnete Sekret von gewissen *Pterocarpus*-Arten und 2. das sog. westindische und kolumbische, bereits im 16. Jahrhundert beschriebene und von einer andern *Pterocarpus*-Species (*Pt. Draco*) abgeleitete Drachenblut, welches, insoweit es sich wirklich um den eingetrockneten Saft der Rinde dieses Baumes handelt, von dem Verf.¹⁾, in Uebereinstimmung mit Prof. Trimble²⁾ in Philadelphia als nahe verwandt mit unserem officinellen *Pterocarpus*-Kino

¹⁾ s. Verhdlgn. d. Deutsch. Naturf.- u. Aerzte-Vers. in Braunschweig 1897 (pharm. Sekt.).

²⁾ s. H. Trimble in Bulletin of the Botanical Department, Jamaica, August 1895, 161.

(Malabar-Kino) befunden worden ist. Andererseits sind von den in neuerer Zeit bekannt gewordenen, theilweise als Drachenblut benannten Sekreten u. A. zu nennen: 1. die „Sangre de drago“ genannten, kinoartigen Sekrete verschiedener *Croton*-Arten in Mexiko, 2. die zuerst von Baron F. v. Müller signalisirte, auch als Kino bezeichnete Droge von der australischen *Myrtacee* *Eucalyptus calophylla* R.Br. und verwandten Species und 3. die von einigen ostindischen *Myristica*-Arten gesammelte, als *Myristica-Kât* („Kât jaddikai“) oder auch *M.-Drachenblut* bekannt gewordene Kino-Art. Die Beobachtung, dass in der ziemlich grossen Reihe von eigentlichen Drachenblut- und Kino-Arten gewisse Uebergänge, d. h. Beimischungen von Gerbstoff bei den einen und von harzartigen Stoffen bei den anderen Sekreten, vorzukommen scheinen, sowie auch die längst bekannte Thatsache, dass innerhalb der genannten Gattung *Pterocarpus* bei ziemlich naheverwandten Species (*Pt. Marsupium*, *Pt. indicus*, *Pt. santalinus*) theils kinoartige, theils harzartige Substanzen aus Holz und Rinde erhältlich sind, legen die Möglichkeit irgend welcher Beziehungen der Drachenblutarten zu Kino-Arten nahe. Ein näheres Eingehen auf diese Frage, verbunden mit einer neuen pharmakognostisch-chemischen Uebersicht dieser beiden Kategorien von Sekreten darf wohl als ein Desiderat auf unserem Gebiete der pharmaceutischen und technischen Waarenkunde betrachtet werden.

Unter den Aufgaben, welche aus sehr naheliegenden Gründen sich der wissenschaftlichen Pharmakognosie stets von Neuem aufgedrängt haben, ist u. A. auch der mikrochemische Nachweis von Alkaloiden, Glykosiden und anderen besonders wirksamen Stoffen in den Geweben der Drogen zu nennen, ein Verfahren, dessen rationelle Ausgestaltung und Förderung ohne Zweifel sehr wesentlich zu einer genaueren Kenntniss der pharm. Drogen und der Genussmittel beitragen würde. Dem Kenner der einschlägigen, etwa von der Mitte dieses Jahrhunderts an datirenden Literatur ist ja wohlbekannt, dass es nicht an zahlreichen Versuchen und Anläufen in dieser Richtung gefehlt hat. Nicht nur ist durch mikrochemische Beobachtungen das Vorkommen zahlreicher allgemeiner verbreiteter oder aber spezifischer Stoffe in verschiedenen Organen bestimmter Pflanzen festgestellt und in einzelnen Fällen sogar der Nachweis geliefert worden, dass gewisse Substanzen in ganz bestimmten Geweben oder einzelnen Zellengruppen lokalisiert sind. Wenn nun auch dieser, u. A. namentlich auch durch die Arbeiten von A. Vogel in Wien begründete neuere Zweig der Pharmakognosie, der mehr und mehr als ein wichtiges Hilfsmittel anerkannt wird, in vielen Fällen zu positiven und abschliessenden Resultaten geführt hat, so fehlt es doch auch hier keineswegs an mancherlei noch offenen und strittigen Fragen, welche sich z. Th. selbst auf wichtigere Objekte beziehen. So ist, um nur einige wenige Beispiele anzuführen, die Entscheidung darüber, ob gewisse Stoffe den Zellwänden oder dem Zellinhalte eingelagert sind, in manchen Fällen eine sehr schwierige, wie dies die Verhältnisse bei *Sem. Strychni* beweisen; denn bei dieser Droge war zunächst von einem bewährten Beobachter auf Grund mikrochemischer Versuche der Sitz der Alkaloide in den Zellwänden

des Endospermgewebes angenommen worden, während ein anderer Autor durch seine etwas modifizierte Untersuchung zu der abweichenden Annahme der Lokalisation der wirksamen Stoffe in dem Zellinhalte des Endosperms gelangt ist. Diese Frage bleibt aber auch für eine ansehnliche Reihe ähnlicher Fälle noch zu erledigen. Andererseits ist auch bei verschiedenen pharmaceutischen und anderen Drogen (Genussmitteln und Gewürzen) noch zweifelhaft, ob gewisse, in deren Geweben bei Untersuchungen mit bewaffnetem Auge zuweilen getroffene Krystallablagerungen als präformirte, natürliche Bildungen oder aber als Ergebnisse irgend welcher Einwirkungen chemischer Art bei Herstellung der betreffenden mikroskopischen Präparate anzusehen sind. Bekanntlich ist hinsichtlich der Vertheilung der Alkaloide in den Cinchona-Rinden durch zahlreiche Beobachtungen und Versuche die Lokalisation der Chinabasen in dem Rindenparenchym (und nicht, wie früher wohl geglaubt, in den Bastfasern der Innenrinde) dargethan worden. Weniger dürfte dagegen die Frage schon endgültig entschieden sein, ob Krystallaggregate, welche s. Z. namentlich von J. E. Howard bei mikroskopischer Untersuchung von Chinarinden in dem Parenchymgewebe gesehen und beschrieben worden sind, als präformirt vorhandene Alkaloide oder Alkaloidsalze oder aber, wie es die allgemeine Ansicht zu sein scheint, als künstlich durch Einwirkung alkalisch reagirender Flüssigkeiten auf die Rindengewebe und deren Inhalt entstandene und in loco auskrystallisirte freie Alkaloide angesehen werden müssen? Ebenso harren noch weitere mikrochemische Streitfragen späterer Erledigung, wobei freilich daran zu erinnern ist, dass manche unter ihnen zu einer Zeit ihren Anfang nahmen, als die Methoden der mikrochemischen Untersuchung noch in den Anfängen ihrer Entwicklung standen. Wer die neuere Litteratur, so namentlich das treffliche Werk von H. Behrens (1895/1897) kennen gelernt hat, wird sich der Ueberzeugung nicht verschliessen, dass auch dieses Gebiet der wissenschaftlichen Methodik sehr erhebliche Förderung, Erweiterung und kritische Durchbildung erfahren hat, und dass demnach auch auf pharmakognostischem Arbeitsfelde die Bewältigung mancher früher noch aussichtsloser Aufgaben erwartet werden darf.

Wenn die neuere Pharmakognosie in erster Linie als eine, selbständige Zwecke verfolgende rationelle Kombination von angewandter Chemie und angewandter Botanik zu betrachten ist, so kann es nicht Wunder nehmen, dass sich neben den eben erwähnten mikrochemischen Fragen auch noch zahlreiche andere Räthsel darbieten, deren Lösung in das speciellere Gebiet der Chemie fällt. Eine hierher gehörige Erscheinung ist das bei sehr vielen Pflanzenstoffen, zumal aus pharmaceutischen Drogen, — und zwar sowohl bei eigentlichen Sekreten, wie Balsamen, Harzen und Gummiharzen, als auch bei mechanisch oder physikalisch-extrahirten Substanzen, z. B. Fetten und ätherischen Oelen — zu beobachtende Auftreten von kleineren oder grösseren Mengen freier organischer Säuren und freier Alkohole, welche beide verschiedenen chemischen Gruppen angehören können und welche zugleich für manche im Handel befindliche Pflanzenprodukte in geringerem oder höherem Maasse

charakteristisch sind. In dieser Beziehung wären etwa anzuführen: die Gegenwart von Myristinsäure und anderen höheren oder niedrigeren Gliedern der Fettsäurereihe in verschiedenen ätherischen Oelen, das Vorkommen freier Fettsäuren in manchen frischen fetten Oelen, das Auftreten aromatischer Säuren und Oxysäuren in gewissen Balsamen und Harzen, die Auffindung freien Hexyl-, Heptyl- und Octylalkohols in ätherischen Oelen der Umbelliferen, Rutaceen und anderer Familien oder aromatischer Alkohole in den sog. aromatischen Balsamen u. s. w.

Sicherlich ist es zunächst von theoretischem Interesse, zu ermitteln, inwieweit diese Verbindungen in den Sekreten der lebenden Pflanzen bereits präformirt vorkommen oder aber erst während des Ausfliessens und Eintrocknens der Sekrete bzw. während der Extraktion oder Destillation der Oele durch Dissociation der vorhandenen verschiedenen Ester unter dem Einflusse der Wärme und vielleicht auch der atmosphärischen Luft erst gebildet werden? Sodann aber ist es auch von praktischem Werthe, diese Verhältnisse bei den zahlreichen Pflanzensekreten von arzneilicher oder technischer Bedeutung möglichst genau kennen zu lernen und namentlich zu bestimmen, inwieweit die erwähnten Vorkommnisse konstant sind und in welcher Weise sich dieselben zur Identificirung der betreffenden Drogen verwerthen lassen. Ein Vorstoss auf diesem Gebiete ist ja übrigens in neuerer Zeit durch die zahlreichen Bestimmungen von Säure- und Jodzahlen bei Pflanzensekreten und die Bemühungen für deren Benutzung bei Drogenprüfungen unternommen worden¹⁾.

Endlich soll am Schlusse dieser bewusster Weise mehr andeutenden, als in Einzelheiten eintretender Betrachtungen die Aufmerksamkeit pharmakognostischer Mitarbeiter auf eine vor Allem für die Pharmakopöen nicht unwichtige Frage gelenkt werden, — wir meinen die Bestimmung der Aschenbestandtheile zahlreicher pharmaceutisch, ökonomisch oder technisch verwendeter Pflanzenprodukte. Was man auch, auf ältere und neuere Erfahrungen gestützt, über die theilweise weitgehenden Schwankungen des Aschengehaltes gewisser Drogen, über dessen Abhängigkeit von Klima, Bodenverhältnissen, Kultur, relativem Alter und Reifezustand der Pflanzenorgane und anderweitigen Faktoren vorzubringen berechtigt sein mag, so wird doch in Fachkreisen kaum in Abrede gestellt werden, dass eine erschöpfende Kenntniss der Aschenbestandtheile wichtigerer Drogen in qualitativer und quantitativer Beziehung bei richtiger Kombination der einzelnen Thatsachen in vielen Fällen sehr brauchbare, ja vielleicht zuweilen unentbehrliche Anhaltspunkte zur Diagnose und besonders zur Erkennung von Fälschungen zu bieten vermöchte. Es wird dies vor Allem für die Untersuchung gepulverter Drogen gelten dürfen, bei welcher der mikroskopischen Prüfungsmethode gewisse naturgemässe Grenzen gesteckt sind. Sehr zahlreich sind bereits, namentlich in quantitativer, z. Th. auch in qualitativer Rich-

¹⁾ s. u. A. die Mittheilungen in den letzten Jahrgängen der Hilger'schen „Forschungsberichte“, der „Helfenberger Annalen“ und einiger weiterer Fachschriften.

tung, die über Aschengehalt verschiedenster Pflanzenstoffe gesammelten Daten, wie jeder Blick in die einschlagende Literatur, wie z. B. in das bekannte Werk von König, sowie die Handwörterbücher und Encyklopädien zeigen kann. Und dennoch ist wohl das Postulat nicht von der Hand zu weisen, dass nach systematischem Plane und auf Grund der neueren Provenienz-, Handels- und Verkehrsverhältnisse eine Revision und Ergänzung des bisher gewonnenen Materials und namentlich eine Vergleichung sämtlicher zur Zeit erhältlicher Handelssorten der Drogen hinsichtlich ihres Aschengehaltes unternommen werden muss. Nur auf diesem Wege werden die auf diesem Gebiete ungewöhnlich zahlreichen Widersprüche allmählich zu beseitigen sein und sich in eine klare und analytisch verwerthbare Uebersicht über die natürlichen Schwankungen des Aschengehaltes verwandeln¹⁾. Dabei wird es in hohem Grade wünschenswerth sein, dass, soweit immer möglich, auch die qualitative und quantitative Zusammensetzung der Asche mancher Drogen von Neuem festgestellt wird, da gerade für die Verwerthung der Aschenbestimmungen, wie diese s. Z. von Flückiger wiederholt konstatirt werden konnte, der chemische Charakter der Asche bestimmter Pflanzenstoffe (so z. B. das ungewöhnliche Auftreten grösserer Menge von Metallen wie Mangan oder das Vorwiegen bestimmter Salze etc.) von entscheidender Bedeutung für die Charakterisirung gewisser Substanzen sein kann. Diese Bemerkung würde u. A. namentlich auch für die Erkennung von Stoffen wie Opium, Scitamineen-Drogen, Folia digitalis, Rad. Rhei u. s. w. gelten können. Dass überdiess sorgfältige Aufsuchung und Bestimmung gewisser Metalle wie z. B. des Kupfers als Aschenbestandtheile noch in anderer Beziehung Bedeutung erlangen kann, erhellt zur Genüge aus manchen Angaben der neueren hygienischen Literatur²⁾.

In den vorstehenden Mittheilungen sind mancherlei, wenn auch an und für sich interessante, doch nicht immer leichte Fragen berührt worden, deren weitere Verfolgung und Erledigung zu Nutz und Frommen der Pharmakognosie zu wünschen und von der Zukunft zu erwarten ist. Möchte es namentlich nicht an strebsamen Jüngern der den Naturwissenschaften so nahe stehenden Pharmacie fehlen, welche es sich zur Ehre anrechnen, durch Uebernahme und Bearbeitung der zahlreichen noch offenen Fragen zur Hebung einer wissenschaftlichen Berufsart beitragen zu können!

Strassburg, Pharm. Institut der Universität, im Februar 1898.

¹⁾ Vergl. auch u. A. die Mittheilungen über Aschenbestimmungen in pharm. Drogen: 1. von Lawall, Amer. Journ. of Pharm. 1897, S. 137 und 2. von J. Hockauf, Zeitschr. allg. östr. Apoth.-Ver. 1898, S. 1 u. ff.

²⁾ s. bes. die hierauf bezüglichen Daten in der Schrift von A. Tschirch (Das Kupfer, 1893), sowie die seither von K. B. Lehmann, Würzburg, im Archiv d. Hygiene mitgetheilten Resultate seiner Untersuchungen über Kupfergehalt der Vegetabilien.