

Beitrag zur Kenntniss der Simarubaceae. I. *Samadera Indica* Gaertn.

Von Dr. J. L. B. van der Marck.

(Eingegangen den 15. XI. 1900.)

Obgleich die Familie der Simarubaceae verschiedene Repräsentanten zählt, welche dem Arzneischatze seit langer Zeit wichtige Drogen liefern, steht es doch noch schlecht bestellt um unsere chemischen Kenntnisse derselben. Abgesehen von *Quassia amara* und der ihr sehr nahe stehenden *Picraena excelsa*, welche am längsten bekannt sind und von denen Untersuchungsmaterial am leichtesten zu erhalten ist, wodurch sie am meisten durchforscht sind, ist von den anderen Gattungen, welche besonders in ihren Heimatländern wichtige Arzneimittel liefern, nicht viel bekannt geworden¹⁾.

Unter den Gattungen der Simarubaceae-Familie giebt es nun drei, welche einen Bitterstoff enthalten, welcher mit Schwefelsäure eine sehr schöne violette Farbenreaktion liefert, nämlich die Genera *Samadera*, *Bucea* und *Eurycoma*. Als sich mir die Gelegenheit bot, von diesen drei Pflanzen Untersuchungsmaterial zu bekommen, entschloss ich mich zu einer näheren Analyse, und zwar mit dem Augenmerk, wenn möglich zu erforschen, 1. ob die drei genannten Pflanzen denselben Bitterstoff oder homologe Körper enthalten und 2. ob diese in näherer Beziehung zu anderen bekannt gewordenen Bitterstoffen derselben Familie ständen, namentlich zum Quassin.

Leider konnte ich das ins Auge gefasste Ziel nicht ganz erreichen, einestheils wegen der ungenügenden Menge an Rohmaterial, um ein beträchtlicheres Quantum des Bitterstoffes zu erhalten, anderenteils wegen der fast unüberwindlichen Schwierigkeit denselben aus den Samen zu isolieren, so dass ich mich vorläufig begnügen muss mit der Veröffentlichung der Untersuchung der *Samadera Indica*. Hoffentlich kann ich jedoch bald die Resultate der *Eurycoma*-Analyse dieser Publikation folgen lassen, da dieselbe ihrem Abschluss entgegengeht.

¹⁾ Für die Chemie der Simarubaceen-Bitterstoffe Vide: Buchner, Repertorium Bd. 54, p. 85; *ibid.* Bd. 65, p. 74; Wiggers, Annal. der Chemie Bd. 21, p. 41; Archiv der Pharmazie 1868, p. 214; *ibid.* 1882, p. 481; Gazzetta chimic. italian. 1884, p. 1—9; 1885, p. 6; 1887, p. 270—277; 1888, p. 169—170; Archiv der Pharmazie 1890, p. 147; Sitzungs-Ber. der Wiener Akad. der Wissensch., 2. Abt., Bd. 74, p. 389; Farmaceut. Tidskrift, Red af Bl. Lindman. Stockholm 1879, p. 225—236; Americ. Journal of Pharmacy 1884, p. 330; Pharmaceut. Journ. and Transactions Ser. 3, vol. 20, p. 41; *ibid.* 1891, p. 1170; Comptes rendus Tom 91, p. 886—888; Annales del Departamento nacional de Hygiene. Argentinien 1891, No. 8, p. 465, 529; Yearbook of Pharmacy XIX, p. 53; Pharmaceut. Journal and Transactions 1895, p. 345; Nederl. Tijdschr. voor Chemie, Pharmac. en Toxikologie 1891, p. 276.

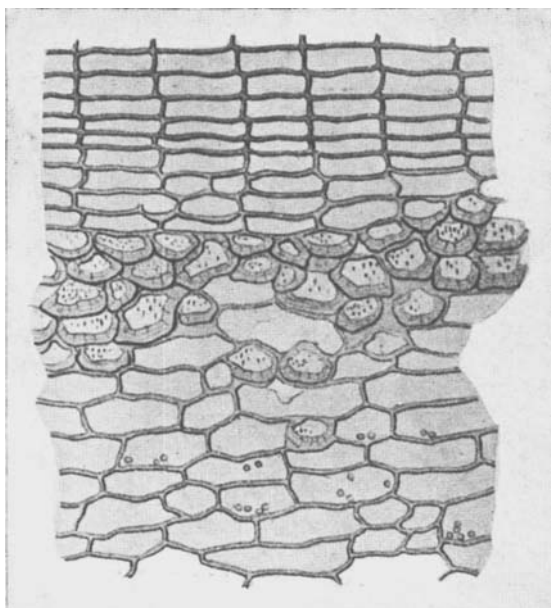


Fig. 1. Cortex Samader. Indic. Quer.

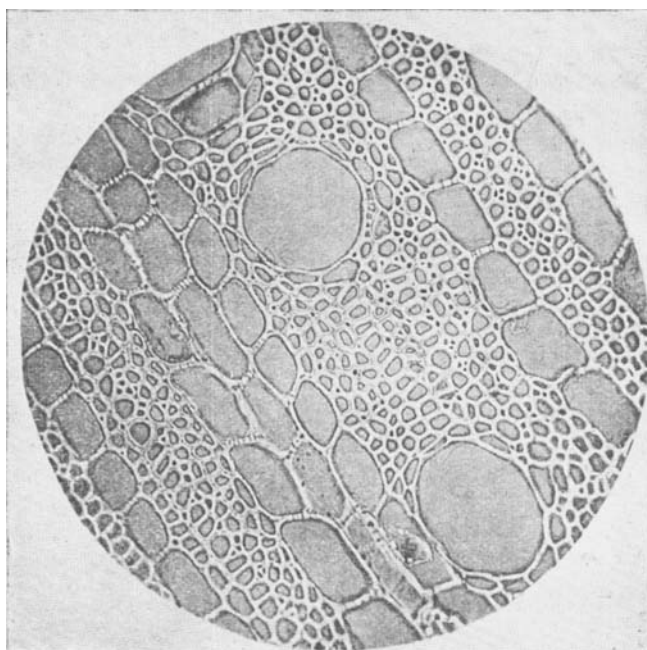


Fig. 2. Lignum Samader. Indic. Quer.

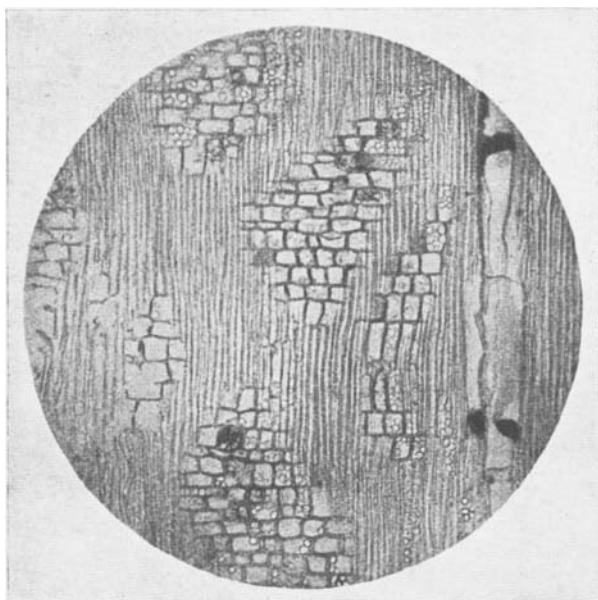


Fig. 3. Lignum Samader. Indic. Radial.

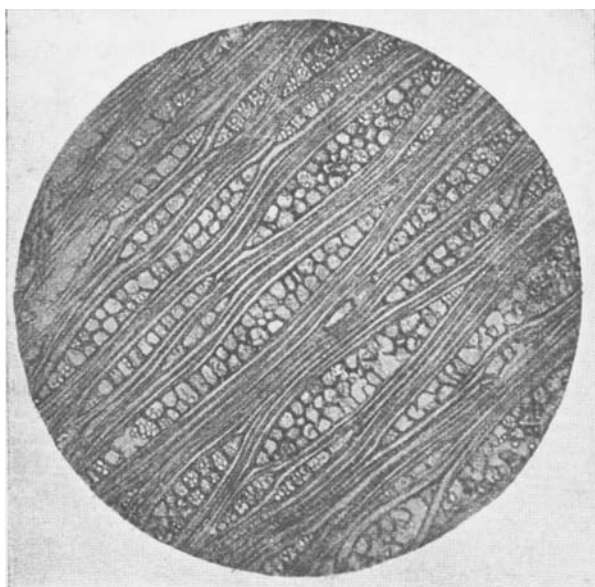


Fig. 4. Lignum Samader. Indic. Tangential.

A. Systematisch-botanischer und mikroskopischer Teil.

Die Gattung *Samadera* wird von Engler und Prantl in ihrem Werke „Die natürlichen Pflanzenfamilien“ gebracht zur Familie der Simarubaceae, Unterfamilie der Simaruboidae, Gruppe der Simarubeae und Untergruppe der Simarubinae, welche Einteilung auf der Anzahl der Fruchtblätter und Samen, der Verwachsung der Styli und der Fertilität aller oder einiger Fruchtblätter basiert.

Hierbei werden die drei Genera *Samadera*, *Eurycoma* und *Brucea* weit von einander getrennt, sodass mir die Einteilung, welche Boerlage in seiner „Flora van Nederl. Indië“ T. I, p. 168, aufstellt, basierend auf der Form des Ovariums, nach welcher die drei Gattungen einander sehr nahe gerückt werden, viel richtiger vorkommt, eingedenk des Satzes, dass die natürliche Verwandtschaft der Pflanzen sich auch auf ihre chemischen Bestandteile ausdehnt.

Von der Gattung *Samadera* unterscheidet man drei oder fünf Arten, je nachdem die Grenze weiter oder enger gezogen wird:

1. *Samadera indica* Gaertn.
2. „ *brevipetala* Scheff.
3. „ *lucida* Wall.
4. „ *Harmandiana* Pierre.
5. „ *Madagascariensis* A. Jussien.

Von diesen kommen 1—4 in Tropisch-Asien vor (4 in Cochinchina), und 5 auf Madagaskar. Die ersteren drei sind unter einander so wenig verschieden, dass man eher geneigt ist, sie als Varietäten zu betrachten. Der Name *Samadera* ist hergeleitet aus der Singhalesischen Sprache, und trifft man als seine Synonyme die folgenden an: *Samandura Indica* L. (Durand in Index gener. Phanerogamar); *Niotia Lamarckiana* Bl.; *Niotia pentapetala* Poir (Encyclop. IV, p. 490, DC. Prodrum. I, p. 592); *Vittmannia elliptica* Vahl, Symb. III, p. 5, tab. 62; *Biporeia Thouars*, *Minungala pendula* Blanco, Flora Filip p. 306.

Als volkstümliche Namen in ihrem Heimatlande: auf Java *Gatep pait*; auf Amboina *Boea ati ati*, *Ratjoen lalaki*, *Lani*; auf Ternate *Onne*; auf Bangka *Rapoes* (für den Baum) und *Klipis* (für die Frucht); auf Ceylon *Samapara*; in Britisch Indien *Niepa* und *Samadera*.

Miquel giebt in seiner „Flora van Nederl. Indië“ Teil I II, p. 676, folgende Charakteristik der Gattung:

„*Samadera* Gaertn. Flores hermaphroditi. Calycis brevis 4 partiti laciniae extus basi 1—2 glandulosae. Petala 4, raro 3—5, calyce multo longiora, aestivatione crassiuscula, sub anthesi subpatentia. Stamina 8, inclusa, squamulis brevibus pilosis. Carpella 4 (vel 5), stipite breri angustiore inaequalia. Styli basi discreti, mox in unicum coaliti, stigmatibus acutis. Drupae siccac magis minusve compressae saepe solitariae. Arborea Asiae tropicae et Mascarienae, foliis alternis simplicibus rigidis, subtus ad costam biglandulosis, pedunculis axillaribus vel terminalibus, strictis, longis, apice dilatatis et flores paucos flabellato-umbellatos majusculos gerentibus, petalis extus albidis, intus sanguineis.“

Von dem anatomischen Bau der verschiedenen Teile der *Samadera* wurde bis jetzt nur einiges über die Struktur der Rinde, welche eine kurze Zeit im Handel als *Cortex Niepa* auftauchte, von Berg mitgeteilt, und zwar in der Zeitschrift des Oesterreichischen Apothekervereins III, pag. 207 (Referat von dieser Veröffentlichung in Cannstatt's Jahresbericht 1865, pag. 69). Ich kann mich der dort gegebenen Beschreibung anschliessen, nur fand ich, dass die mir zu Gebote stehende Rinde ziemlich langfaserig im Bruch ist, und dass die gelben Flecken auf der s. g. n. Mittelrinde sich eher heller als dunkler von dem Untergrunde abheben.

Die durch die Korkentwicklung verursachten Eindrücke in der „Mittelrinde“ verlaufen in allen Richtungen, sowohl quer wie längs, und bilden dadurch an verschiedenen Stellen netzartige Zeichnungen.

Auf dem Querdurchschnitt sieht man unter dem Mikroskope folgendes (siehe Fig. 1): An der Peripherie liegt eine Korkzellenschicht, deren Anzahl in radialer Richtung abwechselt zwischen 17—81. Hieran schliesst sich nach dem Zentrum zu ein Ring gelb gefärbter Steinzellen mit weitem Lumen, alle an der Innenseite stark verdickt, jedoch nicht an der Aussenseite, deren Anzahl, auf einem Radius gelegen, abwechselt zwischen 2—5; dieser Ring trennt die Epidermis von der primären Rinde.

Letztere zeigt, besonders in etwas dicken Schnitten, eine radiale Felderung durch Bastparenchymzellreihen als Fortsetzung der Markstrahlen. In dieser Felderung verlaufen tangentielle Parenchymzellreihen und Bastfasern, letztere sind, wie Berg schon hervorhob, sehr zusammengefallen. Das Ganze bietet dem Auge ein sehr verwirrtes Bild, auch in den dünnsten Schnittpartien.

Indessen fand ich in verschiedenen Präparaten einige Stellen, welche ein von dem anliegenden Gewebe abweichendes Vorkommen hatten und vermutete ich dort Gruppen Siebröhren. Diese Gewebselemente verhielten sich auch anders Reagenzien gegenüber wie die übrigen. Mit Anilinsulfat und Phloroglucin-Salzsäure wurden sie nicht tingiert (besonders das letztere Reagenz liess den Unterschied deutlich hervortreten); sie waren also nicht verholzt. Mit Chlorzinkjod behandelt, wurden sie stark blau gefärbt, bestanden also aus reiner Cellulose. Neben den Bastfasern sind also noch Siebröhren vorhanden, welche jedoch wie es scheint schon frühzeitig obliterieren und Keratenchym bilden. Mit dem Mikroskope sind sie nicht zu erkennen, nur auf mikrochemischem Wege sind sie zu unterscheiden.

Von Messungen der Bastfasern musste Abstand genommen werden wegen der weitgehenden Zusammenschrumpfung, welche auch nach Zufügung von Kalilauge nicht aufgehoben werden konnte. In einigen

Zellen ist eine gelbbraune Masse enthalten, welche sich bei eingehender Untersuchung als eine Art Wachs herausstellte; Krystalle sind nicht vorhanden. Dieses scheint einigermaßen in Widerspruch zu stehen mit der von Moeller in seiner „Anatomie der Baumrinden“ gegebenen allgemeinen Charakteristik der *Simarubea*-rinden. Dort heisst es: „Kalkoxalat tritt zunächst in Form von Drüsen, später als Krystallsand und Rhomboëder auf“, woraus somit hervorgehen würde, dass Kalkoxalat ein konstanter Begleiter ist. Es ist mir jedoch, wie gesagt, nicht möglich gewesen, eine Spur davon zu entdecken.

Im übrigen stimmt die *Samadera*-rinde völlig zu der gegebenen allgemeinen Beschreibung. Als typisches Kennzeichen findet Moeller (l. c.) die schichtenweise Bildung der dünnwandigen Bastfasern (wie solche bei *Anacardium* vorkommen) in der sekundären Rinde, während die primären Gefässbündel die typischen spindelförmigen Fasern behalten, welche stark verdickt sind. Die äusserste Zellschicht der kollenchymfreien Rinde bildet sich schon frühzeitig um zu Phellogen, welches dann einen feinmaschigen Schwammkork liefert, der sich ohne Schichtung erneuert. Borke fehlt gänzlich.

Die Sklerose der primären Rinde fängt an in den älteren Internodien und nimmt einen grossen Umfang an, so dass schliesslich ein völlig geschlossener Sklerenchymring gebildet wird, welcher bis tief in die Rinde reicht.

b) Das Holz.

Auf dem Querschnitt stellt sich das Holz dem unbewaffneten Auge als eine einförmig hellgelbe Fläche dar, ohne einige Maserung; nur im Mittelpunkt ist die Farbe etwas dunkler. Auch unter dem Mikroskope bemerkt man rasch den sehr regelmässigen Bau, Holz- und Markstrahlen wechseln mit einander ab (Fig. 2).

Die Markstrahlen enthalten 1—4, die Holzstrahlen 3—15 Zellreihen. Letztere besitzen ziemlich wenig Gefässe, welche grösstenteils isoliert stehen; vereinzelt kommen zwei nebeneinander vor, während Gruppen von vier sehr selten sind. Auf dem Längsschnitt (Fig. 3) zeigen sie eine netzartige Zeichnung. Die Maximalweite in radialer Richtung misst 88 μ , in tangentialer 78 μ . Sie sind zum grössten Teil umgeben von Holzparenchym (paratracheal), welches auch in tangentialen Schichten (metatracheal) vorkommt.

In einigen Holzgefässen ist eine körnige braune Masse enthalten, während in einigen Markstrahlzellen Krystalle vorkommen, welche im polarisierten Lichte ein schönes Farbenspiel zeigen und wahrscheinlich aus dem Salze einer organischen Säure (jedoch nicht der Oxalsäure) bestehen.

Sowohl die Markstrahlzellen, wie das die Gefässe umgebende Holzparenchym, enthalten viele runde Stärkekörner, deren oft 10—12 in einer Zelle liegen; ihr grösster Durchmesser beträgt 16 μ .

Die Markstrahlen bilden auf tangentialen Schnitten (Fig. 4) die bekannten spindelförmigen Figuren, in welchen man als Maximum 4 Zellreihen neben und 21 über einander zählen kann. Die Spindeln haben eine Maximalweite von 78 μ und Höhe von 824 μ .

Das Libriform ist wie die Gefässe in radialen Reihen anwesend. Auf dem Querschnitte zeigen die Fasern alle möglichen polyedrischen Formen; ihr schichtenweiser Bau ist sehr schwierig oder gar nicht zu sehen; die Tüpfelkanäle sind jedoch sehr deutlich. Das Lumen der Fasern beträgt 8 μ ihre Wandstücke 4 μ , Maximalbreite der Holzstrahlen 110 μ , Minimum 32 μ .

c) Die Fruchtschale.

Diese zeigt sowohl in Quer-, wie Längs- und Tangentialschnitten dasselbe Bild, und zwar zwei Arten von Sklerenchymzellen, grössere mit dünner Wandung und kleinere, gelbgefärbte mit dicker Wandung. Ein Gefässbündel verläuft an der Stelle, wo der Same angeheftet ist, und zwar nur der Xylemteil desselben mit Netzleiter und Spiralgefässen. Die Sklerenchymzellen sind alle einfach getüpfelt und ohne jeglichen Inhalt.

d) Der Same.

Ein Querschnitt der Kotyledonen lässt unter dem Mikroskop ein Gewebe erblicken aus polygonalen Zellen bestehend, welches eine grosse Menge Oeltröpfchen enthält. Legt man einen Querschnitt in Petroläther, bis alles Oel ausgewaschen ist und lässt dann konzentrierte Schwefelsäure zufließen, so färbt sich Zellwand und Inhalt sehr schön violett. Der Bitterstoff, dem diese Reaktion zukommt, scheint somit in der ganzen Zelle vorzukommen. An einigen Stellen nimmt man noch kleine Gruppen Holzgefässe wahr, herrührend von der Gefässbündelendung. Die Samenhaut besteht aus einer äusseren Schicht Korkzellen, welcher einige Schichten flach zusammengedrückter brauner Zellen folgen, und überall Gefässbündelverzweigungen sehen lassen, welche übrigens auch äusserlich schon mit dem blossen Auge wahrgenommen werden können.

e) Das Blatt.

Der anatomische Bau des unbehaarten Blattes lässt nichts Charakteristisches erkennen. Unter der glatten Cuticula liegt eine Schicht Epidermiszellen, welcher eine Reihe Palissadenzellen folgt, an welche das Mesenchym stösst. Idioblasten, wie sie im Mesophyll der

Blätter der Gattungen *Simaruba*, *Simaba*, *Quassia* und *Hannoa* gefunden werden, konnte ich nicht beobachten, weder in jungen noch alten Exemplaren, auch nicht in ganzen, durch Kalilauge oder Chloralhydrat aufgehellten Blättern.

B. Chemischer Teil.

3810 Gramm Samen, erhalten aus 7000 Gramm Früchten, wurden nach Einlegung in warmes Wasser von der braunen Samenhaut befreit und nach Trocknung zu einem Brei gestossen, welcher bei Pressung 1398 Gramm Oel abgab. Letzteres war sehr dünnflüssig, von hellgelber Farbe und besass bitteren Geschmack, sodass allem Anschein nach der Bitterstoff einigermaßen in Oel löslich ist; wenigstens durch wiederholtes Ausschütteln mit 50% Alkohol gelang es, das Oel geschmacklos zu erhalten. Der Pressrückstand wurde sodann mit Petroläther völlig erschöpft, und aus diesem nach dem Abdestillieren noch 1002 Gramm eines stark gelb gefärbten Oeles erhalten, sodass die Samen im ganzen 63 % Oel enthielten.

1. Das Oel.

Von dem durch Pressung erhaltenen Oel wurden nach den üblichen Methoden bestimmt die Säurezahl, Verseifungszahl und Hübl's Jodzahl, welche resp. einen Wert ergaben von 4,786, 215,36 und 117,5.

Die in diesem fetten Oele enthaltenen Säuren ergaben sich als Oelsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure, der bei der Verseifung gewonnene Alkohol war Glyzerin. Die Trennung dieser Säuren geschah mit Hilfe ihrer Bleisalze, sowie durch fraktionierte Fällung derselben mit Magnesiumacetat. Die Kennzeichnung dieser Säuren erfolgte durch das Verhalten derselben gegen Hübl'sche Jodlösung, durch den Schmelzpunkt und durch die Analyse der Silbersalze. Nach den bei diesen Bestimmungen erhaltenen Daten setzt sich das Oel aus 87,7 % Triolein, 8,4 % Tripalmitin und 3,89 % Tristearin zusammen.

2. Uebrige Bestandteile der Samen.

Von dem Presskuchen der Samen wurde nach völliger Erschöpfung mittels Petroläther eine Probe in einem Extraktionsapparat nacheinander mit Aceton, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ausgezogen, wobei jedoch nichts in diese Flüssigkeiten überging, ausgenommen den Aether, welcher eine Spur Chlorophyll zurückliess und eine geringe Menge eines wachsartigen Fettes.

Sodann wurde mit 95%igem Spiritus ausgezogen, welcher einen intensiv bitter schmeckenden Rest zurückliess. Die ganze Masse wurde nun in dieser Weise dreimal mit einem grossen Spiritusquantum ausgekocht, die vereinigten abgekühlten Flüssigkeitsmengen nach der Filtration im Vakuum abdestilliert und weiter bei 45° C. zu einem Syrup eingedickt. Bei Verdünnung mit Wasser setzte sich ein harzartiger Körper (A) ab, welcher abfiltriert wurde. Je eine Probe des gelben Filtrates wurde auf die Anwesenheit von Alkaloiden und Glukosiden untersucht. Es entstand nach dem Zusatz von Gold- und

Platinchlorid, Mayer's Reagens, Jodjodkalium, Pikrinsäure, Phosphormolybdänsäure, Phosphometawolframsäure, Kaliumkadmiumjodid und Kaliumwismutjodid ein voluminöser Niederschlag, während Blei- und Kupferacetat keine Veränderung hervorriefen. Es wurde somit die Anwesenheit eines Alkaloides vermutet.

Die Flüssigkeit reduzierte Fehling'sche Lösung, nach dem Abfiltrieren des Kupferoxyduls und Inversion mit Salzsäure reduzierte sie Fehling'sche Lösung wieder sehr stark, was die Anwesenheit eines Glykosides oder eines anderen inversionsfähigen Stoffes wahrscheinlich machte. Eine Probe zur Trockne verdunstet, tingierte sich mit reiner Schwefelsäure prachtvoll violett, die Farbe ging sehr rasch in Rotbraun über.

Das ganze Filtrat von dem Körper A wurde nun wieder eingedampft zu einem dünnen Extrakte und zu einer Probe absoluter Alkohol gegeben, wodurch ein flockiger, später sich zusammenballender Niederschlag entstand, welcher nach dem Auswaschen mit absolutem Alkohol nicht mehr bitter war. Das ganze Filtrat wurde nun in dieser Weise behandelt zur Entfernung dieser Materie, der entstandene Niederschlag (B) abfiltriert und das Filtrat zur völligen Entwässerung auf Stücke Aetzkalk in eine Flasche gegeben, wodurch sich nach Verlauf von einigen Tagen noch mehr von der flockigen Materie abschied. Nachdem sich bei Erneuerung des Aetzkalkes nichts mehr absetzte, wurde die Flüssigkeit abgezogen, filtriert und Kohlensäure durchgeleitet, wodurch eine erhebliche Menge kohlensaurer Kalk ausfiel. Die Flüssigkeit wurde nochmals filtriert und weiter so schnell wie möglich bei 60° C. eingedampft. Es schieden sich hierbei weisse Kryställchen (C) ab, welche nach Filtration und Abwaschung mit absolutem Alkohol fast nicht mehr bitter schmeckten, sondern süßlich, in absolutem Alkohol unlöslich waren, an der Luft allmählich zerflössen und mit konzentrierter Schwefelsäure eine violette Lösung gaben. Das Filtrat von C lieferte bei weiterem Eindunsten keine Krystalle mehr, auch nicht, nachdem es vier Monate im Exsiccator gestanden hatte, es war und blieb eine zähe dickflüssige Masse, mit intensiv bitterem Geschmack. Weil sie noch stets die Alkaloidreaktionen gab, wurde sie nochmals mit Wasser verdünnt und solange Tanninlösung zugesetzt, als noch ein Niederschlag entstand, dieser abfiltriert, der geringe Ueberschuss des Tannins mittels Eiweisslösung entfernt, und dieses durch Koagulation entfernt. Das nun erhaltene Filtrat lieferte bei Einengung noch immer keine Krystalle, reduzierte sowohl direkt, wie nach dem Invertieren Fehling's Lösung und wurde, weil die eine oder andere Zuckerart vermutet wurde, mit Hefe behandelt; die erwartete Gärung blieb jedoch aus. Die Flüssigkeit wurde nun soweit wie möglich eingedampft, mit absolutem Alkohol angerührt, und darauf so viel Aether zugegossen, bis die Flüssigkeit anfang zu opalisieren und sich an der Wand des Kolbens eine Menge kubischer, weisser Krystalle ablagerten. Diese wurden gesammelt, getrocknet und weiter analysiert, wobei sich herausstellte, dass sie aus Chlorkalium bestanden. Es wurde nun noch ein weiteres Quantum Aether aufgeschichtet und während 3 Tagen der Kolben beiseite gestellt. Die Flüssigkeiten waren völlig diffundiert; auf den Boden des Kolbens hatte sich ein zäher, klebriger, brauner Sirup abgesetzt, worin jedoch keine Krystalle zu bemerken waren. Die klare ätherische Flüssigkeit wurde nun abgegossen

und abdestilliert, wobei ein hellgelber Rest zurückblieb, in welchem sich nach 14 Tagen im Exsiccator Kryställchen (D) abgesetzt hatten von hellgelber Farbe, die sehr bitter schmeckten und sich mit konzentrierter Schwefelsäure violett färbten. Die Ausbeute war jedoch derartig unbefriedigend (ca. 18 mg aus der Hälfte des Extrakts), dass ein anderer Weg eingeschlagen wurde.

Die durch Aether niedergeschlagene, sirupartige Masse, welche noch in einer Verdünnung 1:50000 deutlich bitter schmeckte, musste also die Hauptmasse des Bitterstoffs noch enthalten und wurde deshalb versucht, diesen an Tierkohle zu binden. Sowohl der Sirup, wie der Rest aus dem Aether wurden in Wasser gelöst und dreimal mit frisch ausgeglühter Tierkohle während 8 Tagen digeriert; aller Bitterstoff war jedoch in dieser Weise auch nicht festzulegen, das Filtrat schmeckte noch schwach bitter. Die Kohle wurde abfiltriert, ausgewaschen, bei 40° C. getrocknet, gepulvert und siebenmal hintereinander mit Aceton und Alkohol von 97% ausgekocht, da eine vorläufige Probe ergeben hatte, dass diese beiden Flüssigkeiten die einzigen waren, welche den Bitterstoff in Lösung bringen konnten.

Von den Filtraten wurde die Flüssigkeit abdestilliert und das dunkelgelbe Residuum in den Exsiccator gestellt; nach Verlauf einiger Tage hatte sich eine Menge Kryställchen abgeschieden, welche nach dem Waschen mit Alkohol und Trocknen 115 mg wogen. Sie waren fast in keiner einzigen Flüssigkeit löslich, nur kochender Alkohol und Aceton nahmen sie in beschränkter Menge auf, sodass sie daraus umkrystallisiert werden konnten. Sie gaben die violette Schwefelsäurereaktion, schmeckten stark bitter, zeigten dieselbe Krystallform wie die Krystalle D, sodass sie wohl mit diesen identisch waren.

Aus der Mutterlauge konnten keine weiteren Krystalle mehr gewonnen werden, sie wurde deshalb mit dem eingedampften Filtrat von der Kohle, welches süßlich schmeckte, vereinigt, und diese Flüssigkeit mit basischem Bleiacetat versetzt, wodurch eine schwere Fällung entstand, welche, nach Filtration und Auswaschen, mit Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Die vom Schwefelblei abfiltrierte Flüssigkeit gab nach starker Einengung und Zusatz von Alkohol im Ueberschuss nach zwei Tagen einen Niederschlag aus rhombischen Prismen (E) bestehend, ca. 100 mg schwer, welcher mit Alkohol gewaschen und wieder in Wasser gelöst wurde. Die Lösung schmeckte süßlich, war optisch inaktiv und reduzierte Fehling'sche Lösung nicht, sodass vermutet wurde, dass Inosit vorlag. Thatsächlich gab der Stoff die Scherer'sche Reaktion nach Eindampfung mit Salpetersäure und Zufügung von ammoniakalischer Chlorkalciumlösung, sowie die Reaktion von Gallois mit Quecksilberoxydnitrat. Leider konnte aus Mangel an Material eine Elementaranalyse nicht ausgeführt werden. In Anbetracht der Art, auf welche die Krystalle erhalten waren, sowie ihrer Eigenschaften ist es fast erwiesen, dass die Krystalle Inosit waren.

Das Filtrat vom Niederschlage mit basischem Bleiacetat wurde zur Entfernung des Bleis mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, und die überschüssige Schwefelsäure mit frisch gefälltem kohlensauren Baryt weggenommen. Nach Filtration wurde eingengt und der Rückstand mit Aether-Alkohol aus-gezogen; dieser gab nach dem Abdestillieren wieder einen Rest, in welchem

sich Krystalle ausschieden vom demselben Typus, wie die früher erhaltenen Krystalle D., jedoch auch jetzt nur in geringer Ausbeute: 88 mg.

Der beim Ausziehen mit Aether-Alkohol zurückgebliebene sirupartige Rückstand schmeckte noch stets bitter, reduzierte noch immer vor und nach der Inversion Fehling'sche Lösung, enthielt also noch immer eine reduzierende Substanz. Ich habe es aufgeben müssen, die letzten Anteile des Bitterstoffs (vielleicht noch eine beträchtliche Menge) zu isolieren, weil alle Versuche scheiterten. Denn auch an ein Ausschütteln des Bitterstoffs konnte nicht gedacht werden, weil er in allen in Frage kommenden Flüssigkeiten unlöslich war, wie das Experiment übrigens auch erwies.

Der harzige Körper A.

Der Körper wurde gereinigt durch wiederholtes Lösen in Spiritus von 99% und Wiederausfällen mittels Wasser, bis dieses geschmacklos war. Er bildet dann in trockenem Zustande eine zähe, klebrige Masse, ohne krystallinische Elemente, löslich in Aceton, Chloroform, Aether, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Natronlauge, in letzterer zu einer rotbraunen Flüssigkeit, welche beim Erkalten fest wurde durch gebildete Seife, und woraus er durch Säure wieder abgeschieden wurde. Diese Substanz verbrennt vollständig auf dem Platinblech und giebt in Alkohol gelöst eine Fällung mit alkoholischer Bleiacetat- und Sublimatlösung. Letztere wird verursacht durch einen harzigen Anteil, welcher in 80% Spiritus löslich ist, und von dem Begleiter, einem wachsartigen Körper, welcher Ursache obengenannter Verseifung ist, auf diese Weise getrennt werden kann.

Weil beide Stoffe völlig geschmacklos waren, obendrein die Menge des wachsartigen Körpers zu einer vollständigen Analyse nicht hinreichte, habe ich von einer näheren Untersuchung Abstand genommen.

Der Körper B.

Dieser Stoff, welcher, wie oben bemerkt wurde, die Veranlassung gab zu den Alkaloidreaktionen, wurde mit Wasser aufgenommen, in dem er vollständig löslich war, und zwar in hohem Mafse. Die Lösung zeigte jedoch nur in grosser Konzentration eine sehr schwache alkalische Reaktion gegenüber neutralem Lackmuspapier. Versuche ihn in ein Salz überzuführen misslangen, auch die mit Alkaloidreagenzien erhaltenen Niederschläge waren und blieben alle amorph. Er enthielt viel Stickstoff, wie die Lassaigne'sche Probe erwies, und entwickelte beim Verbrennen auf dem Platinblech den Geruch nach verbrennendem Horne.

Allmählich kam ich zu der Ueberzeugung, dass ein Eiweisskörper vorlag, und zwar eine der von Ritthausen dargestellten Spezimina, welche in starkem Alkohol löslich sind. Der Stickstoffgehalt nach Kjeldahl bestimmt, betrug 18,03%. Mit Kupfersulfat und Kalilauge

wurde eine rotviolette Lösung erhalten, mit Millon's Reagenz wurde er rot, mit Schwefelsäure und Zucker violett, kurzum er gab alle Reaktionen, welche der Gruppe der eiweissartigen Körper zukommen. Aus seiner Eigenschaft in Spiritus von ca. 92% löslich, in absolutem Alkohol und Aether unlöslich zu sein, würde folgen, dass er entweder Pflanzenleim, Gliadin oder Mucidin sein muss. Ich habe eine nähere Untersuchung unterlassen, weil bei den einander widersprechenden Angaben der Autoren eine Bestimmung dieses Körpers unmöglich ist, ohne eine ausführliche Untersuchung dieser Körperklasse.

Die Krystalle C.

Diese Krystalle gaben die violette Schwefelsäure-Reaktion, wobei jedoch die Konzentration der Säure eine Rolle zu spielen schien. Wurde Schwefelsäure zu 97% genommen, dann trat nur eine braunrote Farbe auf, und setzten sich sehr bald Kohlepartikel ab, während eine Säure von ca. 90%, die violette Reaktion sehr schön zeigte, sie ging dann durch Kirschrot bald in Braun über. Diese Reaktion und die Eigenschaft der Krystalle, Fehling'sche Lösung nach Inversion zu reduzieren, liess mich in dem Körper ein Glukosid vermuten. Es wurden deshalb 100 mg mittels Oxalsäure auf dem Wasserbade gespalten, die Säure mit Kalk entfernt und nach dem Eindampfen zur Trockne mit 98% Spiritus ausgekocht. Nach der Verdunstung des Spiritus verblieb ein blassgelber Sirup, welcher nicht bitter schmeckte, sondern süss, mit Schwefelsäure die violette Reaktion nicht gab, sondern direkt verkohlte. Die Vermutung, dass der Bitterstoff aus einem Glukosid abgespalten wurde, bestätigte sich also nicht. Der Sirup drehte die Ebene des polarisierten Lichtes nach links, reduzierte Fehling'sche Lösung und vergor vollkommen.

Es wurde nun das Molekular-Drehungsvermögen der Krystalle bestimmt und zu $+63,5^{\circ}$ gefunden, gleichfalls des aus denselben durch Inversion hergestellten Sirups, und dieses zu $-21,37^{\circ}$ gefunden, beide für die Natriumlinie; sowohl aus den Krystallen, wie aus dem durch Invertieren erhaltenen Sirup wurde mit Phenylhydrazin ein Osazon erhalten, vollständig identisch mit Phenylglukosazon.

Bei der Elementaranalyse lieferten 201 mg der Krystalle 311,4 CO_2 und 122,2 H_2O .

Gefunden:

C 42,38 %
H 6,75 %

Berechnet für: $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$

C 42,1 %
H 6,44 %

Die Krystalle gaben weiter alle Reaktionen des Rohrzuckers, umgekehrte Alkaloidreaktionen mit Morphin, Veratrin etc., sodass sie bestimmt aus Rohrzucker bestanden, dem noch eine Spur des Bitterstoffs beigemengt war.

Hieraus erklären sich denn auch wohl die kleinen Differenzen bei der Elementaranalyse und der Bestimmung des Drehungsvermögens zwischen den gefundenen und berechneten Daten. Ueber die Untersuchung der Krystalle D. wird weiter unten berichtet werden, weil ein damit identischer Körper aus der Rinde isoliert wurde.

Bestandteile der Rinde.

Es wurden von der Rinde 500 g zerschnitten, dreimal mit 80 % igem Spiritus einige Stunden warm ausgezogen, ausgepresst, die erhaltenen Kolaturen filtriert, der Spiritus abdestilliert und der verbleibende Rest mit Wasser verdünnt, wobei sich ein grünfarbiges Harz (F) absetzte. Dieses wurde mit Chloroform ausgezogen, wobei nach Verdunstung des Chloroforms ein stark grün fluoreszierender amorpher Körper (G) erhalten wurde.

Aus der vom Harz F abfiltrierten Flüssigkeit schied sich beim Eindampfen noch mehr Harz aus; sie gab keine Alkaloidreaktion und hinterliess bis zur Trockne eingedampft einen Rest, der sich mit Schwefelsäure rotbraun, dagegen nicht violett färbte.

Beim Eindunsten der Flüssigkeit, nachdem das ausgefallene Harz völlig durch Filtration beseitigt war, schieden sich Kryställchen ab (H), welche in 90 % igem Alkohol unlöslich, in Wasser schwer löslich waren, auf dem Platinblech teilweise verbrannten und eine Asche zurückliessen, welche Eisen, Calcium, Magnesium, Kalium, Schwefelsäure und Salzsäure enthielt. Ein anderer Teil der Krystalle wurde auf organische Säuren untersucht und mit Sicherheit Oxalsäure gefunden. Die Reaktionen auf Weinsäure und Citronensäure fielen völlig negativ aus, die auf Äpfelsäure war zweifelhaft.

Die Flüssigkeit, aus welcher sich die Krystalle H abgesetzt hatten, liess auf Zusatz von absolutem Alkohol einen braunen amorphen Körper fallen, welcher völlig geschmacklos war und deshalb nicht weiter untersucht wurde. Die abfiltrierte Flüssigkeit wurde nun mit Chloroform gemischt, in welchem sich jedoch sehr wenig löste. Die dickflüssige Masse liess unter dem Mikroskop wieder Krystalle bemerken, welche sich bei näherer Untersuchung als anorganischer Natur zeigten.

Nach Verdunstung des Chloroforms wurde der Rest in Wasser aufgenommen und eine Flüssigkeit erhalten, welche mit Eiweisslösung, Cinchoninsulfat, Blei- und Kupferacetat, sowie mit Eisenchlorid Niederschläge gab, wodurch die Anwesenheit eines Gerbstoffes erwiesen war. Es wurden nun nochmals 500 g Rinde nach oben beschriebener Art behandelt und die, nach Verdunsten des Alkohols und Abfiltrieren des Harzes F, erhaltene wässrige Flüssigkeit mit neutralem Bleiacetat ausgefällt, der erhaltene Niederschlag ausgewaschen und nach Suspendieren in Wasser mit Schwefelsäure zersetzt, diese mit frisch gefälltem Baryumkarbonat fortgenommen und das Ganze filtriert. Das Filtrat liess bei dem Eindampfen zur Trockne ein nicht hygroskopisches, braunes, bitterschmeckendes Pulver (I) zurück.

Das Filtrat von dem Bleiacetat-Niederschlag wurde nun mit Bleiessig ausgefällt, die erhaltene Fällung genau wie die vorige behandelt und dabei schliesslich ein orangegelbes, bitter schmeckendes, schwach hygroskopisches

Pulver (K) erhalten. Aus dem Filtrat vom Bleiessig-Niederschlag wurde das überschüssige Blei durch verdünnte Schwefelsäure, und diese sowie die entstandene Essigsäure durch Baryumkarbonat fortgenommen, und nach Filtration die Flüssigkeit zur Bindung des Bitterstoffs mit frisch geglühter Tierkohle versetzt, weil ein Versuch, durch Verdunstung Krystalle zu erhalten, gänzlich misslungen war, wahrscheinlich durch das entstandene Baryumacetat. Nach acht Tagen war die Flüssigkeit völlig entbittert, die Kohle wurde daher abfiltriert, ausgewaschen und nach dem Trocknen und Pulverisieren mit 96% Spiritus ausgekocht, wobei jedoch nach fünfmaliger Wiederholung noch nicht aller Bitterstoff in den Spiritus übergegangen war. Dieser liess nach dem Abdestillieren einen Rest zurück, in welchem sich nach einigen Tagen im Exsiccator Kryställchen (L) abschieden, welche fast farblos waren, mit Schwefelsäure die violette Reaktion gaben und äusserst bitter schmeckten. Aus der Mutterlauge und Waschflüssigkeit wurden bei Eindunstung noch mehr Krystalle (M) erhalten, jedoch von anderer Krystallform, stark gelb gefärbt und mit Schwefelsäure die violette Reaktion nicht zeigend; sie schmeckten übrigens auch stark bitter. Die Ausbeute war leider verschwindend klein; von den Krystallen L wurden 37 mg, von M 16 mg erhalten.

Immerhin war nun ein Weg gefunden, der zu dem gewünschten Ziele führte, und es wurden 6 kg Rinde in oben beschriebener Weise zu einem dicken wässerigen Extrakt verarbeitet, weil mir in dem Augenblick die Zeit fehlte, die Untersuchung zu Ende zu führen.

Aus verschiedenen Gründen blieb das Ganze in einem Extraktglase einige Jahre stehen, und es zeigte sich, als die Arbeit wieder aufgenommen wurde, dass das Extrakt in Wasser nicht mehr klar löslich war, sondern beim Stehen der Lösung eine Menge Krystalle ausfallen liess, welche nach dem Abfiltrieren und Abwaschen fast farblos waren, auf dem Platinblech erhitzt vollständig verbrannten, sehr bitter schmeckten und mit Schwefelsäure die violette Reaktion sehr schön zeigten, sodass hier ohne viel Mühe der fragliche Bitterstoff erhalten war, welcher sich im Laufe der Jahre infolge seiner Schwerlöslichkeit aus dem Extrakt abgesetzt hatte.

Die Extraktlösung wurde weiter mit neutralem und basischem Bleiacetat ausgefällt, die Niederschläge, wie oben angegeben behandelt, und das letzte Filtrat mittels Kohle von Bitterstoff befreit, wobei noch 27 mg erzielt wurden, sodass im ganzen (Krystalle D der Samen und Krystalle L der Rinde, welche in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften völlig übereinstimmten) 695 mg vorlagen.

Von den Krystallen M wurden auch dieses Mal noch 25 mg erhalten, sodass die Ausbeute sich auf 41 mg belief.

Das Filtrat von der Tierkohle lieferte beim Eindampfen nichts Besonderes mehr, der Rückstand setzte sich grösstenteils aus Barytsalzen zusammen.

Untersuchung des Körpers I.

Dieser wurde mit verschiedenen Lösungsmitteln behandelt, um ihn eventuell noch weiter zu zerlegen, er löste sich jedoch nur in Alkohol und Wasser, und zwar vollständig. Eine Probe mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, gab nach Neutralisation und Zufügung

von essigsauerm Phenylhydrazin beim Erwärmen im Wasserbade eine aus gelben Nadeln bestehende Fällung welche sich bei näherer Untersuchung als Phenylglukosazon herausstellte. Da der ursprüngliche Körper Gerbstoffreaktionen zeigte, lag hier also ein Glykotannoid vor. Zur Ermittlung der anderen Komponente wurde eine Probe mit Kalihydrat geschmolzen, das Reaktionsprodukt in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aetherrückstand gab alle Phloroglucinreaktionen; der Körper scheint also zur Gruppe der Phloroglukotannoide zu gehören.

Untersuchung des Körpers K.

Auch dieser wurde zur Trennung mit verschiedenen Flüssigkeiten behandelt, wobei jedoch nur in Aceton ein Teil sich löslich erwies, in Alkohol und Wasser war er vollständig löslich. Der in Aceton lösliche Anteil bestand, wie die mikroskopische Untersuchung lehrte, aus lauter gelben, prismatischen, doppeltbrechenden Nadeln, welche mit Salpetersäure rot, mit Eisenchlorid blau wurden, und mit Pyridin eine in gelben Nadelchen krystallisierende Verbindung lieferten, sodass hier höchstwahrscheinlich Ellagsäure vorlag; die Menge war jedoch zu klein zur Ausführung einer Elementaranalyse.

Der in Aceton unlösliche Anteil des Körpers K gab in Wasser gelöst Fällungen mit Cinchoninsulfat, Leim und Eisenchlorid. Bei längerem Kochen mit Fehling'scher Lösung trat Reduktion ein. Zur Ermittlung der Spaltungsprodukte wurden 10 g mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, wobei die Flüssigkeit sich trübte und einen harzigen Körper ausfallen liess, welcher sich in Natronlauge mit dunkelroter Farbe löste und durch Säuren wieder unverändert abgeschieden wurde; konzentrierte Schwefelsäure löste ihn gleichfalls mit roter Farbe. Wahrscheinlich war er als ein Oxydationsprodukt des Gerbstoffs beim Kochen desselben entstanden; dieselbe Substanz wurde in der That auch durch längeres Kochen des ursprünglichen Körpers mit Wasser in einer Abdampfschale erhalten. Das Filtrat, bei oben genannter Inversion mit Schwefelsäure erhalten, wurde mit Aether ausgeschüttelt, welcher einen Körper aufnahm, der bei Verdunstung als orangefarbener Rest zurückblieb und unter dem Mikroskop eine Menge Krystallnadeln zeigte, welche in Wasser leicht löslich waren und alle Reaktionen der Gallussäure gaben.

Nachdem Aether aus der Flüssigkeit nichts mehr aufnahm, wurde diese neutralisiert und mit essigsauerm Phenylhydrazin erwärmt, wobei ein orangefarbener, amorpher Niederschlag entstand, welcher jedoch nicht krystallisiert zu erhalten war, sodass von einer weiteren Identifizierung des darin enthaltenen Aldehyds abgesehen wurde.

Aus dem Auftreten der Ellagsäure, und eines tanninartigen Körpers, dem Entstehen von Gallussäure bei der Hydrolyse, und dem nicht Vorhandensein von Glukose bei diesem Prozess, ist also zu schliessen, dass ursprünglich Ellagengerbsäure neben einem Gerbstoff, welcher mit Tannin die grösste Aehnlichkeit besitzt, anwesend war.

Wahrscheinlich beruht denn auch auf Anwesenheit der Ellagsäure oder Ellagengerbsäure, der Gebrauch der *Samadera*-Rinde neben der Rinde von *Morinda citrifol.*, bei der Seidenfärberei durch die Eingeborenen, es sei denn, dass sie als Beize wirkt oder zur Aenderung des Farbentons.

Die Krystalle L

(höchst wahrscheinlich identisch mit dem Körper, der von Rost van Tonningen mit dem Namen *Samaderin* belegt ist).

Die Krystalle waren nur löslich in starkem Alkohol und Aceton, und zwar in ersterem Lösungsmittel zu 0,130%. Bei 245° C. werden die Krystalle weich, schmelzen bei 255° C. (unkorr.) und zersetzen sich bei 260° C. unter Gasentwicklung; sie enthalten kein Krystallwasser.

Sie sind schwach doppeltbrechend¹⁾ und gehören zum monoklinen System, sie sind optisch negativ. Brechungsindex = 1,624, es sind domatische Plättchen oder Pinakoide. Hierneben treten auch Kombinationen auf von Prismen mit Pyramide und Pinakoid.

Sie sind rechtsdrehend, $[\alpha]_D = + 250^\circ$. Besondere Farbenreaktionen, ausser der genannten Schwefelsäurereaktion, konnte ich nicht auffinden. Salzsäure und Salpetersäure lösen sie mit gelber Farbe. Mit Fröhde's Reagenz nimmt man erst die violette Farbenreaktion wahr, nach einiger Zeit fängt die Farbe an zu verblassen, um dann vom Rande aus, nach der Mitte zu, allmählich eine olivengrüne Farbe anzunehmen.

Der Stoff ist stickstofffrei, und wird weder von neutralem noch basischem Bleiacetat gefällt, ebenso wenig von Tannin.

Bei der Verbrennung lieferten:

I.	128,4 mg an H ₂ O	75,2	und CO ₂	294,2 mg
II.	115 " " "	67,1	" " "	263,2 "
	C	H	O	
I.	62,48 %	6,5 %	31,02 %	
II.	62,41 "	6,49 "	31,10 "	
Im Mittel	62,45 "	6,5 "	31,05 "	
Gefunden:		Berechnet für C ₁₉ H ₈₄ O ₁₁ :		
C = 62,45 %		C = 62,36		
H = 6,5 "		H = 6,1		
O = 31,05 "		O = 31,54		

¹⁾ Die kristallographische Bestimmung hatte Herr R. van Lier, Assistent an der Polytechnischen Hochschule in Delft, die Liebesswürdigkeit für mich auszuführen.

Wegen der Schwerlöslichkeit des Körpers musste von einer Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult oder Beckmann Abstand genommen werden.

Von der noch restierenden Menge wurde ein Teil untersucht, auf etwa vorhandene Karbonyl-Gruppen in der üblichen Weise, mittels Phenylhydrazin, und hierbei eine Verbindung erhalten, welche nach Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol, in gelblichen Nadelchen krystallisierte, welche dem Glukosazon sehr ähnlich waren, und bei 214° C. (unkorr.) schmolzen. Mit konzentrierter Schwefelsäure wurde die Verbindung noch violett, welche Farbe jedoch sofort in dunkelbraun überging. Das Samaderin muss also eine oder mehr Karbonylgruppen enthalten.

Der letzte Rest wurde zur Bestimmung eventl. vorhandener Methoxyl- und Aethoxylgruppen mit Jodwasserstoffsäure behandelt nach Zeisel, es wurde jedoch kein Jodsilber erhalten, sodass das Samaderin frei von genannten Gruppen ist.

Die Krystalle M.

Wegen der geringen Menge war an eine Elementaranalyse nicht zu denken. Sie lösten sich in Aether, Alkohol, Chloroform und Benzol, ebenso in Natronlauge mit prachtvoll rotvioletter Farbe, sodass vermutlich ein Anthrachinonabkömmling vorlag. Einige Krystalle vorsichtig zwischen zwei Uhrgläsern erhitzt, gaben ein gelbes krystallinisches Sublimat, welches in Natronlauge sich wieder mit rotvioletter Farbe löste und im Spektrum einen grossen Teil des Rot und Gelb absorbierte, ohne jedoch charakteristische Absorptionsstreifen zu zeigen. Hierbei war alles Material verbraucht und enthalte ich mich lieber bei diesen ungenügenden Daten, Vermutungen aufzustellen über die Konstitution des Körpers.

Bestandteile der Wurzel und des Holzes.

Aus 1 Kilo Wurzel wurde mittels 70 % Weingeist ein Extrakt hergestellt von sehr schwach bitterem Geschmack, das bei der näheren Untersuchung nichts Besonderes ergab und grösstenteils aus anorganischen Salzen bestand.

Dahingegen wurde aus $2\frac{1}{4}$ Kilo Holz (leider stand nicht mehr zu meiner Verfügung) 80 g eines intensiv bitteren Extraktes erhalten, durch Perkolation mit 70 % Weingeist. Ein Teil des Extraktes wurde völlig ausgetrocknet und mit verschiedenen Lösungsmitteln behandelt, wobei es an Benzol, Chloroform, Aceton und Aether etwas abgab. Die Verdunstungsrückstände waren jedoch alle amorph und teilweise so gering, dass kaum Hoffnung gehegt werden konnte, in dieser Weise zum Ziele zu gelangen. Der Aether nahm einen sehr schön grün

fluorescierenden gelben Farbstoff auf mit schwach bitterem Geschmack, welcher jedoch nicht krystallisiert zu erhalten war.

Unter dem Mikroskop zeigt sich das Extrakt als aus kleinen Kügelchen zusammengesetzt, welche bei Zufließenlassen von absolutem Alkohol zu einer homogenen Masse in Lösung gingen, in welcher sich nach dem Verdunsten des Alkohols eine Menge rhombischer Plättchen und Rosetten von Prismen abgeschieden hatten. Versuche, diese Krystalle isoliert zu erhalten, schlugen jedoch sämtlich fehl, weil sie sich in Alkohol sofort wieder lösten. Auch die fraktionierte Fällung mit starkem Alkohol führte nicht zur Auffindung eines charakteristischen Körpers, ebenso wenig die Ausfällung mittels neutralem und basischem Bleiacetat, welche hauptsächlich Gerbstoffe und harzige Körper niederschlugen. Das Filtrat von den Bleifällungen war durch direktes Eindampfen nicht zur Krystallisation zu bringen, weshalb es in Wasser aufgenommen und mit Tierkohle behandelt wurde, welche nach dem Abwaschen und Auskochen mit 90 % Alkohol beim Eindampfen eine sirupartige Flüssigkeit lieferte, in welcher sich nach einiger Zeit Krystalle abschieden, welche durch ihre grosse Löslichkeit in Alkohol schwer von der anhängenden Mutterlauge zu reinigen waren. Schliesslich wurden 11 mg der Krystalle von gelber Farbe erhalten, welche sich unter dem Mikroskope als rhombische Prismen darboten.

Weil die Ausbeute so dürftig ausfiel, wurde eine andere Methode versucht, und die zweite Hälfte des Extrakts mit Wasser ausgekocht, bis dieses nichts Bitteres mehr aufnahm, bei welcher Prozedur ca. 50 % des Extrakts ungelöst zurückblieb.

Eine Probe des Filtrats wurde mit Tannin versetzt, wodurch eine Fällung entstand, welche nach dem Auswaschen und Eintrocknen mit Bleihydroxyd beim Auskochen mit Alkohol und Verjagen des letzteren einen Rückstand hinterliess, welcher unter dem Mikroskop Krystalle zeigte von demselben Habitus wie oben aus der Kohle erhalten waren. Das ganze Filtrat wurde nun in dieser Weise behandelt und dabei 21 mg der erwähnten Krystalle erzielt. Sie waren in der Siedehitze löslich in Wasser, sehr leicht in Chloroform und Alkohol, schwerer in Aether, durch diesen wurden sie aus der alkoholischen Lösung ausgefällt. Sie waren in Natronlauge löslich, schmolzen bei 209° C. (unkorr.) und wurden von Schwefelsäure mit schwachgelber Farbe aufgenommen; der Geschmack war sehr bitter, auf Insekten übten sie eine tödliche Wirkung aus, Frösche wurden gelähmt, ohne dass der Tod erfolgte. Sowohl aus der gefundenen, wie aus der Art, in welcher sie erhalten wurden, lässt sich der wahrscheinliche Schluss folgern, dass der Körper mindestens dem Quassin sehr nahe steht, wenn er damit nicht identisch ist.

Physiologische Wirkung des Samaderins (Krystalle L).

Es wurden 2 mg in sehr verdünntem warmem Alkohol gelöst und einem Frosch (*Rana temporaria*), 28 g schwer, unter die Haut in den Rücken eingespritzt. Schon nach 5 Minuten traten Vergiftungs-Symptome auf; das Tier sprang nicht mehr so schnell fort bei Berührung; Bauch und Brust berührten den Tisch auf dem das Tier sass, und die Hinterbeine wurden allmählich ganz schlaff; die Atmung wurde sehr frequent; nach 10 Minuten konnte das Tier, nachdem es auf den Rücken gelegt war, sich nicht mehr umdrehen, so dass die motorische Lähmung der willkürlichen Muskeln total war. Auf Reize reagierte das Tier durch sehr oberflächliche, kurz dauernde, krampfartige Kontraktion der willkürlichen Muskeln, wobei das Maul weit aufgesperrt wurde. Der Cornea Reflex verschwand auch allmählich, ebenso die Atmung, welche schliesslich völlig stillstand. Nach 6 Stunden verschwanden die Lähmungssymptome; nach 12 Stunden wurde das Tier unruhig, die Haut wurde trocken und schied an verschiedenen Stellen eine schleimige Flüssigkeit aus; es trat Durchfall ein und nach 36 Stunden verendete das Tier. Offenbar war das Gift durch den Darmkanal ausgeschieden, wobei der Tod eintrat. Einem zweiten Exemplar, 36 g schwer, wurde die fünffache Dosis eingespritzt, wobei dieselben Symptome auftraten, jedoch in schnellerer Reihenfolge und heftiger, sodass der Tod schon nach einer Stunde eintrat. Bei der Oeffnung der Leibeshöhle zeigte sich, dass das Herz stillstand in Systole; die Lungen waren zusammengefallen und der Darmkanal injiziert.

Einem Meerschweinchen von 224 g wurden 25 mg eingespritzt, und traten bei diesem nach einer halben Stunde die Vergiftungssymptome auf wie bei dem Frosch, bestehend in Lähmung der Extremitäten. Das Tier sass zusammengekauert in einer Ecke des Kastens mit gesträubten Haaren, die Atmungsfrequenz war mehr als verdoppelt; auf Reize reagierte der Hinterkörper garnicht mehr, wohl der Vorderkörper. Der Appetit war völlig verschwunden, das Tier schrie fortwährend und bekam starken Durchfall. So blieb der Zustand während 12 Stunden, dann trat Besserung ein und nach Verlauf von 24 Stunden war das Tier wieder normal geworden.

Einem Kaninchen von 783 g wurden gleichfalls 25 mg eingespritzt; bei diesem Tier wurde nur eine schwache Lähmung beobachtet und ein Verschwinden des Appetits, welche Erscheinungen nach 12 Stunden vollständig aufgehoben waren.

Zur Erforschung, ob das Gift in Zirkulation gekommen war und unverändert wieder ausgeschieden wurde aus dem Körper, wurden die Faeces und der Harn vom Meerschweinchen und Kaninchen, beide für sich gesammelt in ausgekochtem Sand, dieser nach dem Trocknen mit absolutem Alkohol ausgekocht, der Alkohol verjagt und der Rest mit Aceton ausgezogen, dieser verdunstet und der Rest mit kaltem Wasser ausgelaugt zur Entfernung von anorganischen Salzen und der Rückstand mit absolutem Alkohol nochmals behandelt. Nach dem Verdunsten wurde ein grüngelber Rest erhalten, welcher unter dem Mikroskop dieselben monoklinen Säulen zeigt, wie der ursprüngliche Stoff und mit Schwefelsäure auch dieselbe violette Reaktion gab. Der Körper war also, wenn auch nicht vollständig, doch teilweise wieder unverändert aus dem Körper ausgeschieden.

Kurz zusammengefasst hat die Untersuchung der *Samadera Indica* also ergeben:

a) In den Samen:

1. Ein fettes Oel.
2. Ein in Alkohol und Wasser löslicher Eiweisskörper.
3. Rohrzucker.
4. Eine Fehling'sche Lösung direkt reduzierende Zuckerart.
5. Inosit.
6. Ein krystallisierter Bitterstoff mit der wahrscheinlichen Formel $C_{29}H_{34}O_{11}$, welcher die charakteristische violette Schwefelsäure-Reaktion giebt und auf Kaltblüter mehr, auf Warmblüter weniger toxisch wirkt.

b) In der Rinde:

1. Derselbe Bitterstoff, wie in den Samen.
2. Eine in gelben Blättchen krystallisierende bitterschmeckende Masse, wahrscheinlich ein Anthrachinon-Derivat.
3. Ein Gerbstoff zu der Gruppe der Phloroglukotannoide gehörend.
4. Ellagengerbsäure.
5. Ein dem Tannin sehr ähnlicher Gerbstoff.
6. Eine grosse Menge anorganischer Salze.

c) Im Holz:

1. Ein in gelben, rhombischen Prismen krystallisierender bitterschmeckender Körper.
2. Ein Bitterstoff, welcher dem Quassin sehr nahe verwandt ist.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. H. P. Wijsman in Leiden meinen verbindlichsten Dank abzustatten, für die Ratschläge und die Unterstützung, welche er mir während der ganzen Arbeit so reichlich hat zuteil werden lassen, sowie Herrn Dr. van Sillevoldt, Assistent am pharm. Universitäts-Laboratorium, für die photographischen Aufnahmen der mikroskopischen Präparate.

Zutphen, 15. November 1900.