Pharmakognostisch-chemische Untersuchungen über die Periploca graeca.

Von Eduard Lehmann.

Professor der Pharmazie an der Universität Tomsk. West-Sibirien.

(Eingegangen 11. 2. 1897.)

Wie bekannt, waren und sind auch jetzt noch einige, zur Familie der Asclepiaden gehörende Pflanzen in der Medizin und als Volksmittel im Gebrauch, so z. B. *Gonolobus Condurango, Cynanchum Vincetoxicum, Asclepias incarnata, Rad. Hemidesmi* etc.

Die genannten Pflanzen können, ihrer Wirkung auf den tierischen Organismus nach zu urteilen, nicht zu der Gruppe der Herzmittel gezählt werden, obwohl die Asclepiadeen der, an Herzgiften so reichen Familie der Apocyneen, botanisch sehr nahe verwandt sind. Nun erweist es sich aber doch, dass eine Asclepiade existiert, und zwar obengenannte *Periploca graeca,* die einen organischen Stoff zu produzieren im stande ist, welcher sehr intensiv auf die Herzthätigkeit und den Blutdruck wirkt und in dieser Hinsicht dem *Strophantus* und dem *Apocynum cannabinum* ebenbürtig ist.

Über die *Periploca graeca,* welche ich im südwestlichen Kaukasus (Schwarzmeergebiet) in Menge und üppiger Fülle wild wachsend fand, erwähnen bereits ältere Naturforscher, dass sie einen sehr bitteren, giftigen Milchsaft führt und ein schwach-bittermandelähnliches Aroma verbreitet, welches ebenfalls giftig wirken soll. Neuere und genauere Berichte über Wirkung und die Bestandteile dieser Pflanze konnte ich in der mir in Tomsk zugänglichen medizinischen Litteratur nicht auffinden.

Da nun die Asclepiadeen im allgemeinen bis jetzt noch sehr ungenügend, sowohl in pharmakochemischer, als auch pharmakologischer Hinsicht untersucht worden, die *Periploca graeca* aber noch gar nicht, so hoffe ich, dass die Untersuchung dieser Pflanze nicht nur theoretisches, sondern auch praktisches Interesse bieten wird, umsomehr, als die, von Professor P. Burschinsky in Tomsk mit dem Rindenfluidextrakt und dem rein dargestellten Bitterstoffe der Pflanze ausgeführten Ver-

suche an Tieren, es unzweifelhaft beweisen, dass wir es hier mit einem Herzmittel zu thun haben, welches auch in der praktischen Medizin Verwendung finden könnte.

Die von mir untersuchte *Periploca graeca* n. *Tournefort*[1]) stellt eine von den zwölf in der Botanik bekannten, in Südeuropa, Mittel-Südasien und dem tropischen Afrika verbreiteten Arten der Gattung Periploca vor, welche zu der natürlichen Familie der Asclepiadeen gehört[2]). Die geographische Verbreitung der *Periploca graeca* ist eine verhältnismässig begrenzte, sie kommt im wilden sowohl als kultivierten Zustande nur in Südeuropa und dem Oriente vor, in Ländern, die vom Mittel- und schwarzen Meere bespült werden: Südfrankreich, Griechenland, Kaukasus, Kleinasien. Sie unterscheidet sich von den übrigen Periplocaarten nicht allein durch morphologische Besonderheiten, sondern höchstwahrscheinlich auch durch Eigentümlichkeiten im anatomischen und histologischen Baue ihrer Organe. Bevor ich deshalb zu der Darlegung der Resultate meiner Untersuchung der Periplocarinde schreite, wird eine kurze botanisch-pharmakognostische Beschreibung der Stammpflanze nicht überflüssig erscheinen.

Ihren recht zutreffenden Namen (περιπλέκω — ich winde mich herum) hat diese strauchartige Liane unzweifelhaft von der originellen Art erhalten, womit sie sich an fremde Gegenstände, die ihr als Stütze dienen sollen, anzuheften pflegt. Da sie weder Ranken noch auch Stacheln besitzt und ihre glatten Stämme verhältnismässig sehr weich und biegsam sind, so heftet sie sich z. B. an Zweige anderer Pflanzen, indem sie dieselben, stellenweise, in mehrfacher enger Spirale „pfropfenzieherartig“ von rechts nach links umwindet, und auf diese Weise sich bis an die Spitze recht hoher Bäume hinaufrankt. Ihr langes, zylindrisches Rhizom unterscheidet sich wenig von den oberirdischen Stämmen und kriecht meist am Erdboden hin oder dringt nur oberflächlich in denselben ein, sich durch wenige, dabei kurze und schwach verästelnde Wurzeln darin befestigend. Ebensolche — Luftwurzeln — erscheinen häufig an den Erdboden berührenden Stellen der Stämme, welche öfters zu mehreren aus dem in solchen Fällen mehrköpfigen Wurzelstocke entspringen. Bei mehrjährigen Exemplaren erreichen die oberirdischen Stämme eine Länge bis über 8 Meter und am Grunde eine Dicke von 2,5 Centimeter. Die nur an dem oberen Ende sich verzweigenden Stämme und Äste sind mit grossen, zum Winter abfallenden, gegenständigen und kurzgeteilten Blättern bedeckt, deren Blattfläche völlig glatt, ganzrandig und von länglich-ovaler Form, am Grunde oft herzförmig ausgeschnitten, am oberen Ende zugespitzt ist. Die Farbe der Blätter ist oben dunkelgrün glänzend, unten hellgrün. Die Innervation ist winkelständig und dadurch bemerkenswert, dass die Nerven der höheren Ordnung an den Blatträndern eine feine wellenförmige Linie bilden. Die am Grunde verdickten Blattstiele

---

[1]) Eine naturgetreue, kolorierte Abbildung der Periploca graeca findet man im Atlas von Duhamel. Traité des arbres et arbustes, que l'on cultive en pleine terre. Tome sixième. Paris 1825.

[2]) G. Bentham et J. Hoocker. Genera plantarum. Londini 1874.

biegen mit ihrem oberen Teile bogenförmig von den Ästen ab, wodurch die Blätter eine horizontale Lage erhalten, welche letztere, meiner Meinung nach, der Pflanze behülflich ist, sich auf fremde Gegenstände zu stützen und zu halten.

Die Inflorescenz (Corymbus) ist achselständig auf kurzen, sich dichotom teilenden Blütenstielen, die von kleinen, schmalen Bracteen unterstützt werden. Die Blüten sind verhältnismässig klein und unscheinbar, pentameractinomorph. Der bleibende fünfteilige grün gefärbte Kelch umgiebt fünf nur am Grunde verbundene, länglich-ovale und behaarte Korollenblättchen, die aussen grüngelb, innen braun-violett gefärbt sind. Die auf die Kronenblättchen folgenden und mit denselben abwechselnden fadenförmigen Nectarien (Staminodien) sind schr lang und purpurfarben. Sie biegen sich mit ihren Spitzen spiralförmig nach innen und bilden über den Geschlechtsorganen eine Art Kappe. Die Filamente der fünf entwickelten Staubfäden verlängern sich noch über die, seitwärts nach innen angehefteten, zweifächerigen Staubbeutel hinaus und sind mit Härchen bedeckt. In den grossen gelben Staubbeuteln sind die Pollen zu einer keulenförmigen Masse (Pollinodien) vereinigt; letztere bleiben, nachdem sie aus den, bei der Reife durch eine Längsspalte sich öffnenden Beuteln hervortreten, auf der fünflappigen, flach konischen Blütennarbe kleben. Der Fruchtknoten besteht aus zwei mit einander verwachsenen, oval-länglichen Carpellen, welche sich bei der weiteren Entwicklung derselben in eine bis 10 cm lange Doppelkapsel verwandeln. Und zwar trennt sich die Frucht der *Periploca graeca* bereits am Grunde in zwei zylindrische, der Spitze zu sich verjüngende, parallel stehende einzelne Kapseln, die mit ihren Spitzen sich wieder vereinigen und häufig auch nach der Reife der Frucht und nach dem Aufspringen der einzelnen Kapseln längs der Bauchnaht, oben verbunden bleiben. In den Kapseln befinden sich, sehr viele flache, dachziegelförmig einander bedeckende Samen, die mit langem, haarigen Schopfe (Coma) in Form eines Pinsels versehen sind.

Alle grünen Teile der Pflanze, besonders die saftige Rinde, die Blätter und unreifen Früchte sind reich an einem äusserst bitteren weissen Milchsafte, der in besonderen, sich stark verzweigenden Milchgefässen enthalten ist und verbreiten beim Zerreiben einen deutlichen, wenn auch schwachen Geruch nach ätherischem Bittermandelöl. Auch nach dem Trocknen der Rinde ist dieser Geruch sehr deutlich wahrnehmbar und verstärkt sich noch mehr beim Anfeuchten der ersteren.

Der anatomische Bau der Rinde und der Samen der Periploca gr.

Die Rinde der Stämme und stärksten Äste hat häufig eine Dicke bis zu 3 mm und lässt sich leicht von dem weichen, porösen hellgelben Holze abziehen. Letzteres ist rechts gedreht und spaltet sich leicht in einzelne Holzbündel. Die Rinde der jungen Stämme und Zweige ist mit einer dünnen braungelben Epidermis bedeckt, auf welcher kleine, quergestellte, ovale Korkwarzen (Lenticellen) zerstreut liegen. Bei

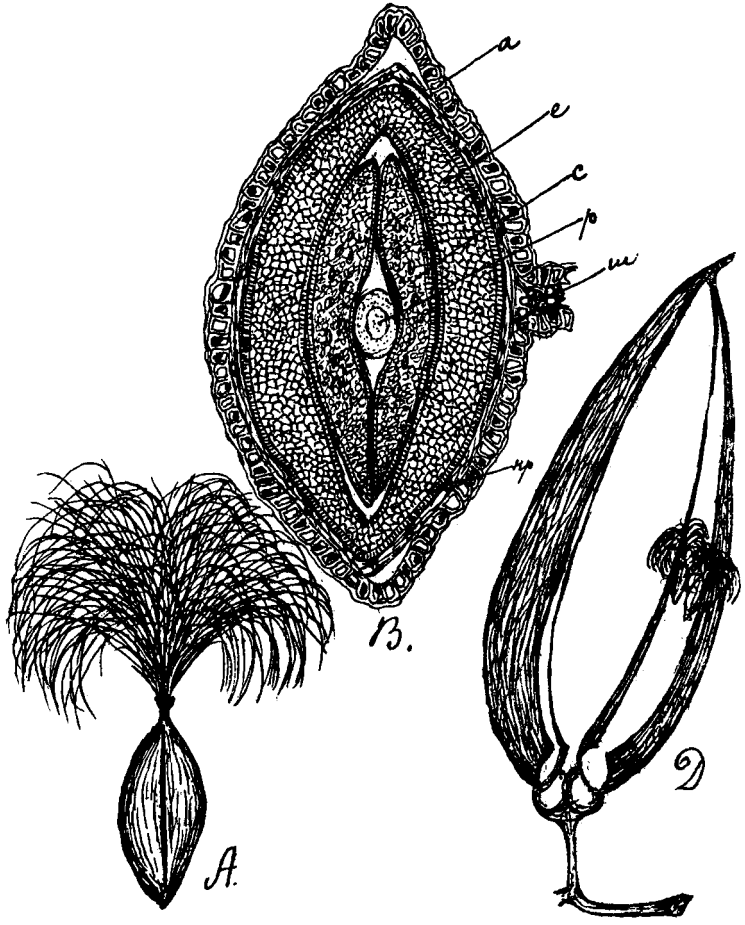
älteren Rinden ist die Epidermis durch eine dünne quergerunzelte Korkschicht ersetzt, welche letztere, wie man auf mikroskopischen Schnitten beobachten kann, aus mehreren Reihen tangential gestreckter Zellen mit braunrotem Inhalt bestehen. Auf die Korkschicht folgt eine oder zwei Reihen grösserer, dünnwandiger, innen leerer Zellen und sodann eine intensiv grün gefärbte Schicht von Collenchymzellen, deren tangential gestreckte dickwandige Zellen mit Chlorophyll- und Amylum-Körnchen gefüllt sind. Die Peripherie der auf das Collenchym folgenden Parenchymschicht der Mittelrinde wird von einem durchbrochenen Ringe von Sclerenchymzellen und Bastzellenbündel gebildet, welche zu mehrreihigen, ebenfalls tangential angeordneten Gruppen vereinigt sind und von gewöhnlichen Parenchymzellen, die die Hauptmasse der Mittelrinde ausmachen, von einander getrennt werden. Einzelne Sclereiden und Stereiden sind auch ausserhalb des obenbeschriebenen Ringes in der Mittelrinde anzutreffen, in welcher letzteren auch die Milchsaftgefässe gelegen sind.

Diese Gefässe unterscheiden sich im Querschnitt wenig, weder in Grösse, noch Form von den sie umgebenden, mit Amylum gefüllten Parenchymzellen. Die Innenrinde besteht aus Cambiform und Siebzellen, längs welchen Kammerzellen, mit je einem grossen Krystalle von Kalkoxalat belegen sind. Ebensolche Krystallzellen befinden sich auch in der Nähe der Bastbündel der Mittelrinde. Die die Innenrinde radial durchschneidenden, meist einreihigen Markstrahlen enthalten in ihren radial gestreckten Zellen ebenso wie das Cambiform viel Amylum. Das Gewebe des nach dem Typus collateral unbegrenzter Gefässbündel gebauten Xylems besteht aus langen, im Querschnitt fast viereckigen Libriformzellen, mit stark verdickten porigen Wandungen und aus weiten ovalen Gefässen, welche letztere unregelmässige konzentrische Ringe bilden, spiralig verdickte Wandungen und schief gestellte ovale Poren besitzen. Die radial verlaufenden einreihigen Markstrahlen des Xylems sind gleichwie das aus zarten Parenchymzellen gebildete zentrale Mark reich an Amylum. Im Holze mehrjähriger Stämme sind Jahresringe sichtbar.

Die Blätter der *Periploca graeca* zeigen in histologischer Hinsicht wenig Bemerkenswertes, ausgenommen die sehr langen einzelligen und sich verzweigenden Milchsaftröhren, die gewöhnlich die Blattnerven begleiten, hin und wieder aber auch selbständig das Blattgewebe durchsetzen. Die Blätter sind nach bifacialem Typus gebaut, besitzen keine Trichomen und nur auf der unteren Seite Spaltöffnungen.

(Fortsetzung folgt)

Die im unreifen Zustande saftigen und fleischigen, intensiv grünen Fruchtkapseln verhärten bei der Reife. Ihre Wandungen werden holzig, spröde und längsrunzelig und nehmen aussen eine grauschwarze matte Farbe an, während die glatte, glänzende Innenfläche der Kapseln strohgelb gefärbt ist. In der äusseren Gewebeschichten der Fruchtkapseln sind bemerkenswert halbmondförmige Gruppen von Sklerenchymzellen und Bastfasernbündeln, die nicht nebeneinander wie in der Rinde, sondern übereinander gelagert sind. Die reifen Samen der *Periploca graeca*



sind klein und flach (1 cm lang und gegen 3 mm breit). Sie sind von rhombischer oder eiförmiger Gestalt und sind mit einer mattbraunen runzeligen Samenhaut bedeckt. Auf der Bauchseite zieht sich längs

des ganzen Samens eine erhabene dünne Linie hin (Raphe). Das obere Ende des Samens verbreitet sich in Form eines kleinen Bechers, in dessen Vertiefung die nur am Grunde vereinigten und sich leicht vom Samen abtrennenden Haare des Samenschopfes sitzen. Die Samenhaut wird aus einer Reihe grosser, dünnwandiger, innen leerer oder nur stellenweise braune amorphe Massen enthaltender Epidermiszellen gebildet, die frei von Trichomen sind, und aus einer aus sehr zusammengefallenen Zellen bestehenden Innenschicht, in welcher Kalkoxalatkrystalle sichtbar sind. Die polyedrischen Zellen des stark entwickelten Endospermes enthalten neben Plasma nur Aleuronkörnchen, nicht aber Stärkemehl. Ebenderselbe Inhalt befindet sich in den zarteren und kleineren Zellen des Embryos. Der letztere ist gut ausgebildet, mit seinem Würzelchen gegen die Samenspitze gerichtet und besitzt zwei grosse flach-konvexe Kotyledonen von oval-länglicher Form, welche die zentrale konische Plumula einschliessen. Der Embryo füllt fast die ganze zentrale Spalte des Endosperms aus. Die in dem Gewebe der Kotyledonen und der Plumula unter dem Mikroskop sichtbaren grösseren runden Öffnungen, stellen die Anfänge künftiger Gefässe vor.

Der Haarschopf der Samen ist bis 2 cm lang und besteht aus einer sehr grossen Anzahl von langen, einzelligen, zylindrischen, innen hohlen, aussen glatten, silberglänzenden Haaren, die nur am Grunde durch eine braune Masse verbunden und in der Vertiefung der Samenspitze eingebettet liegen, während sie nach oben zu pinselartig divergieren.

Die nicht nur in der Rinde und den Fruchtkapseln, sondern auch in der Samenhaut reichlich vorhandenen Krystalle zeigen alle die Form kurzer rhomboedrischer Prismen (Hendyoeder), niemals die Form von Raphiden und bestehen aus oxalsaurem Kalke, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man auf dieselben erst mit Eisessig einwirkt, welcher sie nicht zu lösen im stande ist, darnach aber mit konzentrierter Schwefelsäure, welche letztere die Krystalle beim Erwärmen ohne Gasentwicklung löst und nach dem Erkalten die für Gyps charakteristischen Krystallnadeln giebt.

Einiges Interesse bieten übrigens auch die Farbenreaktionen, welche man durch Einwirkung gewisser mikrochemischer Reagentien auf die Gewebe der Rinde und des Samens der Periploca erhalten kann. So giebt z. B. Jodjodkaliumlösung folgendes recht hübsche Bild in den Rindegeweben. Die Korkschicht behält ihre ursprüngliche braune Färbung; in der intensiv grünen Collenchymschicht treten blaue Pünktchen von gefärbtem Amylum auf, die grossen porösen Sclerenchymzellen nehmen eine tiefgelbe Farbe an, während die Bastzellen ungefärbt verbleiben, bei letzteren tritt nur bedeutend schärfer die konzentrische Schichtung

der verdickten Wandungen und das sehr kleine Lumen hervor. Ungefärbt bleiben auch die Milchsaftröhren, alles übrige Gewebe der Mittel- und Innen-Rinde nimmt eine intensiv blaue Farbe an, während in den Zwischenräumen die durchsichtigen glänzenden Oxalatkrystalle hervortreten. Konzentrierte Schwefelsäure tingiert bei gewöhnlicher Temperatur die Korkschicht schwarzbraun, die Sclerenchymzellen hellgrün und das übrige Gewebe der Mittel- und Innenrinde erst hellrosa darnach violett. Eine ebensolche rosa-violette Farbe wird durch das genannte Reaktiv in dem Gewebe des Samenkernes hervorgerufen. Konzentrierte Salpetersäure, ebenso gesättigte Atzalkalienlösungen geben eine mehr oder weniger intensive gelbe Färbung in den Innenschichten der Rinde. Eisenchloridlösung ruft eine schwache schwarzviolette Färbung hervor, auch nehmen feuchte Rindenschnitte von der Berührung des Messers an der Luft bald eine schwarze Farbe an, was auf einen bedeutenden Gehalt an Gerbstoffen in der Rinde schliessen lässt.

Chemische Untersuchung der wirksamen Bestandteile der Periplocarinde.

Zur vorläufigen Aufklärung der chemischen Natur und einiger Eigenschaften der wirksamen Bestandteile der Rinde, wurden Versuche an Tieren und ebenso einige chemische Experimente mit Rindenauszügen, welche mit Hilfe verschiedener flüssiger Lösungsmittel erhalten wurden, ausgeführt. Auf diese Weise wurde nun konstatiert, dass die wirksamen Bestandteile der Rinde erstens: sich leicht in Äthyl- und Amylalkohol und ebenso in Wasser lösen, unlöslich aber in Äthyläther, Chloroform, Benzol und Petroleumäther sind; zweitens: dass sie weder saurer noch basischer Natur sind, also weder zu den organischen Säuren, noch auch zu den Alkaloiden gehören, dagegen höchst wahrscheinlich zu der Gruppe der Glykoside gerechnet werden müssen, und endlich, dass sie aus ihren wässerigen Lösungen mittelst Tannin in Form einer schwer löslichen amorphen Verbindung ausgefällt werden können, ohne hierbei irgend welche tiefer gehende Veränderungen zu erleiden. Auf Grund dieser Daten wurde nun zur Isolierung der wirksamen Stoffe der Rinde folgende einfache Methode gewählt, die ausgezeichnet gute Resultate ergab.

Gröblich gepulverte lufttrockene Rinde ($1^1/_2$ Kilo) wurde wiederholt bei einer Temperatur nicht über 50^0 C. mit reinem 85% Äthylalkohol extrahiert. Von der hierbei resultierenden dunkelgrünen Tinktur wurde fast aller Alkohol im Wasserbade abgezogen, hierbei schieden sich aus dem restierenden wässerigen Fluidextrakte beim Erkalten dickflüssige Massen von dunkelbraungrün gefärbten und riechenden öligen und harzigen Stoffen aus, die mechanisch entfernt

wurden[1]). Um letztere vollständig zu beseitigen, wurde das Fluidextrakt nun successive mit Petroleumäther, Benzol und Äthyläther ausgeschüttelt, bis das wässerige Extrakt völlig klar geworden, eine braunrote Farbe angenommen und seinen spezifischen Bittermandelgeruch verloren hatte. Das auf beschriebene Weise gereinigte Fluidextrakt zeigte saure Reaktion, besass einen höchst bitteren, widerlichen Geschmack und enthielt ausser den Bitterstoffen noch viel — Kupfersalze reduzierenden Zucker und recht bedeutende Mengen von — Eisensalze grünlich färbenden Gerbstoffen. Da Tannin in dem konzentrierten wässerigen Fluidextrakte keinen Niederschlag hervorrief, letzterer erst bei starker Verdünnung auftrat, und bei niedriger Temperatur in grösserer Menge als bei erhöhter, so wurde das Fluidextrakt vorerst mit der zehnfachen Quantität destillierten Wassers verdünnt und bei möglichst niedriger Temperatur (7°—8° C.) mit einer wässerigen Tanninlösung solange vermischt, als noch Trübung eintrat. Der nach einiger Zeit sich am Boden ansammelnde braunrote, amorphe und harzartige, doch plastische Niederschlag wurde hierauf mit kaltem Wasser ausgewaschen und möglichst innig mit noch feuchtem, frischgefälltem reinem Bleioxydhydrat im Ueberschuss vermengt, wobei eine hellgelbe, zerreibliche Masse erhalten wurde. Nach 24 Stunden wurde letztere dann zuerst mit reinem warmen Wasser, darnach mit kochendem Alkohol extrahiert. Der vollständig farblose und klare wässerige Auszug gab bei vorsichtigem Abdampfen des Wassers völlig farblose Krystalle des wirksamen Bitterstoffes. Aus dem spirituösen Auszuge erhält man nach Verdampfen des Lösungsmittels nur eine farblose oder schwach gelblich gefärbte, durchsichtige, feste, jedoch nur amorphe Masse, von äusserst bitterem Geschmacke, welche nach längerem Aufbewahren trübe und durch Eintrocknen rissig wird, jedoch nicht krystallisiert. Beim Lösen derselben in geringen Mengen warmen Wassers verwandelt sich die ganze Masse in einen Krystallbrei von mikroskopischen Nadeln. Da in der wässerigen, von dem Tanninniederschlage abgeschiedenen Flüssigkeit des ursprünglichen Rindenextraktes noch eine bedeutende Menge Bitterstoff zurückbleibt, wovon man sich leicht durch den bitteren Geschmack derselben überzeugen konnte, so wurde, um diese Reste des Bitterstoffes zu erlangen, die ganze Flüssigkeit stark eingeengt und zur Entfernung der Gerbstoffe mit frischgefälltem Bleioxydhydrat im Ueberschuss bearbeitet, und sodann wiederholt mit Amylalkohol ausgeschüttelt. Von den gelblich gefärbten Amylalkoholauszügen wurde

[1]) Ein solches, nur mechanisch von den ölig-harzigen Stoffen gereinigtes Fluidextrakt wurde von Prof. Burschinsky zu seinen pharmakologischen Versuchen benutzt.

der Alkohol im Vakuumapparate bei einer Temperatur von 60—70° C. abdestilliert und der amorphe feste Rückstand in heissem Wasser gelöst. Bei langsamen Eindampfen der wässerigen Lösung erhält man eine weitere Portion gelblich gefärbter Krystalle. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus reinem Wasser werden ebenfalls farblose und reine Krystallnadeln des Bitterstoffes erhalten, welcher ganz dieselben physikalischen, chemischen und sogar physiologischen Eigenschaften zeigt, wie der aus dem Tanninniederschlage erhaltene. Die Mutterlaugen, welche nach dem Aus- und Umkrystallisieren des Bitterstoffes zurückbleiben und nicht wenig von letzterem neben Zucker, Farb- und Harzstoffen enthalten, wurden, wie weiter unten mitgeteilt werden wird, zur Darstellung und Untersuchung der Spaltungsprodukte des Bitterstoffes verwandt. In Summa wurden 0,38% des völlig reinen krystallinischen Bitterstoffes aus der Periplocarinde gewonnen.

Physikalische und chemische Eigenschaften und elementare Zusammensetzung des aus der Rinde der *Periploca graeca* isolierten krystallinischen Bitterstoffes, den ich vorschlage „Periplocin" zu nennen, da derselbe, wie Versuche an Tieren beweisen, die giftige und spezifische Wirkung der Pflanze bedingt.

Die Krystalle des Periplocins sind völlig farblos und durchsichtig, bilden lange, sehr dünne und feine Nadeln, welche sich gewöhnlich in Form von ganzen oder halben Rosetten oder in Büscheln gruppieren, seltener einzelne Nadeln bilden, welche unter dem Mikroskope als lange und feine Prismen erscheinen.

Beim Beobachten im Polariskope erscheint beim Kreuzen der Nikkolschen Prismen in der Mitte der Krystallrosetten ein schwarzes rechtwinkliges Kreuz auf weissem Grunde (Interferenzkreuz.) Die Krystalle verlieren beim Trocknen bei 100° C. kein Krystallisationswasser und verändern ihre ursprüngliche Krystallform nicht. Beim Erhitzen in einem Capillarröhrchen im Glycerinbade bis auf 205° C. schmelzen die Periplocinkrystalle langsam zu einer dickflüssigen, gelblich gefärbten durchsichtigen Masse ohne Gasentwicklung und erstarren beim Erkalten zu einer durchsichtigen amorphen Masse. Bei höheren Temperaturen von 215° C. an, zerlegt sich das Periplocin, die flüssige Masse bräunt und bläht sich auf, indem Gasbläschen entweichen. Auf einem Platinblech an der Luft erhitzt, schmelzen die Krystalle erst, nehmen dann eine immer dunkler werdende Färbung an, blähen sich auf und entwickeln weisse Dämpfe von unbestimmtem Geruche, verbrennen darauf mit gelber russender Flamme, hierbei einen Geruch nach erhitztem Harze von Nadelhölzern verbreitend. Der geringe Kohlerückstand verbrennt beim Glühen vollständig. In Äthyl und Amylalkohol löst

sich das kryst. Periplocin sehr leicht, krystallisiert aber nachher sogar bei sehr langsamen Verdunsten des Alkohols nicht mehr, sondern verbleibt als durchsichtige amorphe Masse. In reinem Wasser löst es sich verhältnismässig schwieriger als in Spiritus und zwar bei gewöhnlicher Zimmertemperatur lösen sich 1 Teil kryst. Periplocin in 125 Teilen Wasser. Solch eine Lösung ist völlig farblos und geruchlos, von äusserst bitterem Geschmack und neutraler Reaktion, d. h. weder rotes noch blaues Lackmuspapier wird verändert. Eine bei 16—18° C. gesättigte wässerige Lösung von Periplocin wird beim Erwärmen bis auf 80° C. etwas trübe und scheidet bei Siedetemperatur sogar feine Krystallkrusten ab, das Periplocin ist demnach in heissem Wasser weniger löslich als in kaltem. In Äthyläther und Chloroform lösen sich nur Spuren von Periplocin, in Benzol und Petroleumäther ist es fast ganz unlöslich. Wässerige und spirituöse Lösungen des Periplocins sind optisch aktiv und drehen das polarisierte Licht nach rechts und zwar dreht eine 5% spirituose Lösung (im Polarimeter v. Soleil-Laurent [a penombre] im Natriumlicht, bei einer t° von 16° C. und einer Rohrlänge von 1 Decimeter) um einen ganzen Grad nach rechts, also $[\alpha]D = +20^0$.

Gegen chemische Reagentien verhält sich das Periplocin folgendermassen. Konzentrierte Schwefelsäure färbt bei gewöhnlicher Temperatur die Periplocinkrystalle erst intensiv braunrot „ziegelfarben"; nachdem sich die Krystalle gelöst, nimmt die Flüssigkeit, wenn der Versuch in einem Uhrgläschen ausgeführt wird, an den Rändern eine rosa-, nach ungefähr 5 Minuten in blau-violett übergehende Farbe an. Darauf tritt nach 15—20 Minuten eine tief indigoblaue Färbung ein, welche sich allmählich der ganzen Lösung mitteilt und wenn die letztere nicht durchmischt wird, längere Zeit, 5 bis 6 Stunden, sich erhält. Nachher fängt die Farbe zu verblassen an und geht endlich in schmutzig rosa über. Beim Umschütteln von Periplocin und konz. Schwefelsäure im Probiergläschen erhält man nur eine rosarote Lösung, ebenso verhindert Brom das Eintreten der indigoblauen Färbung. Das Absorptionsspektrum der rosarot gefärbten Schwefelsäurelösung des Periplocins zeichnet sich durch eine breite dunkele Linie aus, die zwischen E und F des Sonnenspektrums gelegen ist, aber ohne scharfe Begrenzung der Ränder, ausserdem durch völlige Verdunkelung des ganzen blauvioletten Teiles des Spektrums.

Konzentrierte Salpetersäure löst das Periplocin in der Kälte zuerst mit schnell verschwindender rosa, dann intensiv-gelber Farbe, welche beim Erwärmen noch dunkler und intensiver wird. Die Lösung bleibt dabei klar und verändert die Farbe nicht beim Neutralisieren mit Alkalien, durch Cyankalium aber wird sie dunkelrot gefärbt.

Starke Salzsäure löst das Periplocin in der Kälte erst ohne Veränderung, völlig farblos und klar auf, bald jedoch tritt eine Trübung in der Lösung auf, letztere nimmt eine grünlich blaue Farbe an und geht allmählich, schneller beim Erwärmen in hellgelb über, wobei zugleich eine amorphe bräunliche Masse niederfällt. Eisessig löst Periplocin sowohl in der Kälte als auch beim Erwärmen ohne alle Veränderung vollständig farblos auf. Wässerige Ätzammoniaklösung (10%) löst den Bitterstoff in der Kälte ohne Farbenveränderung und Zersetzung farblos auf. Konzentrierte Ätzkali- oder Natronlösung wirkt in der Kälte nicht auf Periplocin und löst es auch nicht. Aus gesättigten wässerigen Lösungen wird das Periplocin durch konz. Ätzalkalien sogar in Gestalt eines voluminösen flockigen weissen Niederschlages ausgefällt. Jodjodkalium, Platinchlorid, Quecksilberchlorid, Pikrinsäure fällen Periplocin nicht aus wässerigen Lösungen, nur Tanninlösung giebt einen amorphen braunen, in Alkohol leicht löslichen Niederschlag.

Verdünnte Mineralsäuren wie Schwefel- und Salzsäure wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändernd auf Periplocinlösung ein, beim Erwärmen aber bis auf 60°—70° C. geht eine Zersetzung vor sich; die Lösung trübt sich ohne Farbenänderung und es scheidet sich beim Siedepunkt des Wassers ein bedeutender, flockiger, völlig weisser Niederschlag ab, welcher in Wasser nicht löslich und nach längerem Stehen in eine undeutlich krystallinische Masse übergeht. Fehling'sche Lösung, mit einer konzentrierten wässerigen Periplocinlösung in der Kälte gemischt, trübt sich nur, scheidet aber selbst bei längerem Erwärmen bis auf 50° C. kein Kupferoxydul ab. Nach vorhergegangenem Kochen jedoch der Periplocinlösung mit verdünnter Schwefelsäure, reduziert dieselbe sowohl bei gewöhnlicher Zimmertemperatur bei längerem Stehenlassen, schneller natürlich beim Erwärmen die Fehlingsche Kupferlösung.

Elementare Zusammensetzung des krystallinischen Periplocins.

Beim Verbrennen des bei 100° C. getrockneten kryst. Periplocins mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom wurden folgende Resultate erhalten:

1) 0,210 Substanz gaben { 0,465 CO_2 = 60,38% C
                         { 0,158 H_2O = 8,38% H

2) 0,235 Substanz gaben { 0,521 CO_2 = 60,47% C
                         { 0,178 H_2O = 8,425% H.

Beim Verbrennen mit Natronkalk

3) 0,144 Substanz gaben 0,0 NH_3 = 0% N.

Nach dem Zusammenschmelzen von Periplocin mit KHO konnte in der Schmelze kein Schwefel konstatiert werden.

Das krystallinische Periplocin besteht folglich aus C, H und O und enthält im Mittel

	für die Formel	berechnet
60,42 % C		60,0 % C
8,4 % H	$-(C_5H_8O_2)-$	8,0 % H
31,18 % O		32,0 % O

Um das Molekulargewicht des Periplocins, welches auf Grund oben angeführter Daten unzweifelhaft zu den Glykosiden gehört, zu bestimmen und womöglich seine chemische Konstitution genauer zu erforschen, wurden folgende Versuche ausgeführt.

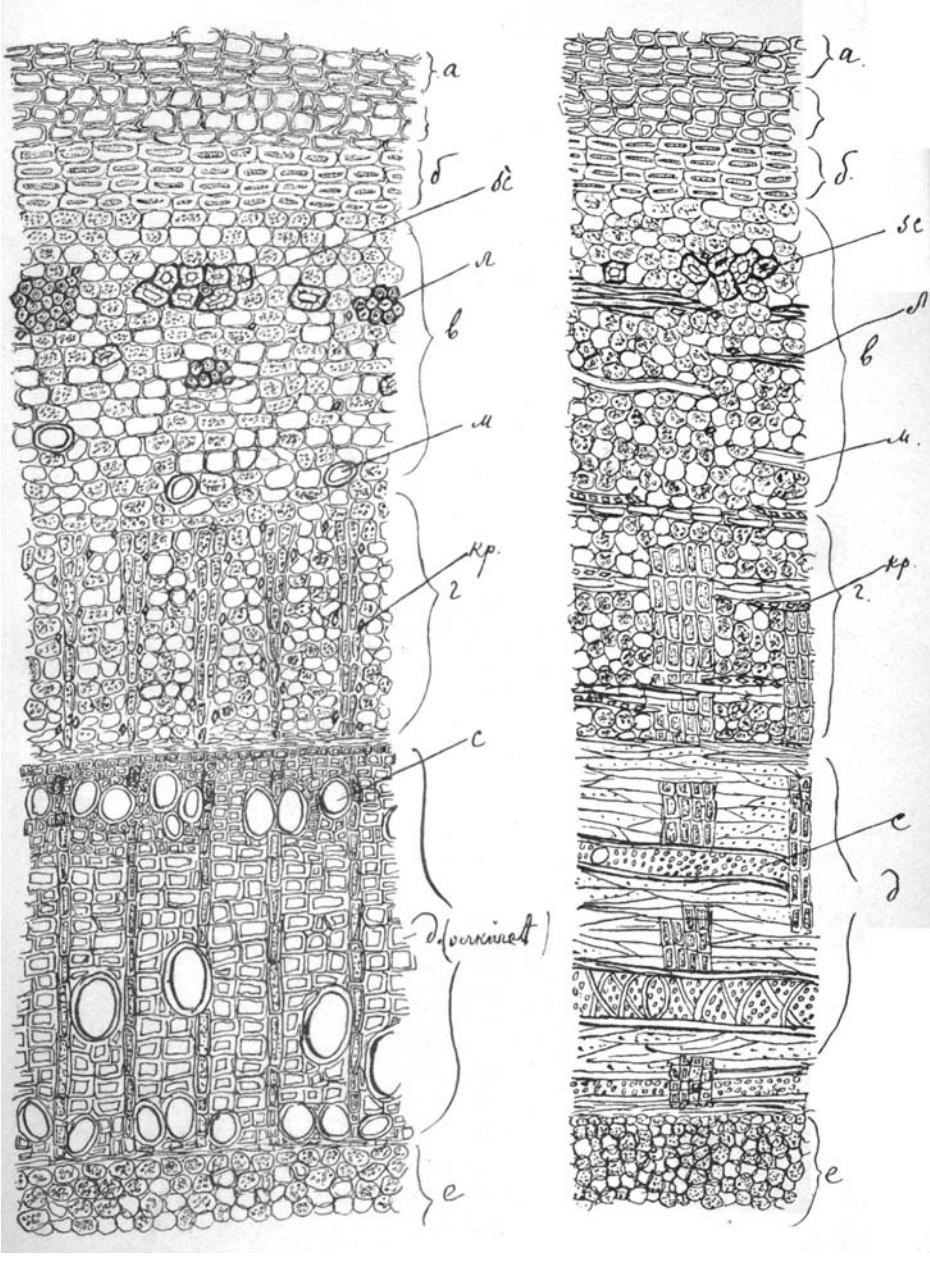
Da das Periplocin sich beim Erhitzen leicht zersetzt, so konnte natürlicherweise das Molekulargewicht nur bestimmt werden nach Veränderungen des Siede- oder Gefrierpunktes von Periplocin enthaltenden Lösungsmitteln.

Zu letzterem Zwecke ward die Beckmann'sche Methode (Bestimmung des Molekulargewichtes nach Erhöhung des Siedepunktes) gewählt, da dieselbe die Möglichkeit gewährt, das Periplocin wieder unverändert zurückzugewinnen.

Lösungsmittel in Grammen Absoluter Äthylalkohol.	Substanz in Grammen. Periplocin kryst.	Beobachtete Temperaturerhöhung.	Molekular-Gewicht.
38,6	0,1139	0,006°	565
38,6	0,282	0,013°	646

Das Mittel aus diesen zwei Versuchen = 605. Der grosse Unterschied in den zwei angegebenen Versuchsresultaten ist durch die Fehler zu erklären, die bei der Beobachtung so geringer Temperaturunterschiede ganz unausbleiblich sind. Dem oben angeführten Molekulargewichte des krystallinischen Periplocins entspricht so ziemlich die Formel $(C_{30}H_{48}O_{12}) = 6(C_5H_8O_2) = 600$.

Zur weiteren Erforschung der chemischen Konstitution des Periplocins wurden die Spaltungsprodukte, welche dieses Glykosid bei Einwirkung verdünnter Mineralsäuren und erhöhter Temperatur liefern, einer eingehenden Untersuchung unterworfen. Zu diesem Zwecke wurde ein Teil des vorhandenen reinen krystallinischen Periplocins benutzt, ausserdem aber noch eine gewisse Menge des hauptsächlichsten Spaltungsproduktes aus den Mutterlaugen, die nach dem Umkrystallisieren des Periplocins noch geblieben, gewonnen. Wie bereits oben berichtet, scheidet sich beim Kochen einer wässerigen Lösung von Periplocin mit verdünnter Schwefelsäure eine neue organische krystallisations-


а
б
бс
л
в
м
кр.
г
с
д (волокна)
е
а.
б.
бс
л
в
м.
кр.
г.
с
д
е

fähige Substanz ab, welche sich von dem Periplocin durch eine Unlöslichkeit oder sehr schwierige Löslichkeit in reinem Wasser unterscheidet. Daraufhin wurden nun die mit Wasser verdünnten Mutterlaugen des Periplocins, die noch gewisse Mengen von Zucker und anderer in Wasser löslichen Stoffe enthalten, zur Gewinnung des obenerwähnten Spaltungsproduktes mit verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade 15—20 Minuten lang gekocht, die sich hierbei abscheidende rotbraune harzartige Masse wiederholt mit kochendem Wasser ausgewaschen und im Exsiccator über konz. Schwefelsäure getrocknet. Die trockene gepulverte Substanz wurde sodann mit Chloroform, welches den grössten Teil der Substanz löst, ausgezogen. Nach Verflüchtigung des Chloroforms verblieb eine gelbe durchsichtige amorphe Masse, welche mit absolutem Äthyläther digeriert, eine fast farblose Lösung giebt und nach langsamen Verdunsten des Äthers verhältnismässig grosse, in strahlige Gruppen vereinigte, etwas grünlich-gelb gefärbte Krystalle hinterlässt. Der die Krystalle verunreinigende Farbstoff löst sich weder in Benzol noch Petroleumäther; doch gelang es durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Äther und Alkohol fast farblose Krystalle zu erhalten.

Reines krystallinisches Periplocin gab bei der Spaltung durch verdünnte Schwefelsäure folgende Mengen von Spaltungsprodukten:

1) 0,136 Periplocin in 25 ccm Wasser und 2 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:5) — 15 Minuten lang gekocht — bis aus der Flüssigkeit kein Niederschlag sich weiter ausschied, gaben — 0,054 = 37 % (bei 100° C. getrockneten) in Wasser unlöslichen Spaltungsproduktes in Form eines ganz weissen undeutlich krystallinischen Pulvers.

2) 0,056 Periplocin gaben 0,021 = 36,5 % Spaltungsprodukt.

Aus der, vom krystallinischen Niederschlag abfiltrierten sauren wässerigen Flüssigkeit wurde die Schwefelsäure durch reines Baryumcarbonat entfernt. Die neutrale Flüssigkeit hinterlässt beim Abdampfen eine gelbe durchsichtige, völlig in 95 % Alkohol lösliche, amorphe Masse, die einen süsslich bitteren Geschmack besitzt und Kupfersalze in alkalischer Lösung reduziert.

1) 0,136 Periplocin gaben 0,082 = 61 % zuckerartiger Masse
2) 0,056 „ „ 0,0201 = 60 % „ „

Eigenschaften und chemische Zusammsetzung des in Wasser fast unlöslichen, krystallisierbaren Spaltungsproduktes des Periplocins. Ich schlage vor, dieses Produkt „*Periplogenin*“ zu nennen.

Das Periplogenin löst sich sehr leicht in Äthylalkohol, sogar 70 % Spiritus, ebenso leicht in Chloroform, schwieriger in Äthyläther, ist gänzlich unlöslich in Benzol und Petroleumäther. In Wasser so-

wohl bei gewöhnlicher Zimmertemperatur, als auch bei 100° C. löst sich das Periplogenin, wie mehrere Versuche ergaben, in dem Verhältnisse 1:2500. Der Geschmack der wässerigen, besonders aber der alkoholischen Lösungen ist bitter und etwas scharf auf der Zunge; die Reaktion vollständig neutral. Spirituose Lösungen trüben sich beim Verdünnen mit Wasser stark milchig und scheiden mit der Zeit Krystalle ab. Aus alkoholischer sowohl, als aus ätherischer Lösung, jedoch nicht aus der Chloroformlösung, krystallisiert das Periplogenin in Gestalt von, im Vergleich mit Periplocin, recht grossen und langen monoklinischen Prismen[1]) aus, welche sich in strahlige Gruppen vereinigen. Das in absolutem Alkohol gelöste Periplogenin dreht die Polarisationsebene ebenfalls nach rechts, jedoch stärker als Periplocin und zwar: $[\alpha]D = +30^0$. Bei 100° C. verlieren die Krystalle kein Krystallisationswasser und verändern ihre Form nicht. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 185° C.; die Krystalle schmelzen hierbei auf einmal, ohne die Farbe zu verändern und bilden eine leicht bewegliche Flüssigkeit; bei 200° C. beginnt sichtlich eine Zerlegung. An freier Luft auf Platinblech erhitzt, schmelzen die Periplogeninkrystalle erst zu einer gelben Flüssigkeit, stossen weisse Dämpfe aus, die entzündet, mit russender Flamme, ohne Kohlenrückstand verbrennen und einen harzartigen Geruch verbreiten. Konzentrierte Schwefelsäure färbt Periplogeninkrystalle sogleich intensiv indigoblau, dann nach dem Auflösen der Krystalle geht die Farbe allmählich in rosa über und verschwindet endlich ganz. Sogar wässerige mit Schwefelsäure angesäuerte Periplogeninlösungen nehmen beim Eindampfen an den Rändern der Gefässe, wo sich feste Massen ansetzten, eine blaue Farbe an, ebenso mit einer solchen Lösung getränktes Filtrierpapier beim Austrocknen. Die weiter oben beschriebene Farbenreaktion des Periplocins mit konz. Schwefelsäure — die anfänglich auftretende ziegelrot-braune Farbe und nachfolgende Veränderung derselben in violett und indigoblau — kann jetzt die Erklärung finden, dass nämlich die braunrote Farbenreaktion nur dem Periplocin eigentümlich ist, während das bei der Einwirkung von Schwefelsäure sich abspaltende Periplogenin die indigoblaue Farbe annimmt. Konzentrierte Salz-, Salpeter- und Essigsäure, ebenso die Ätzalkalien verhalten sich gegen das Periplogenin ähnlich wie gegen das Periplocin, nur scheinen die Farbenreaktionen schneller bei ersterem als bei letzterem aufzutreten. Tannin giebt in wässeriger Periplogeninlösung einen gelben amorphen Niederschlag; die übrigen allgemeinen Alkaloidreagentien wie: Jod, Quecksilber- und Platinchlorid, Pikrinsäure etc. fällen das Periplogenin nicht. Die bei der Einwirkung

[1]) Nach Bestimmung des Prof. d. Mineralogie A. Saitzeff in Tomsk.

von starker Salzsäure sich ausscheidende harzartige, gelbe, in Wasser unlösliche, in Spiritus sich leicht lösende Masse, ebenso wie die darüber stehende gelbliche saure Lösung, reduzieren Fehling'sche Flüssigkeit weder in der Kälte noch beim Kochen. Konzentrierte Salpetersäure oxydiert sowohl Periplogenin als auch Periplocin zu einem Körper, der dem Trinitrophenol nahe stehen könnte, da die intensiv gelb gefärbten Lösungen, gleichwie die beim Verdunsten derselben restierende gelbe, feste Masse von Ätzkalien ohne Farbenänderung gelöst und von Cyankalium eine dunkelrote Farbe annehmen.

Die Elementaranalyse des Periplogenins ergab folgende Resultate. Bei 100° C. getrocknetes, aus reinem kryst. Periplocin dargestelltes Periplogenin gab

1) 0,066 Substanz { 0,1733 CO_2 = 71,612 % C
0,0505 H_2O = 8,5 % H.

Aus den Periplocinmutterlaugen dargestelltes, krystallinisches Periplogenin:

2) 0,146 Substanz { 0,384 CO_2 = 71,731 % C
0,144 H_2O = 8,675 % H.

Im Mittel	Für die Formel	berechnet
71,671 % C		71,624 % C
8,587 % H	— $C_{24}H_{34}O_5$ —	8,458 % H
19,742 % O		19,91 % O

Eine genauere Bestimmung des Gewichtes der bei der Spaltung des Periplocins sich bildenden Produkte — des Periplogenins und der zuckerartigen — Kupfersalze reduzierenden Masse, ausserdem eine genauere Erforschung des chemischen Charakters dieser letzteren, mussten, meiner Meinung nach, gewisse Aufschlüsse über den eigentlichen Prozess der Spaltung des Periplocins und über die engere, chemische Konstitution des letzteren liefern. Zu diesem Zwecke wurden, ungeachtet der geringen, zur Verfügung stehenden Mengen von Material, folgende Versuche unternommen.

Oben wurde bereits mitgeteilt, dass bei der Zerlegung des Periplocins vermittelst verdünnter Schwefelsäure sich ungefähr 37 % festen Periplogenins ausscheidet und gegen 60 % amorpher bittersüsslich schmeckender, zuckerhaltiger Masse erhalten werden. Da nun das Periplogenin, obwohl sehr schwer, dennoch in Wasser löslich ist, so musste, selbstverständlich, eine gewisse Menge desselben in der wässerigen Flüssigkeit zurückbleiben und somit sich dem zuckerhaltigen Spaltungsprodukte beimengen, worauf auch der bitterliche Geschmack des letzteren hinweist. Zur Entfernung des Periplogenins aus der zuckerhaltigen Masse wurde Chloroform benützt, welches letztere nur Periplogenin löst. Nach Verdunsten des Chloroform-

auszuges wurde im Mittel von zwei Versuchen — gegen 26% festen Periplogenins erhalten, was mit den in fester Form zuerst ausgeschiedenen 37%, zusammen gegen 63% ausmacht.

Die von dem Periplogenin befreite zuckerhaltige, weder in Chloroform noch Äther sich lösende Masse, ist leicht dagegen in Wasser und sogar 95% Alkohol löslich, zu einer gelblichen, schwach süsslich schmeckenden Flüssigkeit. Aus der wässerigen Lösung bilden sich, bei langsamen Verdunsten, schöne, nadelförmige Krystalle, welche sich in Form von Schneeflocken oder federbartartig gruppieren. Im Ganzen wurden von diesem krystallisierenden Zuckerstoffe in zwei Versuchen gegen 31% (bei 100° C getrocknet) von dem in Arbeit genommenen Periplocin gewonnen. Wässerige Lösungen desselben reduzieren Fehling'sche Lösung, jedoch nicht in dem quantitativen Verhältnisse wie Glykose und zwar ungefähr um den zehnten Teil weniger. Salzsaures Phenylhydrazin giebt in Gegenwart von essigsaurem Natron beim Kochen mit dieser Zuckerlösung nur einen Anflug von gelben krystallinischen Nadeln. Eine weitere Untersuchung dieser Zuckerart, eine Elementaranalyse etc., konnte leider aus Mangel an Material nicht ausgeführt werden, so dass es unermittelt blieb, ob dieselbe wirklich Glykose, oder, was wahrscheinlicher ist, ein demselben nahestehendes Kohlehydrat vorstellt. Ungeachtet dessen kann man, wenn man die obenangeführten Data, ausserdem das für Periplocin festgestellte Molekulargewicht und die für Periplogenin berechnete empirische Formel in Berücksichtigung zieht sich den ganzen, durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure hervorgerufenen Spaltungsprozess des Periplocins wohl folgendermassen vorstellen:

Ein	Molekül	Periplocin	$C_{30}H_{48}O_{12}$ zerfällt hierbei in
„	„	Periplogenin	$C_{24}H_{34}O_5$
„	„	Zucker	$C_6H_{12}O_6$
„	„	Wasser	H_2O.

Auch die theoretisch berechneten quantitativen Verhältnisse der Spaltungsprodukte unter einander, und zwar: Periplogenin = 67%; Zucker 30%; Wasser 3%, entsprechen so ziemlich den bei den Versuchen erhaltenen Gewichtsmengen von Periplogenin 63% und Zuckerstoff 31%.

Von der Richtigkeit dieser unserer Annahme überzeugt uns überdem noch das Faktum, dass bei der obenbeschriebenen Spaltung des Periplocins keine gasförmigen noch riechenden oder flüchtigen Stoffe sich entwickeln oder gebildet werden; der Spaltungsprozess geht ganz glatt und bei verhältnismässig niedriger Temperatur vor sich, so dass

also Verluste von irgend welchen unbestimmten Stoffen bei der Spaltung des Periplocins fast ausgeschlossen sind.

Was die übrigen Nebenbestandteile betrifft, die in der Periplocarinde enthalten sind, so ist hier folgendes zu bemerken. Der riechende Stoff, welcher der Rinde den Bittermandelgeruch verleiht, konnte nicht isoliert werden. Er ist sichtbarlich wenig flüchtig, obzwar er mit den Alkoholdämpfen überdestilliert, doch in geringen Mengen. Der grösste Teil desselben verbleibt in dem wässerigen Extrakt — richtiger den öligen und harzartigen, sich absondernden Massen des Extraktes — aus welchem er zusammen mit diesen Massen durch Äther-Benzol dem Extrakt entzogen werden kann. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel teilt er dem gefärbten, ölig-harzigen Rückstande seinen spezifischen Geruch mit. Überhaupt muss die Menge des in der Rinde enthaltenen riechenden Prinzipes eine sehr geringe sein und dasselbe, dem Geruche nach zu urteilen, welcher ausserdem beim Behandeln der es enthaltenden Substanzen mit Salpetersäure völlig verschwindet, nahe dem Benzaldehyd verwandt sein. Aus dem ursprünglichen, ungereinigten, wässerigen Fluidextrakte der Periplocarinde entzieht Äthyläther, bei wiederholtem Ausschütteln gegen 2,5% der dickflüssigen, öligen, tiefdunkelgrün gefärbten Masse, aus welcher letzteren Petroleumäther gegen 78% dunkelgrünen fetten Öles extrahiert, das an der Luft lange Zeit nicht eintrocknet und einen besonderen, nicht bittermandelähnlichen Geruch besitzt. Die übrig bleibenden 22% der Masse bilden ein dunkelgrünes, durchsichtiges, in Spiritus leicht lösliches Weichharz (Balsam), das den spezifischen Bittermandelgeruch zeigt und aus einer geringen Menge, in heissem Wasser löslichen und zu einer festen, spröden, gelbbraunen Masse eintrocknenden, bitterlich schmeckenden geruchlosen Stoffe und aus grüngefärbtem, lange weich bleibendem Harze besteht. In dem wässerigen mit Äther ausgezogenen Fluidextrakte der Rinde befinden sich viel, durch Bleisalze fällbare und Eisensalze grünfärbende Gerbstoffe und Gallussäure und ausserdem gegen 10% Kupfersalze reduzierenden Zuckers.

Bei 100° C. getrocknete Periplocarinde giebt 10,85% Asche, die aus 40,75% CaO; 0,28% MgO; 1,33% K_2O; 7,2% Na_2O; Spuren von Eisen; 16,49% P_2O_5; 10,2% SO_3; 0,92% SiO_2 und Spuren von Chlor besteht.

Indem ich hiermit den pharmazeutisch-chemischen Teil der Untersuchung der Periplocarinde schliesse, kann ich nicht umhin, auf die sehr interessante Thatsache hinzuweisen, welche in die Augen fällt, wenn man die Eigenschaften und chemische Zusammensetzung des von mir isolierten Periplocins mit denjenigen Verbindungen vergleicht,

welche bis jetzt aus anderen Asclepiadengewächsen gewonnen worden und ebenso mit den glykosidischen Körpern, die in dem roten Fingerhute und einigen Apocyneen enthalten sind.

Alle bisher beschriebenen aus verschiedenen Asclepiadeen dargestellten wirksamen Bestandteile wie: Asclepiadin aus *Asclepias Vincetoxicum*[1]); Asclepion aus *Asclep. syriaca*[2]); Asclepin aus *Asclep. tuberosa*[3]), und die Bitterstoffe, welche C. Gram aus *Vincetoxicum offic., Asclep. curass.* und *incarnata*[4]) gewonnen; weiter Cynanchin aus *Cynanchum acut. (Solenostemma)*[5]); Condurangin aus *Gonolobus Condurango*[6]) haben, nach Allem, was von ihnen bisher bekannt, wenig Gemeinsames mit dem Periplocin weder in ihren chemischen noch auch physiologischen Eigenschaften. Nur das in neuerer Zeit von Hooper aus der ostindischen *Tylophora asthmatica (Asclepias vomitoria)* dargestellte Thylophorin[7]) zeigt einige Ähnlichkeit mit dem Periplocin in den Reaktionen mit Schwefelsäure, Salz- und Salpetersäure, doch ist ersteres, nach der Behauptung des Autors, eine organische Base, „ein Alkaloid" und kein Glykosid, wie Periplocin. Übrigens sind alle hier aufgezählten, von verschiedenen Forschern in den Asclepiadeen aufgefundenen wirksamen Stoffe noch so wenig studiert und stellen gewiss in vielen Fällen nicht ganz chemisch reine Körper vor, dass es sehr schwierig ist, über ihre eigentliche chemische Natur und ihre Eigenschaften schon jetzt irgend ein sicheres Urteil zu fällen. Mehr Interesse für uns bieten die Glykoside, die aus einigen Apocyneen und aus der *Digitalis purpurea* ausgeschieden worden, wie z. B. Ouabain, Strophantin und Digitalin, welche sowohl in ihren pharmakodynamischen als auch chemischen Eigenschaften in vieler Hinsicht eine auffallende Analogie mit dem Periplocin darbieten. Besonders interessant in dieser Richtung ist das Digitalin von Schmiedeberg[8]), welches von letzterem aus der käuflichen, sogenannten deutschen Digitalinsorte isoliert und beschrieben worden, da dieses Glykosid in vielen physikalischen Eigen-

---

[1]) Feneulle. Journal de Pharmacie 1825. Harnack. Archiv f. exper. Pathologie und Pharmacologie. 1874. S. 302.

[2]) List. Annal. d. Chemie und Pharmacie. Band LXIX. 1849.

[3]) Positive medical agent. by the authority of the american chem. Institut. New York 1855.

[4]) Dr. C. Gram. Arch. f. exper. Patholog. und Pharmacologie Bnd. 19, 1885.

[5]) Buttlerow. I. d. Chemie und Mineral. 1875. Hesse. Annal. d. Chemie und Pharmacie 180. 182.

[6]) Vulpius. Journal d. Pharmacie 1873. Carrara. Gazz. chim. XXI.

[7]) Hooper. Pharm. Journ. and Transact. 1891. 1073. 617.

[8]) Schmiedeberg. Archiv f. exp. Pathol. und Pharmacol. Bnd. 16. 1882.

schaften, wie zum Beispiel: Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln, ebenso seine empirische Zusammensetzung mit denen des Periplocins übereinstimmt. Leider sind aber bis jetzt unsere Kenntnisse über dieses Schmiedebergsche Digitalin so unvollständig und ungenügend, dass es noch nicht möglich ist, irgend welche sicheren Schlüsse über Identität oder nahe Verwandtschaft dieser beiden organischen Verbindungen zu ziehen.

Dessenungeachtet scheint es mir, wenn man z. B die Beobachtung von Walz[1]) berücksichtigt, der aus der *Digitalis purpur.* ein krystallinisches Digitalin dargestellt, dem er zwar eine andere, von dem Schmiedebergschen Digitalin abweichende Formel und chemische Zusammensetzung giebt, welches jedoch optisch aktiv ist und die Polarisationsebene nach links und zwar um -30^0 dreht, dann weiter die Ähnlichkeit einiger physikalischen und chemischen Eigenschaften des Periplocins mit den wirksamen glykosidischen Körpern, die von vielen Forschern aus der Digitalis gewonnen worden, in Betracht zieht, der Gedanke nahe liegt, dass, wenn noch genauere Beobachtungen über die hier angeregte Frage vorliegen werden, das Periplocin als isomer oder polymer des Digitins von Schmiedeberg erkannt werden wird oder überhaupt des glykosidischen Körpers, welches die spezifische Wirkung der Digitalis auf die Herzthätigkeit und den Blutdruck bedingt.

Dass alle Digitalis ähnlich wirkenden Glykoside im allgemeinen, speziell aber Digitalin, Periplocin, Strophantin, Ouabain, aller Wahrscheinlichkeit nach auch chemisch unter einander verwandt sind, zwischen ihnen ein gewisses genetisches Band existiert, darauf deutet unter anderem der Umstand, dass beim Vergleichen der, für das Periplocin festgestellten Molekularformel mit der Formel, welche Arnaud dem von ihm aus dem Holze der *Acanthera Ouabaio* gewonnenen Glykoside Ouabain giebt[2]) letzteres gleichsam als Aldehyd des Periplocins oder Digitalins erscheint, da es nur um zwei Atome Wasserstoff in seinem Moleküle weniger enthält als die letzteren. Das Strophantin endlich wird gegenwärtig schon von vielen Chemikern als Methylderivat des Ouabains angesehen. Eine endgültige Lösung dieser höchst interessanten Frage gehört natürlich der Zukunft an, doch ist es möglich, dass die noch unbeendigten Arbeiten Kilianis[3]) über die wirksamen Bestandteile der *Digitalis purpurea* uns die Möglichkeit,

---

[1]) Husemann und Hilger. Pflanzenstoffe, Walz's Digitalinpräparate.

[2]) Arnaud. Compt. rend. 106.

[3]) Kiliani, Archiv für Pharmacie 1895.

geben werden das Verhältnis zwischen den Digitalinen und unserem Periplocin genauer zu präzisieren.

Erklärung der Abbildungen.

No. 1. *A.* Querschnitt; *B.* Längsschnitt des Periplocastammes; *a.* Korkschicht; *b.* Collenchym; *b.* Mittelrinde; *i.* Innenrinde; *d.* Holzschicht; *e.* Mark; *sc.* Sklerenchymzellen; *dl.* Bastzellen; *M.* Milchsaftgefässe; *kp.* Kalkoxalatkrystalle; *c.* Holzgefässe.

No. 2. *A.* Samen mit Haarschopf; *B.* Querschnitt des Samens; *D.* reife geöffnete Fruchtkapsel mit Samen; *o.* Samenschale; *e.* Endosperm: *c.* Cotyledonen; *p.* Plumula; *m.* Raphe; *kp.* Krystalle von oxalsaurem Kalke.

Tomsk, den 16. Januar 1897.

Mitteilungen aus dem Laboratorium von Schimmel & Co. in Leipzig.

Über Basilicumöl.

Von J. Bertram und H. Walbaum.

(Eingegangen den 13. Februar 1897.)

Das Basilicumöl wird in Frankreich und Spanien sowie auf der Insel Réunion aus dem blühenden Kraute von *Ocimum Basilicum* durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen. Die Produktion ist nicht bedeutend, da das Öl nur für Parfümeriezwecke eine bescheidene Verwendung findet. In Deutschland, wo die Basilienpflanze ebenfalls gut gedeiht und oft in Gärten gezogen wird, ist dieselbe neuerdings in grösserem Mafsstabe von der Firma Schimmel & Co. in Miltitz bei Leipzig angebaut worden.

Obgleich das Basilicumöl schon seit langen Jahren bekannt ist, so sind doch bisher keine ausführlichen Untersuchungen über seine Zusammensetzung veröffentlicht worden.

In der chemischen Litteratur finden sich darüber nur zwei kurze Notizen. Nach Bonastre[1]) enthält das Basilicumöl einen festen Bestandteil den „Basilicumcamphor". Dumas und Peligot[2]) haben diese Substanz analysiert und festgestellt, dass sie die Zusammensetzung $C_{10}H_{22}O_8$ hat.

[1]) Journal de Pharm. 1831. 647.

[2]) Liebigs Annalen 14, 75.