Untersuchung der Grana Paradisi;

von

B. Sandrock.

In manchen Gegenden Deutschlands, namentlich an der Nieder-Elbe, werden die Samen von *Ammomum Granum Paradisi* A/z. als Volksmittel gegen Wechselfieber gebraucht, und wie ich öfters bemerkt habe, mit günstigen, wenigstens augenblicklich günstigen Erfolgen. Ich vermuthete in diesen Körnern ein Alkaloid oder einen diesem nahestehenden eigenthümlichen Stoff, und stellte deshalb eine Untersuchung mit denselben an, ohne jedoch zu diesen vermutheten Resultaten zu gelangen. Von diesem meinem Standpunct aus wünsche ich die hier mitgetheilten Untersuchungen beurtheilt zu sehen, besonders in Bezug darauf, dass ich keine quantitative Analyse der Körner anstellte. Schon früher hat sich Willert mit Untersuchung desselben Gegenstandes beschäftigt. Wenn ich auch manche Angaben desselben bestätigen kann, so bin ich doch zu erweiterten und specielleren, positiven Resultaten, abgesehen von den negativen, gelangt.

Die *Grana Paradisi* enthalten: ätherisches Oel; fettes Oel; zwei Harze, ein indifferentes und ein negatives; eigenthümlichen Gerbstoff; Eiweiss; Gummi und Pflanzenschleim; Pectin; Extractivstoff; Stärke; Holzfaser; Chlorkalium; schwefelsaures Kali, phosphorsauren Kalk, phosphorsaure Magnesia und Kieselerde.

Einige Pfunde der *Gr. Parad.* wurden zerstoßen und mit Alkohol völlig erschöpft. Von den gemischten Auszügen wurde der Alkohol grösstentheils abdestillirt, der Rückstand eingeengt und an einem kühlen Orte der Ruhe überlassen. Es schied sich keine Substanz ab. Gradweises fernerer Einengen der Flüssigkeit erreichte jenes Ziel auch nicht. Weiteres Eindampfen schied endlich die Lösung in zwei Theile, von denen der eine Theil aus einer Harzschrift, der andere aus einer schwach alkoholhaltigen Lösung von Harz und dem eigenthümlichen Gerbstoff

bestand, worauf einige Tropfen eines fetten Oels schwammen. Durch Abdampfen der ganzen Masse, Auflösen des Rückstandes in möglichst wenig Alkohol und abermaliges Verfahren wie oben konnte ebenfalls kein krystallinischer Körper abgeschieden werden. Ein zweiter Versuch, mit einigen Pfunden neuer Körner angestellt, führte zu denselben Resultaten.

In Erwartung, dass vielleicht die Masse des Harzes ein Hinderniss sei, um den vermutheten Körper zur Krystallisation zu bringen, wurde die erhaltene concentrirte Lösung des alkoholischen Auszuges mit Alkohol verdünnt mit Kalkhydrat längere Zeit digerirt und zuletzt kochend abfiltrirt. Beim Erkalten des Filtrats, in dem nur wenig Harz enthalten war, schied sich ein gelbes Pulver ab. Durch Concentration der Lösung wurde hiervon etwas mehr erhalten; indessen erwies es sich, dass dieser Körper nicht, wie es den Anschein haben konnte, ein Alkaloid oder ein ähnlicher Körper war, sondern dass es eine Verbindung der beiden unten beschriebenen Harze mit Kalk war. Vor dem Löthrohr hinterliess der Körper eine grosse Quantität Asche, die aus kohlensaurem Kalk bestand. Jene Verbindung war in Alkohol schwer, leichter in Aether löslich. Durch Digestion der ätherischen Lösung mit Oxalsäure konnte der Kalk derselben abgeschieden werden, und die filtrirte Lösung liess nach dem Eindampfen die unten beschriebenen Harze zurück, die durch essigsaures Bleioxyd von einander getrennt werden konnten. Es scheint somit ausser Zweifel zu sein, dass der alkoholische Auszug der *Gr. Parad.* jene gesuchten Körper nicht enthält, wozu die unten angeführte Behandlung des indifferenten Harzes mit verdünnter Schwefelsäure einen weiteren Beleg giebt.

2 Unzen mit Alkohol völlig erschöpfter Paradieskörner wurden mit Wasser bei 20° digerirt, und diese Operation so lange wiederholt, als Wasser etwas löste. Die erhaltenen Flüssigkeiten wurden eingengt und mit Alkohol versetzt, wodurch Eiweiss, Gummi etc. niedergeschlagen wurden, auf deren fernere Nachweisung ich unten zurückkomme; die abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit einer Lösung von essig-

saurem Bleioxyd im Uebermaass versetzt, wodurch ein geringer Niederschlag erfolgte. Gewaschen und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, konnten in demselben an organischen Bestandtheilen nur Spuren von Gerbstoff nachgewiesen werden. Die von jenem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wurde durch Schwefelwasserstoff vom Bleisalz befreit. Eingedampft blieb eine geringe Menge eines in Wasser und Alkohol löslichen Extractivstoffes zurück, der von süßlichem Geruch und Geschmack war, sich durch wiederholtes Abdampfen bräunte und einen Absatz erzeugte.

Jene mit kaltem Wasser und mit Alkohol erschöpften Körner wurden mit Wasser gekocht und die Masse heiss auf ein Filtrum gegeben. Das Filtrat enthielt Dextrin als Verwandlungsproduct und Stärke in Lösung. Letztere fiel beim Erkalten grösstentheils als ein weisses lockeres Pulver nieder. Bei gelinder Wärme eingeeengt, schied sich mehr Stärke ab. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde von Dextrin und der noch vorhandenen Stärke durch Alkohol befreit. Die so gewonnene alkoholische Lösung enthielt nur Spuren des Extractivstoffes. Bleisalze fällten aus derselben nichts. Durch Kochen mit Wasser nunmehr völlig erschöpft, wurden diese *Grana* mit sehr verdünnter Salpetersäure digerirt. Die abfiltrirte Flüssigkeit war farblos, gab mit Ammoniak keinen Niederschlag organischer Stoffe, selbst nicht, nachdem sie bedeutend eingeeengt war. Sie enthielt dann nur Spuren von Dextrin. Die so mit Alkohol, Wasser und Säure erschöpften *Grana Paradisi* gaben an höchst verdünnte Kalilauge ein wenig coagulirtes Eiweiss ab, und als Rückstand blieb Holzfaser.

Obleich die durch Alkohol völlig erschöpften Körner geschmacklos waren, was schon auf die Abwesenheit jener eigenthümlichen Stoffe zu deuten schien, und auch die vorstehende Untersuchung diese Vermuthung bestätigt hatte, so wurden dennoch 2 Pfd. derselben mit sehr verdünnter Schwefelsäure digerirt, abgepresst, die Lösung mit kohlen-saurem Natron übersättigt und zur Trockne verdunstet. Aus dem Rückstande zog wasserfreier Alkohol an organi-

schen Substanzen nur geringe Spuren eines harzähnlichen Körpers aus, der unten als Zersetzungsproduct des indifferenten Harzes beschrieben ist. Der mit Alkohol erschöpfte Rückstand wurde mit wenig kaltem Wasser behandelt, um die Salze zu entfernen und hierauf mit wenig Wasser gekocht. Aus der heiss abfiltrirten Flüssigkeit setzte sich beim Erkalten nichts ab. Sowohl Filtrat als Rückstand enthielten nur allgemeine Pflanzenstoffe und deren Zersetzungsproducte. Ein eigenthümlicher krystallisirbarer Stoff war nicht zu finden. Ein Auszug der mit Alkohol erschöpften Körner mittelst Chlorwasserstoffsäure, dem Obigen entsprechend, führte im Schluss zu denselben Resultaten. Dasselbe war der Fall, als statt der Säuren Kalkhydrat zur Anwendung kam, welche Operationen ausführlich hier mitzuthellen weder von Interesse sein, noch innerhalb der Grenzen dieser Mittheilung liegen würde.

Wurden die durch Alkohol erschöpften *Grana Paradisi* mit Aether behandelt, so nahm derselbe keine Bestandtheile auf. Der Rückstand des weingeistigen Auszugs derselben war aber völlig in Aether löslich, wodurch es gerechtfertigt scheint, dass die Körner nicht zuerst der üblichen Behandlung mit Aether unterworfen wurden.

Alle aufgeführten Versuche, freilich nur bekannte Methoden, scheinen indess zu dem Ausspruch zu berechtigen, dass die *Gr. Parad.* ein Alkaloid oder einen ähnlichen krystallisirbaren eigenthümlichen Stoff nicht enthalten.

Der alkoholische Auszug von 2 Pfd. der *Grana* wurde eingedampft, mit Wasser versetzt, und das abgeschiedene Harz so lange in der Wärme mit Wasser behandelt, als dies noch etwas auflöste. Die wässrige Lösung wurde zur Trockne eingedampft, wieder mit Wasser aufgenommen und vom noch abgeschiedenen Harz filtrirt. Abermals abgedampft blieb eine braune brüchige Masse zurück von sehr geringer Menge. Die Lösung derselben wurde durch Eisenchlorid braunschwarz, durch schwefelsaures Eisenoxydul blaugrün gefällt. Bleiessig fällte dieselbe schmutzig weiss und eine Leimlösung wurde durch dieselbe getrübt. Dieser Körper wäre also ein eigenthümlicher Gerbstoff.

Das oben erhaltene Harz wurde in Alkohol gelöst, und mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd in Alkohol im Uebermaass versetzt. Das Harz wurde zum Theil gefällt. Der Niederschlag wurde mit Alkohol ausgewaschen. Durch die nicht gefällte Lösung des Harzes wurde Schwefelwasserstoff geleitet, bis alles Bleisalz entfernt war. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wurde eingedampft; es blieb ein hellbraunes Harz von Terpentinconsistenz zurück, welches ich das

Alphaharz nennen will. Es ist von äusserst brennendem scharfem Geschmack, von pfefferartigem Geruch. Es löst sich völlig und leicht in Aether und in Alkohol. Die weingeistigen Lösungen von essigsaurem Kupferoxyd und von essigsaurem Bleioxyd fällen es aus seiner Lösung nicht. In Wasser ist es unlöslich, desgleichen in Chlorwasserstoffsäure und in concentrirter Essigsäure. Eisessig und concentrirte Schwefelsäure lösen dasselbe vollständig. Letztere Lösung färbt sich dunkelbraun. Wasser fällt diese Lösungen. Concentrirte und verdünnte Actzkallilauge löst den Körper völlig und leicht, Aetzammoniak dagegen löst denselben schwierig. Digerirt man das Harz mit verdünnter Schwefelsäure (32 Wasser, 1 Säure) bei etwa 30—40° R., so wird es in eine eigenthümliche Substanz verwandelt, die man erhält, wenn man die vom unveränderten Harz abfiltrirte Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron sättigt, wobei nichts niederfällt, zur Trockne verdunstet, mit wasserfreiem Alkohol auszieht, und den Auszug zur Trockne verdunstet. Der Rückstand bildet eine harte braune geruchlose Masse von pfefferartigem Geschmack, die leicht Feuchtigkeit anzieht, in Wasser sowohl als in Alkohol völlig löslich ist. Die wässerige Lösung wird durch Bleiessig weiss gefällt. Eisensalze bringen in derselben keine Veränderung hervor.

Betaharz will ich den durch Bleizucker gefällten kleinsten Theil des im weingeistigen Auszug Gelösten nennen, der durch Schwefelwasserstoff aus der in Alkohol aufgeschlämmten Bleiverbindung geschieden wurde. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit liess beim Verdunsten

ein Harz zurtück, fast brüchig, von braunschwarzer Farbe, leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether. Es hatte einen pfefferartigen Geschmack. Aus seinen Lösungen in Weingeist wurde es durch die weingeistigen Lösungen von Bleizucker und essigsauerm Kupferoxyd gefällt. Aetzkalklauge im verdünnten Zustande und Aetzammoniakflüssigkeit lösen das Harz sehr leicht, dagegen zerstört concentrirte Kalklauge dasselbe sogleich, indem es sich lösend schon Flocken abscheidet. Eisessig und concentrirte Schwefelsäure lösen das Harz, letztere zerstört es bald.

Durch die weingeistigen Lösungen von Quecksilberchlorid oder von Gerbsäure werden beide Harze aus ihren weingeistigen Lösungen nicht gefällt.

Zur Darstellung des ätherischen Oels der *Grana Paradisi* wurden mehrere Pfunde derselben mit Wasser destillirt. Es konnte nur sehr wenig Oel gewonnen werden. Das Oel war wasserhell, leichter als Wasser, von eigenthümlichem aromatischem, durchaus nicht pfefferartigem Geruch und Geschmack, an Cardamomen erinnernd. Es fulminirt mit Jod. Einige Tropfen auf Zucker genommen, erregten ein baldiges und häufiges Aufstossen ohne sonstige Zufälle. Das Oel ist nur in höchst geringer Menge, höchstens zu $\frac{1}{4}$ Proc. in den Körnern enthalten, was schon der vom weingeistigen Auszuge abdestillirte Alkohol andeutete, der durch Wasser unbedeutend getrübt wurde und einen höchst schwachen Beigeschmack hatte.

Fettes Oel konnte durch Pressen von 6 Pfd. *Grana* nicht in einiger Menge erhalten werden. Nur das denselben bei dieser Operation umgeschlagene Papier enthielt Spuren davon. Ausserdem sieht man nach dem Eindampfen eines weingeistigen Auszugs derselben wenige Tropfen eines fetten Oels auf dem Rückstande schwimmen.

Zur fernern Nachweisung des Eiweisses, Pectins, Gummis und Pflanzenschleims wurden 8 Unzen gestossener *Grana* mit kaltem Wasser macerirt. Die abfiltrirte klare Flüssigkeit wurde zum Kochen erhitzt, wodurch ein Gerinnsel abgeschieden wurde, welches sich in seinem ganzen Verhalten als Eiweiss auswies, sich in Essigsäure

löste u. s. w. Die vom Eiweiss abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Barytwasser im Ueberschuss versetzt. Es entstand ein gelatinöser Niederschlag in ziemlicher Menge, der, so viel man Bestimmtes über das Verhalten des Pectins weiss, sich als Pectin in Verbindung mit Baryt zu erkennen gab. Aus der von diesem Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit, die durch Barytwasser nicht mehr gefällt wurde, schied Alkohol einen flockigen Körper ab, der mit Chlorwasserstoffsäure-haltigem Alkohol gewaschen, um den Baryt zu entfernen, zu einer hornartigen Substanz austrocknete, die in Wasser völlig löslich war, und daher denjenigen Stoffen zugezählt werden muss, die man bei derartigen Analysen als Gummi- und Pflanzenschleim bezeichnet. Aus der vorhin gewonnenen alkoholischen Lösung konnten der oben beschriebene Gerbstoff und der Extractivstoff gewonnen werden; ersterer durch Fällen mit essigsaurem Bleioxyd und Zersetzen des Niederschlags; letzterer, und zwar in grösserer Menge als oben, durch Abdampfen der vom Bleiessig befreieten Flüssigkeit.

Stärke konnte auf bekannte mechanische Weise aus den gestossenen Körnern in grosser Menge ausgewaschen werden. Sie besass die Eigenschaft, aus einer Lösung im heissen Wasser beim Erkalten zum Theil gefällt zu werden. Jod färbt dieselbe intensiv blau, so wie denn auch eine Abkochung der *Grana* durch Jodtinctur blau gefärbt wurde.

Als Holzfaser erwies sich endlich jener Körper, der nach dem Behandeln der Körner mit Wasser, Alkohol, verdünnten Säuren und verdünnter Kalilauge zurückblieb.

Aus der Asche der *Grana Paradisi* nahm Wasser nur schwefelsaures Kali und Chlorkalium auf. Kalksalze u. s. w. waren in der wässerigen Lösung nicht zu finden. Der in Wasser unlösliche Rückstand enthielt phosphorsauren Kalk, phosphorsaure Magnesia und Kieselerde.

Quantitativ habe ich von allen gefundenen Stoffen nur die beiden wesentlichen, nämlich die Harze bestimmt. Das Alphaharz fand ich zu 4 Procent und das Betaharz zu

0.8 Proc. Diesen Stoffen wird man denn auch alle etwaigen Heilwirkungen zuschreiben müssen; doch glaube ich, dass man sehr irrt, wenn man dem Samen giftige Eigenschaften zuschreibt. Ich habe zu verschiedenen Malen Leute drachenweise dies Volksmittel nehmen gesehen ohne wenigstens sofortige üble Wirkungen.

Zu verschiedenen Zwecken soll man sich der *Grana Paradisi* als Fälschungsmittel bedienen. Obgleich ich wegen der Schärfe desselben daran zweifle, dass diese in namhaften Quantitäten dazu benutzt werden, so will ich doch darauf hinweisen, wie eine solche Fälschung möglicher Weise zu entdecken wäre, d. h., wenn nicht die gleichzeitig vorhandenen Stoffe dies verhindern. Man sucht sich auf schickliche Weise, die eben der gefälschte Körper angeben muss, der in Alkohol und Aether leicht löslichen Harze zu bemächtigen, stellt ihre oben angeführten Eigenschaften fest, und behandelt dieselben mit sehr verdünnter Schwefelsäure, wo man durch das erhaltene Zersetzungsproduct des Alphaharzes (siehe oben) leicht zu den richtigen Schlüssen gelangen wird.

Ueber *Kali tartaricum crystallisatum*;

von

H. Becker,

Apotheker in Essen.

Man hat in neuerer Zeit ziemlich allgemein angefangen, das neutrale weinsteinsäure Kali zu krystallisiren, während früher die Auflösungen zur Trockne verdampft wurden. Wiewohl ich im Allgemeinen den Abänderungen der Bereitungsmethoden alter bewährter Arzneipräparate nicht das Wort reden kann, so finde ich hier eine solche doch gerechtfertigt. Das krystallisirte Präparat ist ungleich reiner und schöner, als das durch Verdampfen erhaltene, und besitzt die resolvirenden und eröffnenden Eigenschaften sicherlich in gleichem Grade wie dieses. Auch ist der