

22208

7844

Pharmakologische Untersuchungen
über
Ammoniacum, Sagapenum
und
Opoponax.

INAUGURAL-DISSERTATION,

welche

mit Bewilligung der Hochverordneten
Medicinischen-Facultät der Kaiserlichen Universität zu

DORPAT

zur Erlangung

des

Doctorgrades

öffentlich vertheidigen wird

Franz Przeciszewski.



~~48889~~

DORPAT:

Buchdruckerei und Lithographische Anstalt von Carl Schulz.

1861.

4487

I m p r i m a t u r

haec dissertatio ea lege, ut simulac typis fuerit excusa, numerus exemplorum praescriptus tradatur collegio ad libros explorandos constituto.

Dorpati Livon. die XXIV. m. Jan. anni MDCCCLXI.

N^o 16.
(L. S.)

Dr. Buchheim,
med. ord. h. t. Decanus.

D
453611

Seinen vielgeliebten Onkeln

Adolph Preciszewski

Adelsmarschall und Ritter

und

Hieronimus Preciszewski

Adelsmarschall und Ritter

hochachtungsvoll

der Verfasser.

Der Zweck vorliegender Arbeit war, das Verhalten einiger bis jetzt pharmakologisch gar nicht untersuchter Gummiharze im Körper näher kennen zu lernen, und besonders die in diesen Drogen enthaltenen Harze in's Auge zu fassen. Die Schicksale, welchen letztere im Organismus anheimfallen, waren bis jetzt sogut, wie gar nicht bekannt, und erst die von meinem geehrten Collegen Semmer angestellte Versuchsreihe über die Asafötida- und Galbanumharze hat darüber nähere Auskunft geliefert. In Anschluss an diese Arbeit sind die vorliegenden Untersuchungen auf göttigen Rath meines hochgeschätzten Lehrers, des Herrn Prof. Buchheim, unter dessen lehrreicher und mich zur aufrichtigsten Dankbarkeit veranlassender Anleitung unternommen worden. Die schon von Semmer ¹⁾ in Anwendung gebrachte Untersuchungsmethode wurde auch von mir befolgt, und erwies sich für die zu erstrebenden Zwecke als vollkommen ausreichend; sie zeichnet sich von den 'bis jetzt angewandten Verfahrensweisen besonders dadurch aus, dass die zu analysirenden Gummiharze zuerst mit Aether ausgezogen werden, wodurch die Scheidung der mit den Basen sich verbindenden Harze von den indifferenten bedeutend erleichtert wird. Den bis jetzt an-

1) Semmer, Disquisit. pharmacol. de Asa foetida et Galbano. Dorp. 1860.

gestellten Analysen der in Rede stehenden Drogen zufolge hat man überall nur ein Harz unterschieden, manchmal mit der Bemerkung, dass ein Theil desselben in Aether unlöslich ist. Dieses Verhalten ist den sauren Harzen eigenthümlich, welche nur sehr schwer von Aether, leichter dagegen von einem Gemisch desselben mit ätherischen Oelen und indifferenten Harzen gelöst werden.

Ich muss zum Schluss noch bemerken, dass ich keineswegs beabsichtige, auf meine Erfahrungen gestützt, allendlich über den arzneilichen Werth der von mir untersuchten Drogen zu urtheilen. Vorläufig suchte ich nur die Eigenschaften und das pharmakologische Verhalten der einzelnen Bestandtheile derselben genauer kennen zu lernen um dadurch wenigstens eine Seite der Frage über die therapeutische Brauchbarkeit der genannten Gummiharze zu erledigen. Denn es lässt sich nicht leugnen, dass reine Stoffe sich anders verhalten können, als die Gemische derselben, und es muss also weiteren Untersuchungen überlassen werden, darüber zu entscheiden, ob bei den in Rede stehenden Drogen derartige Verhältnisse obwalten.

I. Ammoniacum.

Die unter dem Namen Ammoniacum bekannte Droge ist der durch Einschnitte in den Stengel gewonnene und an der Luft eingetrocknete Saft von Dorema Ammoniacum Don. Derselbe ist schon wenigstens seit 800 Jahren als Arzneimittel angewandt, aber erst im Anfange dieses Jahrhunderts in Bezug auf seine Bestandtheile näher untersucht worden. Die qualitative und quantitative Analyse wurde von Kalmeyer ¹⁾, dann von Buchholz ²⁾, Braconnot ³⁾ und Hagen ⁴⁾ vorgenommen. Die Untersuchungsmethode bestand im Allgemeinen darin, dass, nachdem die Harze mit Weingeist extrahirt waren, der Rückstand mit Wasser behandelt wurde, um dadurch das Gummi zu gewinnen; das ätherische Oel suchte man durch Destillation mit Wasser darzustellen. Die einzelnen Analysen stimmen nicht in allen Punkten überein; die Menge des Harzes wird sehr verschieden angegeben und schwankt zwischen 53 und 72^o/_o, ebenso verhält es sich mit der des Gummi und der in Alkohol und Wasser unlöslichen Stoffe. Dieser Umstand lässt sich wohl dadurch erklären, dass die Zusammensetzung der pflanzlichen

1) Schwarze's pharmakologische Tabellen 2. Ausg. 2.

2) Gmelin's Handbuch der Chemie II.

3) Annal. de Chimie LXVIII.

4) Schwarze's pharmakologische Tabellen.

Producte von der Beschaffenheit des Bodens, von den Witterungsverhältnissen u. s. w. mannigfach beeinflusst wird und dem entsprechend bedeutende Differenzen darbieten kann. — Das Harz des Ammoniacum wird als röthlich, geschmacklos, in Alkalien und Alkohol vollkommen und in Aether nur zum Theil löslich beschrieben. Das ätherische Oel wird von allen Autoren, Braconnot ausgenommen, als constanter Bestandtheil des Ammoniakgummi bezeichnet.

In Betreff der Einwirkung dieser Droge auf den Organismus sind Versuche von Trousseau und Pidoux ¹⁾ angestellt worden; sie konnten das Gummiharz zu 2 Drachm. auf einmal einnehmen, ohne auffallende Functionstörungen zu beobachten; die Wege, auf welchen das Mittel aus dem Organismus entfernt wird, und etwaige Veränderungen, welche es dabei erleiden könnte, wurden bei diesen Untersuchungen nicht näher berücksichtigt. Ueber das Verhalten der einzelnen Bestandtheile des Ammoniakgummi im Körper sind bis jetzt keine Versuche angestellt worden.

Das mir zu Gebote stehende Droge war das sogenannte Ammoniakgummi in Stücken oder Masson, welche ihrerseits zum Theil aus mehr oder weniger rundlichen, verschieden grossen bräunlichen Thränen, zum Theil aus weicher Masse und mannigfaltigen Verunreinigungen bestanden und durch einen eigenthümlichen Geruch und scharfbitteren Geschmack ausgezeichnet waren.

Vierzehn Unzen davon wurden der Extraction mit Aether in der Weise unterworfen, dass derselbe zweimal täglich erneuert wurde. Die Flüssigkeit farbte sich deutlich gelb, und bekam eine klebrige Beschaffenheit. Zuerst wurde sie so lange stehen gelassen, bis alle mechanisch mitgenommenen nicht auf-

1) Traité de Therapeut.

gelösten Partikeln zu Boden fielen, die klare Flüssigkeit wurde dann vorsichtig abgossen, mit Kalilauge versetzt und geschüttelt; sie theilte sich sofort in zwei scharf abgegrenzte Schichten, von denen die untere dunkelbraun und vollkommen undurchsichtig, die obere durchsichtig und gelb gefärbt erschien, indem ein Theil des Harzes in Verbindung mit Kali zu Boden sank, während die andere nebst dem ätherischen Oel in der ätherischen Auflösung den oberen Theil des Gefässes einnahm. Dieses Verhalten diente uns zur Scheidung des mit den Basen sich verbindenden Harzes von dem indifferenten, da die oben sich befindende ätherische Flüssigkeit fast vollständig von der unteren wässrigen Schicht abgossen werden konnte. Der Aether wurde aus der ersteren durch Destillation entfernt und dadurch das indifferente Harz, in dem ätherischen Oel aufgelöst, erhalten. Die beschriebene Behandlungsweise des Ammoniakgummi setzte ich so lange fort, bis der aufgegossene Aether sich fast gar nicht farbte und bei der Destillation nur einen sehr unbedeutenden Rückstand zurückliess.

Das saure Harz.

Die aus der ätherischen Flüssigkeit ausgeschiedene wässrige Lösung des harzsauren Kali wurde zuerst durch Destillation von dem darin sich noch befindenden Aether befreit, mit Wasser verdünnt und filtrirt. Das Filtrat, mit einer Salamiaklösung versetzt, entwickelte einen starken Geruch nach Ammoniak, während der grösste Theil des Harzes zu Boden fiel, weil das Ammoniak nur eine sehr unbedeutende Menge davon aufzulösen vermag. Der für sich gesammelte Niederschlag wurde mehrere Male mit Wasser gekocht, um ihn von Chlorkalium und Salamiak zu befreien, und dann getrocknet. In dieser Weise erhalten, erscheint das Harz als eine hellbraune, an der Luft dunkler werdende, im kochenden Wasser leicht schmelzbare

Masse, welche nach dem Erstarren hart und spröde wird, und in diesem Zustande weder besonderen Geschmack noch Geruch besitzt.

Auf dem Platinblech verbrennt das Harz mit stark rus-sender Flamme, ohne einen Rückstand nachzulassen; dabei ent-wickelt sich ein harziger nicht unangenehmer Geruch. In einem trockenen Probierröhrchen erhitzt, schmilzt das Harz und ent-wickelt dicke Dämpfe, welche sauerlich riechen und in Gestalt brauner Oeltropfen an der Wand des Gläschens sich verdichten; die Anwesenheit von Schwefelwasserstoff konnte dabei nicht nachgewiesen werden.

In Bezug auf das Verhalten dieses Harzes in den Lösungs-mitteln hebe ich Folgendes hervor.

Kalilauge löst es vollkommen auf, die Solution nimmt, je nach der Verdünnung, verschiedene Nuancen von Braun an.

In kochendem Ammoniak löst es sich nur in einer sehr geringen Menge, wobei die Flüssigkeit sich trübt und bräunlich gefärbt erscheint. In kohlensaurem Natron verhält es sich auf ganz ähnliche Weise.

Concentrirte Schwefelsäure giebt damit eine dunkelbraun gefärbte Lösung; auf Zusatz von Wasser scheidet sich das Harz aus derselben in Flocken aus.

In Salz- und Essigsäure ist dasselbe unlöslich.

Weingeist löst das Harz leicht auf, durch Ammoniak wird es daraus zum grössten Theil wieder gefällt.

In kochendem Benzol löst es sich fast vollständig auf, scheidet sich aber nach dem Erkalten zum Theil wieder aus. Aether und Chloroform nehmen davon nur sehr geringe Quan-titäten auf.

Versuch mit dem sauren Harze. Eine Unze desselben wurde mit etwas medicinischer Seife und spirit. sapon. zu Pillen verarbeitet; die Hälfte verbrauchte ich zur Prüfung der

Wirkungsintensität des untersuchten Stoffes, indem ich, von ei-ner kleinen Dose anfangend, immer zu grösseren fortschritt. Da ich mich bald überzeuge, dass mein Wohlbefinden nicht im geringsten dadurch beeinträchtigt wurde, so nahm ich gleich nach der erfolgten Stuhlentleerung eine halbe Unze des Harzes ein, um dann die Faeces und den Harn zu untersuchen. Ob-gleich die Dosis verhältnissmässig gross war, so wurde ich je-doch nicht im mindesten dadurch belästigt. Die nach 25 Stan-den in normaler Weise entleerten Faecalmassen wurden im Wasserbade getrocknet, dann gepulvert und endlich wiederholt mit kochendem Weingeist ausgezogen; darauf wurde die filtrirte Flüssigkeit abgedampft und der Rückstand in warmer Kalilauge gelöst, die Lösung filtrirt und mit Salamiaksolution versetzt. Diese letztere erzeugte einen Bodensatz, der, in Wasser gekocht und getrocknet, etwa 3½ Drachm. wog und alle Eigenschaften des zum Versuch verwendeten Harzes darbot.

Der 24 St. lang nach der Einnahme der Pillen gesam-melte Harn erschien normal; nach Zusatz von Salzsäure konnte man darin keine Trübung wahrnehmen, erst nach einiger Zeit entstand ein röthlicher Bodensatz von Harnsäure. Die ganze Harnmenge wurde bis zur Syrupconsistenz eingedampft und mit Aether ausgezogen; nachdem dieser durch Destillation entfernt war, blieb nur ein sehr unbedeutender bräunlicher Rückstand zurück. Derselbe löste sich zum grössten Theil in kochendem Wasser auf, nur eine sehr geringe Quantität einer dunkelbrau-nen beim Kochen schmelzenden Substanz blieb ungekocht und ist aller Wahrscheinlichkeit nach für das in die Blutbahn überge-gangene Harz zu halten. Der im Wasser lösliche Theil des aetherischen Harnextractes bestand aus Benzoesäure, welche sich bei etwas längerem Stehen des Harns aus Hippursäure gebildet hatte.

Das indifferente Harz und das aetherische Oel.

Das gewöhnliche Verfahren, welches zur Trennung der aetherischen Oele und Harze angewandt wird, besteht darin, dass man das Gemisch mit Wasser so lange destillirt, bis das Oel, zugleich mit Wasserdämpfen übergehend, möglichst vollständig entfernt ist. Man hat dabei den Vortheil, dass die Zersetzung des aetherischen Oels verhütet wird. Diese Methode konnte aber nicht gut in Anwendung gezogen werden, da zur Zeit, in welcher ich meine Untersuchungen anstellte, das pharmakologische Institut noch sehr unvollständig eingerichtet war, so dass derartige Destillation mit grossem Zeitaufwand und vielen Unbequemlichkeiten verbunden sein müsste. Aus diesem Grunde wurde die Destillation im Oelbade vorgezogen, welche nur darin unzweckmässig erscheinen kann, dass bei Anwendung höherer Temperatur ein kleiner Theil der zu destillirenden Masse zersetzt wird. Es dürfte aber diesem Uebelstande kaum ein grosses Gewicht beigelegt werden, da es mir nicht auf die genaue quantitative Analyse ankam; es handelte sich bloss um die Darstellung des mir zu den pharmakologischen Versuchen erforderlichen Materials, d. h. vorzugsweise der Harze, deren Eigenschaften durch die genannte Trennungsmethode nicht in der Weise beeinträchtigt werden, dass die Zuverlässigkeit der damit anzustellenden Experimente dadurch leiden sollte.

Es wurde nun das Gemisch des indifferenten Harzes und des aetherischen Oels der Destillation im Oelbade unterworfen; die Steigerung der Temperatur erfolgte sehr langsam, was vermittelst des in die zu destillirende Flüssigkeit eingesenkten Thermometers regulirt werden konnte. Nachdem etwas Wasser überdestillirt war, gingen etwa bei 160° C. die ersten hellgelb gefärbten Tropfen des aetherischen Oels über; mit der Erhöhung der Temperatur veränderte dasselbe allmählig seine Farbe, in-

dem es immer dunkeler erschien. Bei 260° waren die übergehenden Tropfen schon ganz braun gefärbt, woraus man schliessen könnte, dass das Oel in grösserem Masse zersetzt wurde; aus diesem Grunde setzte ich die Destillation nicht weiter fort. Schon im Anfänge derselben war ein mit einer Lösung des essigsauren Bleioxyds befeuchteter Papierstreifen in die Vorlage eingeschoben; etwa bei 174° konnte ich deutlich die ersten Spuren der braunen Färbung an demselben bemerken, welche bald an Ausdehnung und Intensität zunahm. Diese Erscheinung konnte nur auf die Entwicklung von Schwefelwasserstoff bezogen werden, welche durch die Zersetzung der ziemlich stark erhitzten in der Retorte befindlichen Flüssigkeit bedingt war, und dem entsprechend mit der Steigerung der Temperatur gleichen Schritt hielt, indem sie bei weiterem Fortgange der Destillation immer stärker und schneller auftretende Schwärzung des Bleipapiers verursachte.

Nach beendeter Destillation wurde der noch heisse flüssige Rückstand aus der Retorte ausgegossen, worauf er bald zu einer festen Masse erstarrte. — Dieselbe erscheint schwarzbraun gefärbt, sehr hart und brüchig, ist geschmack- und geruchlos, verbrennt ohne Rückstand mit stark russender Flamme und verbreitet dabei einen harzigen Geruch; in einem trockenen Probegläschen erhitzt, zeigt sie deutliche Schwefelwasserstoffentwicklung.

Gegen die Lösungsmittel verhält sich das indifferente Harz in folgender Weise.

Kochende Kalilauge löst nur eine sehr geringe Menge davon und färbt sich dabei hellgelb.

In kohlensaurem Natron und Ammoniak ist das Harz auch beim Kochen vollkommen unlöslich.

Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit dunkel-

braunrother Färbung leicht auf und wird durch vieles Wasser wieder gefällt.

In Salz- und Essigsäure löst es sich weder kalt noch beim Kochen.

In Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Elaychlortür ist es dagegen ziemlich leicht löslich.

Eine Portion dieses Harzes unterwarf ich der trockenen Destillation, indem sie in einer Glasretorte unmittelbar durch eine Weingeistflamme erhitzt wurde. Es ging dabei ein braunes stark sauer reagirendes und säurlich riechendes Oel über, dem eine geringe Quantität Wasser beigemischt war. Die Entwicklung von Schwefelwasserstoff war ziemlich stark und konnte im ganzen Verlaufe der Destillation beobachtet werden. Diese letztere wurde so lange fortgesetzt, bis die stark erhitzte Masse in die Höhe stieg und die ganze Retorte erfüllte. Der erkaltete Rückstand erscheint sehr hart, glänzend und porös, und ist offenbar zum grossen Theil verkohlt, verbrennt aber noch mit russender Flamme.

Versuch mit dem indifferenten Harze. Eine Unze davon wurde zu Pillen verarbeitet und beim Gebrauch derselben die gleiche Vorsicht beobachtet, wie bei dem Versuch mit dem sauren Harze. Auch diesmal konnte ich ohne Nachtheil die Dosen steigern und nahm zuletzt eine halbe Unze der zu untersuchenden Substanz unmittelbar nach der stattgehabten Stuhlentleerung ein, ohne darnach erwähnenswerthe Symptome wahrnehmen zu können. Die Verdauung ging in gewöhnlicher Weise von statten und es erfolgte nach Verlauf von 23 St. eine normale Defaecation. Die dabei entleerten Massen wurden im Wasserbade getrocknet, gepulvert, mehrmals mit kochendem Weingeist ausgezogen und das darin Gelöste durch Filtration rein erhalten; darauf wurde das Filtrat eingedampft und der Rückstand mit Aether ausgezogen; nach dem Abdstilliren des Ac-

thers blieb eine harte schwarzbraune Masse zurück, welche c. 3½ Drachm. wog und alle Eigenschaften des zum Versuch verwendeten Harzes zeigte. Der während des Verweilens des Harzes im Körper gesammelte Harn erschien normal; er wurde zur Syrupconsistenz eingedampft und dann mit Aether ausgezogen. Das aetherische Extract enthielt eine geringe Menge Hippursäure und etwa 2 gr. einer schwarzbraunen, in kochendem Wasser unlöslichen, aber darin schmelzenden harzigen Materie, welche, im Probegläschen erhitzt, deutlich nachweisbare Entwicklung von Schwefelwasserstoff zeigte. Aus diesem Verhalten liess sich mit Bestimmtheit schliessen, dass wir mit einem kleinen Theil des in den Körper aufgenommenen Harzes zu thun hatten.

Das durch die Destillation im Oelbade gewonnene aetherische Oel des Ammoniacum ist röthlich gelb gefärbt, wird aber beim Stehen an der Luft fast ganz roth; es schmeckt säuerlich und zugleich etwas brennend, hat einen eigenthümlichen Geruch und röthet stark das Lakmuspapier. Um etwaigen Schwefelgehalt dieses Oeles nachzuweisen, wurde ein Theil davon längere Zeit mit kochender Salpetersäure behandelt; die Einwirkung war im Anfange sehr stark, später weniger energisch. Das aetherische Oel verwandelte sich dabei in eine harzige Masse, welche in Kalilauge mit rother Farbe sich löste. Nachdem die Einwirkung beendigt war, wurde die saure Flüssigkeit stark mit Wasser verdünnt, filtrirt und mit Chlorbarium versetzt; da aber dieses letztere keine Trübung erzeugte, so musste man schliessen, dass durch die Oxydation des untersuchten Oeles keine Schwefelsäure gebildet worden war.

Das bei der trockenen Destillation erhaltene Oel wurde auf gleiche Weise mit Salpetersäure behandelt, gab aber ebenfalls keinen Schwefelgehalt zu erkennen.

Nach der Behandlung mit Aether blieb ein beträchtlicher Theil des zur Untersuchung verwendeten Ammoniakgummi zurück. Dieser Rest wurde getrocknet, dann mit kochendem Weingeist möglichst vollständig ausgezogen, die alkoholische Flüssigkeit filtrirt und zur Trockne eingedampft. Das Extract bestand aus einer harzigen braun gefärbten Masse, welche sich genau so verhielt, wie das aus dem ätherischen Auszug durch Kali ausgeschiedene saure Harz und dem zufolge als diesem identisch betrachtet werden muss. Da das saure Harz an und für sich nur äusserst wenig in Aether löslich ist, so kann der Umstand, dass trotzdem ein Theil davon durch Aether extrahirt werden konnte, nur auf die Weise erklärt werden, dass man annimmt, das saure Harz könne sich in einer ätherischen Solution des indifferenten Harzes und des flüchtigen Oels leichter lösen, als in reinem Aether. Man könnte zwar dagegen einwenden, dass das saure Harz nicht als solches durch den Aether ausgezogen werde, sondern das indifferente Harz erst in Folge der Behandlung mit Kali sich oxydire und saure Eigenschaften annehme; dagegen spricht aber schon die Anwesenheit des sauren Harzes in dem in Aether unlöslichen Theil des Ammoniacum, so wie der Umstand, dass die Ausscheidung des sauren Harzes aus der ätherischen Lösung durch Kali fast augenblicklich zu Stande kommt, was bei der Umbildung des indifferenten Harzes in das saure kaum möglich wäre. Auch müsste sich in diesem Fall eine grössere Menge des ersteren in Kalilauge lösen, was, wie oben erwähnt, nicht stattfindet. —

Das Gummi des Ammoniacum.

Der in Aether und Weingeist unlösliche Theil des Ammoniacum wurde so lange mit Wasser behandelt, bis dasselbe nach dem Abdampfen fast ganz keinen Rückstand zurückliess; die Flüssigkeit wurde filtrirt und im Wasserbade eingedickt, dann

mit etwas Salzsäure versetzt und endlich das Gummi durch Weingeist niedergeschlagen. Dasselbe fiel als eine zähe weissliche Masse zu Boden, nachdem aber die darüber sich befindende Flüssigkeit entfernt wurde, bräunte es sich in Folge der Einwirkung von Luft. Dieser Niederschlag wurde von neuem in Wasser aufgelöst, filtrirt und dann eingedampft. Das auf diese Weise erhaltene Gummi erscheint durchsichtig und bräunlichgelb gefärbt und lässt nach dem Verbrennen eine unbedeutende Menge von Asche zurück. In seinem Verhalten gegen Eisenchlorid, Borax und Wasserglas stimmt es mit dem gewöhnlichen arabischen Gummi vollkommen überein. —

Nachdem das Ammoniacum mit Aether, Weingeist und Wasser behandelt worden war, blieb ein verhältnismässig unbeträchtlicher Theil (etwa 7 Drachm.) zurück, der durch die genannten Lösungsmittel nicht weiter verändert werden konnte. Derselbe bestand nach dem Trocknen aus einzelnen harten, dunkelbraun gefärbten Stücken, in welchen zum Theil eine homogene in Wasser etwas aufquellende Materie, zum Theil Fragmente verschiedener Pflanzentheile unterschieden werden konnten. Dieses Gemenge verbrennt mit nicht russender Flamme und lässt etwa 20% Asche zurück. Dieselbe besteht vorzüglich aus kohlensaurem Kalk, Sand, etwas Magnesia und Gyps.

II. Sagapenum.

Die Mutterpflanze des Sagapenum oder Scrapinum ist nicht mit Sicherheit bekannt; wahrscheinlich stammt es von *Ferula persica* Willd. und *Ferula Szowetiana* Dec. her. Es war schon

Hippokrates bekannt und galt lange Zeit mit gleicher Berechtigung als Arzeneimittel, mit welcher es später verworfen wurde.

Das Sagapenum ist von Pelletier¹⁾ und Brandes²⁾ analysirt worden; sie fanden darin c. 50% Harz, welches nur zum Theil in Aether löslich war, c. 32% Gummi, 3,73% ätherischen Oels, etwas apfel- und phosphorsauren Kalk und einige Verunreinigungen.

Das von mir zur Untersuchung benutzte Praeparat erschien als eine festweiche, klebrige, ziemlich homogene Masse von brauner Farbe, knoblauchartigem Geruch und scharfem Geschmack, mit geringer Beimengung fremdartiger Stoffe.

Ungefähr ein Pfund von diesem Praeparate wurde in kleine Stücke zertheilt und in der schon beschriebenen Weise mit Aether behandelt. Es liess sich dadurch ein sehr bedeutender Theil der ganzen Menge ziemlich leicht ausziehen, und auch hier trennte sich die ätherische Flüssigkeit auf Zusatz von Kalilauge fast augenblicklich in zwei Schichten, wie wir das schon bei Ammoniacum beobachtet haben.

Das indifferente Harz und das ätherische Oel.

Die durch Destillation von Aether befreite Auflösung des indifferenten Harzes in dem flüchtigen Oel stellt sich als eine röthlichbraune, verhältnissmässig leichtfliessende, wie das Gummiharz selbst riechende und schmeckende Masse dar. Sie wurde ebenfalls der Destillation im Oelbade unterworfen, welche folgendermassen vor sich ging. Das fast ganz farblose durchsichtige Oel fing bei 153° an zu destilliren; in ziemlich kurzer Zeit farbte es sich etwas dunkeler und zugleich konnte ich (etwa bei 164°) die ersten Spuren des sich entwickelnden

Schwefelwasserstoffs nachweisen, welcher bei der, wenn auch sehr allmählig erfolgenden Temperatursteigerung in immer reichlicher Menge gebildet wurde, so dass ein in die Vorlage eingeschobener mit Bleilösung befeuchteter Papierstreifen fast augenblicklich und zwar sehr intensiv geschwärzt erschien. Bei sehr vorsichtiger Temperaturerhöhung konnte die Destillation ziemlich weit geführt werden, ohne dass das übergehende Oel wesentlich verändert wurde; erst bei 280° fing es an sich grünlich zu färben, wesshalb die Destillation unterbrochen werden musste.

Das noch heiss ausgegossene grünlichschwarz aussehende Harz erstarrte beim Erkalten nicht vollkommen, woraus man schliessen konnte, dass noch etwas Oel darin enthalten war. Um dasselbe vollends zu entfernen, wurde das Harz, mit Wasser übergossen, unter beständigem Ersatz des verdampften Wassers längere Zeit bei einer dem Kochpunkte des Wassers nahe liegenden Temperatur erhalten. Auf diese Weise gelang es das Oel fast vollständig zu eliminiren und das Harz in vollkommen festem Zustande zu erhalten.

Dasselbe ist sehr dunkel gefärbt, geruch- und geschmacklos, verbrennt mit stark russender Flamme ohne Aschenrückstand; im Probegläschen erhitzt, entwickelt es weissliche sich zu Oeltropfen condensirende Dämpfe und leicht nachweisbaren Schwefelwasserstoff. Auch durch Behandlung des Harzes mit kochender Salpetersäure konnte der Schwefelgehalt desselben nachgewiesen werden, indem dabei Schwefelsäure in nicht beträchtlicher Menge gebildet wurde.

Kalilauge löst selbst beim Kochen nur sehr geringe Mengen des Harzes auf.

In Ammoniak und kohlsaurem Natron ist es unlöslich.

Concentrirte Schwefelsäure löst es mit tiefbraunrother Farbe vollständig auf; im Anfange der Einwirkung bemerkt

1) Bulet. de Pharm. III.

2) Gmelin's Handbuch der Chemie. II.

man deutliche, aber schnell vergehende Fluorescenz; durch vieles Wasser wird das Harz aus der schwefelsauren Lösung in Flocken ausgeschieden.

In Salzsäure löst es sich nur spurweise auf, die Flüssigkeit färbt sich rosenroth.

In Essigsäure ist das Harz vollkommen unlöslich.

Von Weingeist, Aether, Benzol und Chloroform wird es dagegen leicht aufgelöst.

Versuch mit dem indifferenten Harze. Eine halbe Unze desselben wurde auf einmal in Pillenform kurz nach der erfolgten Defaecation eingenommen, welche Menge ohne alle Beschwerden vertragen werden konnte und keine auffallenden Erscheinungen hervorrief. Die nach etwa 25 Stunden entleerten Faecalmassen wurden derselben Behandlungsweise unterworfen, welche wir schon bei dem indifferenten Harz des Ammoniacum in Anwendung gezogen hatten. Die dadurch gewonnene Harzmenge betrug über $3\frac{1}{2}$ Drachm. und hatte alle Eigenschaften des zum Versuch dienenden Harzes.

Aus dem Urin liess sich ebenfalls auf die schon beschriebene Weise eine sehr geringe Menge Harz gewinnen, welches daran erkannt werden konnte, dass es, in einem Proberöhrchen erhitzt, Schwefelwasserstoff entwickelte.

Versuch mit dem aetherischen Oel. Das bei der Destillation im Oelbade erhaltene schmutzig grün ansiehende aetherische Oel des Sagapenum reagirt sauer und besitzt einen knoblauchartigen Geruch und scharfen aromatischen Geschmack. Es wurde mittelst einer Pipette von dem mitübergegangenen, am Boden des Gefässes angesammelten Wasser abgenommen und dann durch Chlorcalcium getrocknet. Um den Schwefelgehalt dieses Oels nachzuweisen, wurde eine kleine Menge desselben mit kochender Salpetersäure behandelt, wodurch es sich in kurzer Zeit in eine harzige, in Kalilauge lösliche Masse ver-

wandelte. In der mit Wasser verdünnten und dann filtrirten salpetersauren Flüssigkeit erzeugte Chlorbaryum einen ansehnlichen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt; daraus muss man also schliessen, dass das flüchtige Sagapenumoel eine beträchtliche Menge Schwefel enthält und in seiner Zusammensetzung dem Asafoetidaeel nahe kommt, wofür auch die nahe botanische Verwandtschaft der Mutterpflanzen einen Beleg liefert. Da der in den organischen Verbindungen enthaltene Schwefel bei der Zersetzung derselben im Körper meist zu Schwefelsäure oxydirt zu werden pflegt, so erschien es von Interesse zu untersuchen, ob dieses Verhalten auch bei Sagapenumoel stattfindet.

Ein Versuch zu demselben Zweck ist schon von Sommer¹⁾ mit dem Asafoetidaeel angestellt und beruht auf der Bestimmung des Schwefelsäuregehaltes des Urins mehrere Tage vor, und einige nach der Einnahme des Oels, um die etwaige Zunahme der Schwefelsäure in dem Harn nachzuweisen. Die Untersuchung des bei gewöhnlicher Lebensweise secernirten Urins ergab folgende Resultate:

Tag.	Menge des in 24 St. secernirten Harns in Gramm.	Absolute Menge der Schwefelsäure in Grm. (Mittel aus 2 Analys.)	Bemerkungen.
1	1310	3,362	Die Nahrung bestand zu grössten Theil aus animalischen Stoffen.
2	1369	3,421	
3	1491	2,855	
4	1681	3,215	
5	2032	3,168	
6	2106	3,280	
7	1863	2,752	
8	1580	3,224	
9	2038	2,645	
10	2156	3,142	

1) A. a. O. p. 20.

Aus diesen Analysen ergibt sich der mittlere Schwefelsäuregehalt des Urins als 3,106 Grmm.

Am 11ten Tage wurden 60 Tropfen des Sagapenumoels (1,839 grm. an Gewicht) in drei Dosen eingenommen; die einzigen auffallenden Erscheinungen darnach waren häufiges unangenehmes Aufstossen und ein paar Stunden nach der Einnahme andauernder Geruch aus dem Munde, wobei übrigens nicht mit Sicherheit zu entscheiden war, ob dieser Geruch durch die Exhalation des Oels durch die Lungen oder durch Aufstossen veranlasst war. Der am 11ten, 12ten und 13ten Tage gesammelte Urin bot nachfolgenden Schwefelsäuregehalt.

Tage.	Menge des in 24 St. secernirten Harns in Grammes.	Absol. Menge der Schwefelsäure in Grm. (Mittel aus 2 Analysen.)
11	2253	2,927
12	1840	2,760
13	2112	3,132

Aus dieser Zusammenstellung lässt es sich leicht einsehen, dass der Schwefelsäuregehalt des Urins in Folge von innerem Gebrauch des Sagapenumoels nicht im mindesten zugenommen hat; er erreicht nicht einmal das Maximum der im normalen Urin vorgefundenen Schwefelsäuremenge (d. h. 3,421 Grmm.), und sein Mittel (2,963 Grmm.) bleibt sogar hinter dem aus den oben stehenden 10 Analysen berechneten zurück. Aus dieser Untersuchung glauben wir also schliessen zu dürfen, dass das aetherische Sagapenumoel im Körper nicht zersetzt wird, wie es auch von Semmer für das Asafoetidaöl nachgewiesen worden ist.

Die trockene Destillation des indifferenten Sagapenumharzes wurde von reichlicher Schwefelwasserstoffentwicklung

begleitet und lieferte eine beträchtliche Menge eines schön blau gefärbten, brenzlich riechenden und sauer reagirenden Oels. Nach einiger Zeit bildete sich in demselben ein geringer grauer Niederschlag, welcher auf einem kleinen Filter gesammelt und getrocknet wurde. Beim Erhitzen (zwischen zwei Uhrgläsern) schmolz diese Substanz zu einer braunschwarzen Masse und sublimirte dann in feinen buschelförmig angeordneten Nadeln. Sie ist in kochendem Wasser löslich, scheidet sich aber beim Erkalten zum grössten Theil wieder aus; mit Ammoniak bildet sie eine farblose Lösung und wird daraus durch Eisenchlorid gefällt; von Salzsäure wird dieser Niederschlag nicht aufgelöst. Diesem Verhalten nach könnte man den in Rede stehenden Stoff für Benzoësäure halten; wegen der geringen Menge war ich leider nicht im Stande weitere Proben damit anzustellen.

Auch in dem oben erwähnten blauen Oel konnte ich Spuren von Schwefel entdecken, welche wohl von der geringen Beimengung des eigentlichen Sagapenumoels abzuleiten sind.

Das krystallisirbare indifferente Harz.

In der aus der aetherischen Lösung ausgeschiedenen Kaliverbindung des sauren Harzes bildete sich nach einiger Zeit ein flockiger weisser Niederschlag, der auf einem Filter gesammelt und getrocknet wurde. Die trockene Substanz erschien gelblich weiss, leicht zerreiblich, geruch- und geschmacklos: sie löste sich leicht in Weingeist und setzte sich nach einiger Zeit in Form von feinen nadelförmigen weissen Krystallen an die Glaswand ab. Um sie von den beigemengten Stoffen zu trennen, wurde sie aus der weingeistigen Lösung durch Ammoniak gefällt, der weisse pulverförmige Niederschlag auf einem Filter gesammelt, getrocknet und auf seine Eigenschaften näher untersucht. Auf dem Platinblech über einer Lampe erhitzt, verbrennt dieser Stoff mit stark russender Flamme ohne Aschenrückstand.

Beim Erhitzen in einem Probegläschen schmilzt er, verwandelt sich leicht in dicke weisse Dämpfe und verbreitet sehr starken knoblauchartigen Geruch; zugleich wird in bedeutender Menge Schwefelwasserstoff entwickelt.

Im Wasser, Kalilauge, kohlensaurem Natron und Ammoniak ist diese Substanz vollkommen unlöslich.

Sie löst sich leicht in concentrirter Schwefelsäure mit bräunlicher Färbung, welche beim auffallenden Lichte in's Violette spielt; auf Zusatz von Wasser entsteht in dieser Lösung eine weisse Trübung.

Von Salz- und Essigsäure wird es nicht aufgenommen. Dagegen löst sie sich besonders leicht in Weingeist, Aether, Benzol und Chloroform.

Wie schon erwähnt, kann diese Substanz, welche alle Eigenschaften eines indifferenten Harzes darbietet, aus der weingeistigen Lösung krystallinisch erhalten werden; bei etwas längerem Stehen nämlich bilden sich darin feine, nadelförmige, oft radienartig gruppirte Krystalle, welche an die Gefässwand sich absetzen, während am Boden kleine rundliche Körper sich ausscheiden, die ziemlich hart sind und zertrümmert, unter dem Mikroskop krystallinisches Gefüge zu erkennen geben.

Das saure Harz.

Dasselbe konnte durch Salamiak aus Kalilösung fast vollständig niedergeschlagen werden. Mit warmem Wasser behandelt, zeigte es ein eigenthümliches Verhalten; es schien nämlich, wenigstens dem äusseren Anschein nach, aus zwei verschiedenen Substanzen zu bestehen, deren eine braun gefärbt war und mehr zusammenhängende im kochenden Wasser schmelzende Massen bildete, während die andere fast ganz weiss und aus einzelnen verschieden grossen Flocken zusammengesetzt erschien. Es lag nun die Vermuthung nahe, dass dem sauren

Harze die oben beschriebene krystallisirbare Substanz beige-mischt sei, was uns veranlasste mehrere Versuche anzustellen, um diese Stoffe von einander zu trennen. Ich will diese Versuche in aller Kürze namhaft machen, obgleich sie nicht zu dem erwünschten Resultate geführt haben.

Aus der weingeistigen Lösung des sauren Harzes konnte ich weder Krystalle erhalten, noch einen Niederschlag durch Ammoniak erzeugen. Da das krystallisirbare Harz sich besonders leicht in Aether löst, so versuchte ich die getrocknete und pulverisirte Harzmasse wiederholt mit Aether zu behandeln, das aetherische Extract in Weingeist zu lösen und mit Ammoniak zu versetzen; es konnte dadurch aber kein Niederschlag erzeugt werden, so dass auch dieses Verfahren unzweckmässig erschien.

Ferner habe ich die Probe gemacht, das Harz aus der mit Ammoniak versetzten Lösung mit Chlormagnesium zu fällen, den Niederschlag in kochendem Weingeist zu lösen und einige Zeit stehen zu lassen in der Hoffnung, dass sich die Krystalle daraus ausscheiden würden. Doeh auch in diesem Fall konnte ich kein befriedigendes Resultat erlangen.

Es muss auch erwähnt werden, dass beim Ausscheiden des sauren Harzes durch Salamiak nur ein Theil des ersteren als braune compacte Masse praecipitirt wird, der andere Theil dagegen erst nachher allmählig aus der ammoniakalischen Flüssigkeit in Gestalt von weisslichen Flocken sich ausscheidet. Es wurde nun versucht diese letzteren für sich zu sammeln und weiter zu untersuchen; sie lösten sich zwar leicht im Weingeist, konnten aber daraus weder krystallinisch erhalten, noch durch Ammoniak gefällt werden. Später habe ich die Erfahrung gemacht, dass beim Kochen des sauren Harzes im Wasser dieses weisslich sich trübt und beim Stehen oder auf Zusatz von etwas Salzsäure weissliche in Kalilauge lösliche

Flocken fallen lässt. Diese Erscheinung findet auch dann immer statt, wenn man das Harz schon mehrere Male nach einander mit kochendem Wasser behandelt hat. Dieses Verhalten scheint dafür zu sprechen, dass die zwei dem Aussehen nach verschiedene Substanzen Modificationen eines und desselben Harzes sind und sich ohne Aenderung der Zusammensetzung in einander überführen lassen. Da aber das saure Harz einen Schwefelgehalt zeigt, so lässt sich andererseits nicht leugnen, dass derselbe von der kleinen Menge des beigemischten krystallisirbaren Harzes herrühren kann, was freilich schwer zu erweisen ist.

Das von mir zu dem pharmakologischen Versuche benutzte saure Harz zeichnet sich durch folgende Eigenschaften aus. Es ist in kochendem Wasser schwer schmelzbar, beim Erkalten hart und brüchig, hellbraun gefärbt, geruch- und geschmacklos. Es verbrennt ohne Rückstand mit russender Flamme und entwickelt bei etwas stärkerem Erhitzen in einem Probegläschen Schwefelwasserstoff; der darin enthaltene Schwefel ist auch durch Oxydation mittelst der Salpetersäure nachweisbar.

Kochende Kalilauge löst das Harz vollkommen auf, ebenso das Ammoniak, beim Erkalten bildet sich im letzteren ein wolziger Niederschlag.

In kohlensaurem Natron ist es kaum löslich, beim Erkalten wird jedoch die früher wasserhelle Flüssigkeit trübe.

Concentrirte Schwefelsäure löst es mit brauner Färbung, welche schwach in's Violette spielt; Wasser schlägt es daraus in Form von Flocken nieder.

Salzsäure nimmt es nicht auf; ähnlich verhält sich die kochende Essigsäure.

In Weingeist löst sich das Harz vollkommen und wird durch Ammoniak nicht gefällt. Benzol und Aether vermögen nur sehr kleine Mengen davon aufzunehmen.

Versuch mit dem sauren Harz wurde in derselben Weise angestellt, wie ich es schon beim Ammoniacum beschrieben habe. Eine halbe Unze des Harzes, in Pillenform eingenommen, konnte ich ohne die mindesten Beschwerden vertragen und fand in den Faeces fast die ganze Menge wieder. Spuren des eingenommenen Harzes konnten auch im Harn nachgewiesen werden; wozu die Schwefelwasserstoffreaction das Mittel gab.

Das Gummi.

Der in Aether unlösliche, verhältnissmässig geringe Theil des Sagapenum wurde so lange mit kochendem Wasser behandelt, bis die filtrirte Flüssigkeit beim Abdampfen nur einen sehr unbedeutlichen Rückstand zurückliess. Die wässrige im Wasserbade eingedickte Gummilösung wurde mit etwas Salzsäure und mit Weingeist versetzt, welches das Gummi als eine schmierige, bräunliche Masse niederschlug. Dasselbe unterscheidet sich nicht wesentlich von dem arabischen Gummi und lässt beim Verbrennen nur wenig Asche zurück, welche hauptsächlich aus Chlorverbindungen der Alkalien und schwefelsauren Salzen derselben besteht, zugleich aber auch eine geringe Menge kohlensauren Kalks enthält, der also vor dem Verbrennen mit einer organischen Säure verbunden gewesen sein muss.

Nach der Behandlung mit Wasser blieb nur ein sehr unbedeutlicher Theil des Sagapenum zurück. Getrocknet, besteht dieser Rückstand aus harten schwärzlichen Stücken, welche im Wasser weich werden und an kochenden Alkohol keine erwähnenswerthe Menge von Substanz abgeben. Die darin enthaltenen Stoffe schmelzen beim Erhitzen nicht, verbrennen mit nicht russender Flamme und hinterlassen ungefähr 20% Asche, welche zum grössten Theil aus Sand, kohlensaurem und schwefelsaurem Kalk und etwas Eisenoxyd besteht.

III. Opoponax.

Dieses Gummiharz stammt von Opoponax Chironium Koch.; es ist der Milchsaft dieser Pflanze, der durch Einschnitte in die Wurzel gewonnen werden und beim Trocknen an der Luft sich gelb färben soll. Es kommt im Handel theils in Massen, theils in Thränen vor.

Das Opoponax ist von Pelletier ¹⁾ analysirt worden; er fand darin ein Harz (etwa 42%), welches in Alkalien, Alkohol und Aether löslich sein soll, flüchtiges Oel, Gummi, Apfelsäure, Stärkemehl und verhältnissmässig viel Holzfaser. Pharmakologische Versuche sind mit dem Opoponax bis jetzt nicht angestellt worden.

Das von mir untersuchte Praeparat bestand aus einzelnen ziemlich harten, trockenen Stücken verschiedener Grösse, welche ihrerseits der Hauptmasse nach aus zusammengeklebten glänzenden rothen Klümpchen zusammengesetzt erschienen; zwischen letzteren konnte man ausserdem ganze Holzstücke, Fragmente verschiedener Pflanzentheile, Haare und andere Verunreinigungen unterscheiden. Dieses Gummiharz schmeckte scharf bitter und besass einen eigenthümlichen an flüchtige organische Säuren erinnernden Geruch.

Ungefähr 14 Unzen von dieser Drogue wurde auf die bekannte Weise mit Aether behandelt, wodurch aber verhältnissmässig nur ein geringer Theil der im Gummiharz enthaltenen Substanzen ausgezogen werden konnte. Die aetherische Auflösung liess sich ebenso leicht, wie bei den schon besprochenen Drogen, durch Kalilauge in zwei scharf abgegrenzten Schichten trennen.

1) Bul. de Pharm. IV.

Das indifferente Harz und das aetherische Oel.

Das Gemisch dieser beiden Stoffe wurde durch Abdestilliren des Aethers erhalten; die ganze Menge desselben betrug etwas über eine Unze. Es war röthlich braun gefärbt und sehr zäh, schmeckte scharf bitter und verbreitete den Geruch des Gummiharzes selbst. Bei längerem Stehen an der Luft schieden sich aus dieser Masse sparsame durchsichtige Krystalle aus, welche sich zum grössten Theil an den Boden und die Wände des Glases absetzten und beim Ausgiessen der balsamischen Flüssigkeit daran hängen blieben. Sie liessen sich ziemlich leicht in kochendem Weingeist auflösen; in dieser Lösung bildete sich zwar nach einiger Zeit ein flockiger Niederschlag, dieser gab aber, unter dem Mikroskop untersucht, keine kristallinischen Formen zu erkennen.

Zur Trennung des Harzes von dem aetherischen Oel wurde auch in diesem Fall die Destillation im Oelbade benutzt. Nachdem eine geringe Menge Wasser überdestillirt war, gingen bei 160° die ersten Tropfen eines hellgelben Oels über; etwa bei 180° konnte ich die ersten Spuren der Schwefelwasserstoffreaction an dem mit Bleilösung befeuchteten und in Vorlage eingeschobenen Papierstreifen bemerken, wodurch nun auch der Schwefelgehalt des Opoponax dargethan wurde. Die Entwicklung von Schwefelwasserstoff war übrigens nicht sehr intensiv, steigerte sich jedoch merklich mit der Erhöhung der Temperatur. Bei 210° begann die Farbe des übergelassenen Oels ins Grünlichbraune zu spielen und nahm bei 235° diese Tinctio fast in vollem Masse an. Aus diesem Grunde wurde die Destillation unterbrochen, um die Zersetzung des Oels nicht weiter zu steigern.

Das ausgegossene heissflüssige Harz erstarrte sehr bald. In diesem Zustande erscheint es ausserordentlich hart und spröde,

ist geschmacklos, besitzt einen eigenthümlichen Geruch und verbrennt mit stark russender Flamme, keinen Aschenrückstand nachlassend. In einem trockenen Probeglas erhitzt, verwandelt es sich zum Theil in dicke weisse Dämpfe, welche sich an der Wand des Röhrchens zu bräunlich grünen Oeltropfen condensiren; die dabei stattfindende Entwicklung von Schwefelwasserstoff konnte leicht constatirt werden; ebenfalls war ich im Stande durch Behandeln mit kochender Salpetersäure nachweisbare Mengen von Schwefelsäure aus diesem Harz darzustellen.

In Weingeist, Aether, Benzol und Chloroform ist dasselbe leicht löslich.

Von concentrirter Schwefelsäure wird es ebenfalls vollkommen aufgelöst, scheidet sich aber auf Zusatz von Wasser als graue Flocken wieder aus.

Das Harz wird weder von kalter, noch von kochender Salz- und Essigsäure in merklicher Menge aufgenommen.

Kochende Kalilauge löst davon nur Spuren auf, was man daran erkennen kann, dass die Flüssigkeit sich schwach gelblich färbt.

In Ammoniak und kohlensaurem Natron ist das Harz vollkommen unlöslich.

Versuch mit dem indifferenten Harze. Kurz nach stattgehabter Stuhlentleerung nahm ich 2 Drachm. des zu Pillen verarbeiteten Harzes ein, ohne dass mein Wohlbefinden dadurch irgendwie beeinträchtigt worden wäre. Die nach ungefähr 24 Stunden entleerten Faeces wurden auf die schon bei den früheren Versuchen beschriebene Art behandelt und es gelang auch hier fast die ganze Quantität des verbrauchten Harzes wieder zu gewinnen, welches, wie die chemische Untersuchung nachwies, ganz unverändert durch den Darm ausgeschieden wurde. Aus dem bis zur Syrupconsistenz eingedampften Harn liess sich durch Aether eine sehr unbedeutende Menge harziger Substanz

ausziehen, deren Erhitzen in einem Probegläschen deutliche Entwicklung von Schwefelwasserstoff veranlasste, wodurch nun die Identität dieser Materie mit dem eingenommenen Harze sicher gestellt wurde.

Das aetherische Oel des Opoponax ist durchsichtig, schwach grünlich-gelb gefärbt, nimmt aber an der Luft allmählig eine dunklere Färbung an; es hat einen scharfen etwas brennenden Geschmack und einen ähnlichen Geruch, wie das Gummiharz. Mittelt der Oxydation durch Salpetersäure konnte ich darin keinen Schwefel nachweisen.

Das saure Harz.

Nachdem die Kalilösung des sauren Opoponaxharzes von Aether befreit und filtrirt war, versuchte ich dasselbe durch Salmiaklösung zu präcipitiren. Es bildete sich zwar ein Niederschlag, dieser war aber in Wasser löslich, was mit den Eigenschaften der freien Harze nicht in Uebereinstimmung gebracht werden konnte. Das saure Opoponaxharz zeichnet sich also von den anderen theils von Semmer, theils von mir untersuchten sauren Harzen dadurch aus, dass der Salmiak nicht im Stande ist, es aus der Kaliverbindung in Freiheit zu setzen. Dieses geschieht aber sehr vollständig, wenn man zu der alkalischen Lösung die Salzsäure so lange zusetzt, bis die Flüssigkeit das Lakmuspapier schwach zu röthen beginnt; dabei entwickelt sich der Geruch nach einer flüchtigen organischen Säure. Das durch Salzsäure niedergeschlagene Harz behandelte ich wiederholt mit kochendem Wasser, worin es ziemlich leicht schmolz und nach dem Erkalten zu einem etwa zehn Drachm. wiegenden Kuchen erstarrte. Es ist hart und brüchig, von dunkelbrauner Farbe, schmeckt etwas bitter und besitzt einen schwachen Geruch. Es verbrennt mit russender Flamme ohne Aschenrückstand. In einem Probegläschen erhitzt, schmilzt es

und entwickelt weisliche Dämpfe, welche sich bald zu wasserhellen Tropfen verdichten; beim längeren Erhitzen werden diese Dämpfe sehr dick und verwandeln sich in braune Oeltropfen, zugleich findet eine deutliche Schwärzung des mit Bleilösung imbibirten Papiers statt. Von kochender Salpetersäure wird das Harz ziemlich schwer angegriffen und ich war nicht im Stande auf dem Wege der Oxydation den Schwefel darin nachzuweisen.

Kalilauge löst das Harz mit schwarzbrauner Farbe vollständig auf. Es ist ebenfalls in Ammoniak und kohlensaurem Natron vollkommen löslich, wodurch es sich von den sauren Harzen des Ammoniacum und Sagapenum unterscheidet.

Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit braunrother Farbe gelöst und durch vieles Wasser als bräunliche Flocken wieder praecipitirt.

Salzsäure nimmt es nicht auf, die Flüssigkeit bleibt klar und farblos. Beim Kochen des Harzes in Essigsäure färbt sich letztere schwach gelblich, ohne eine merkliche Menge davon aufzulösen.

In Weingeist ist das Harz leicht löslich und wird aus dieser Lösung nicht durch Ammoniak, wohl aber durch Wasser gefällt. —

Aether, Benzol und Chloroform vermögen nur sehr geringe Mengen des Harzes aufzunehmen.

Versuch mit dem sauren Harz. Derselbe wurde genau in der schon wiederholt beschriebenen Weise angestellt. Von den 3 dazu verwendeten Drachmen des Harzes konnte ich über 2½ Drachm. durch Auflösen des alkoholischen Extractes der in etwa 30 Stunden nach der Einnahme entleerten Faeces in Kalilauge und Ausscheiden durch Salzsäure gewinnen.

Der während des Verweilens des Harzes im Körper secernirte normal beschaffene Harn zeigte auf Zusatz von Salzsäure

keine Trübung; durch Aether konnte ich daraus eine geringe Menge brauner harziger Materie ausziehen, welche in Weingeist, Kalilauge und Ammoniak löslich war und beim Erhitzen Schwefelwasserstoff entwickelte.

Es mag zuletzt bemerkt werden, dass beim inneren Gebrauch des in Rede stehenden Harzes keine auffallenden Funktionsstörungen bemerkt werden konnten.

Das Gummi.

Wir haben gesehen, dass verhältnissmässig nur ein unbedeutender Theil des Opoponax in Aether aufgelöst werden konnte. Der Rückstand wurde nun wiederholt mit kochendem Wasser behandelt, die vorher filtrirte Flüssigkeit im Wasserbade concentrirt und dann mit Weingeist versetzt. Es entstand dadurch ein beträchtlicher, zäher, bräunlich gefärbter Niederschlag, der also vorzugsweise aus Gummi bestand und zum Zweck der Reinigung von neuem in Wasser gelöst und filtrirt wurde. Das durch Eindampfen der Lösung erhaltene braun gefärbte Gummi bietet in seinen Eigenschaften nichts Eigenenthümliches dar; es verbrennt ziemlich leicht auf dem Platinblech und lässt eine ansehnliche Menge Asche zurück. Der kleinere in Wasser lösliche Theil derselben besteht vorzugsweise aus Kochsalz, der grössere unter Aufbrausen in Salpetersäure lösliche Theil nur aus kohlensaurem Kalk, woraus also geschlossen werden muss, dass dieser vor dem Verbrennen an eine organische Säure gebunden war.

Ein Theil von dem Opoponaxrückstand löste sich in kochendem Weingeist auf; aus der warm filtrirten Flüssigkeit schied sich beim Erkalten ein weissliches Pulver aus, welches sich als vorwiegend aus unorganischen Stoffen bestehend erwies. Nachdem letztere durch abermalige Filtration entfernt worden

waren, liess die im Wasserbade eingedampfte weingeistige Lösung eine röthlichbraune harzige Masse zurück, welche in ihrem chemischen Verhalten genau mit dem aus dem ätherischen Extract gewonnenen sauren Harze übereinstimmte.

Der nach der Behandlung mit Weingeist zurückbleibende Theil des Opoponax besteht aus gelblichen leicht zertheilbaren trockenen Stücken, welche beim Kochen das Wasser trüben und auf Zusatz von Jodwasserstoffsäure sehr starke Stärkemehlreaction zeigen. Ein Grmm. dieses Rückstandes giebt nahe an 0,2 Grmm. Asche, welche sich vollständig in Salpetersäure löst und fast ausschliesslich aus kohlensaurem Kalk besteht. Dieser entsteht nicht beim Verbrennen, den auch der nicht verbrannte Rückstand des Opoponax zeigt, mit einer Säure versetzt, sehr starke Entwicklung von Kohlensäure.

Schlussbemerkungen.

Durch meine Untersuchungen glaube ich zu nachstehenden Schlussfolgerungen berechtigt zu sein.

I. Das Ammoniacum besteht der Hauptmasse nach:

1. aus dem ätherischen Oel, welches in nicht sehr bedeutender Menge darin enthalten ist und keinen Schwefelgehalt zu erkennen giebt;
2. aus dem indifferenten schwefelhaltigen; und
3. aus dem sauren Harz, welche in verhältnissmässig sehr grossen Dosen innerlich gebraucht, keine Veränderung im Körper erleiden, der Hauptmenge nach durch den Darmtractus entleert werden und nur spurenweise im Harn erscheinen;

4. aus dem Gummi, welches sich von dem gewöhnlichen arabischen Gummi nicht unterscheidet und dessen Verhalten im Organismus als bekannt vorauszusetzen ist.

II. Das Sagapenum bietet folgende für den Pharmakologen wichtige Bestandtheile:

1. das ätherische Oel mit bedeutendem Schwefelgehalt, welches im Körper nicht zersetzt wird;
2. das indifferente nicht krystallisirende; und
3. das saure Harz, welche beide Schwefel enthalten und im Körper sich ganz ähnlich verhalten, wie die Harze des Ammoniakgummi;
4. das krystallisirbare weisse Harz, welches in kleiner Menge im Sagapenum vorhanden ist, in seinen Eigenschaften dem indifferenten Harze am nächsten kommt und bedeutenden Gehalt an Schwefel zu erkennen giebt;
5. das Gummi, welches sich durch keine Eigenthümlichkeiten auszeichnet.

III. Das Opoponax ist zusammengesetzt:

1. aus dem ätherischen nicht schwefelhaltigen Oel;
2. aus dem indifferenten; und
3. aus dem sauren Harz, welche beide schwefelhaltig sind und beim inneren Gebrauche denselben Schicksalen unterliegen, wie die Harze der beiden andern eben erwähnten Drogen;
4. aus dem Gummi, dessen Eigenschaften nichts Charakteristisches darbieten.

Die drei besprochenen Gummiharze stimmen also fast in allen Beziehungen mit den von Semmer untersuchten Drogen, Asafoetida und Galbanum, vollkommen überein; diese Uebereinstimmung spricht sich in ihrer Zusammensetzung und in ihrem Verhalten sowohl ausserhalb, als innerhalb des Körpers sehr deutlich aus und wird noch durch den Nachweis bekräf-

tigt, dass sie alle mehr oder weniger Schwefel enthalten, was bis jetzt nur von der Asafoetida mit Sicherheit bekannt war.

Dass die in reinem Zustande in den Körper gebrachten Harze zum grössten Theil ganz unverändert den Darmkanal passiren, muss als bewiesen betrachtet werden, andererseits steht es ebenso fest, dass sehr geringe Mengen derselben in das Blut übergehen können und dann ebonfalls unverändert im Harn erscheinen, welches Verhalten vor der Hand kaum befriedigend erklärt werden kann. So viel lässt es sich behaupten, dass diese Stoffe im Darmkanal ein Lösungsmittel vorfinden, durch dessen Vermittelung ein kleiner Bruchtheil der verbrauchten Menge in die Blutbahn gelangt. Es ist bis jetzt nicht gelungen, die Eigenthümlichkeiten in den Harzen selbst aufzufinden, durch die einige derselben, wie Copaivaharz, in grösserer Menge in das Blut aufgenommen werden, während andere ein entgegengesetztes Verhalten zeigen ¹⁾.

Was die therapeutische Anwendbarkeit der von mir untersuchten Stoffe anbetrifft, so glaube ich in dieser Beziehung Folgendes anführen zu dürfen. Die reinen Harze, innerlich gebraucht, verhalten sich im Körper vollkommen indifferent und können somit keine therapeutischen Zwecke erfüllen. Ebenso wenig wirksam scheinen mir auch die in diesen Drogen enthaltenen flüchtigen Oele, und wenn es kaum zweifelhaft ist, dass sie in die Blutbahn gelangen, so ist es jedoch sehr unwahrscheinlich, dass sie bedeutende Veränderungen in der Blutbeschaffenheit und in den Organen, welchen sie zugeführt werden, hervorbringen können. Denn erstens werden sie im Körper nicht zersetzt, dann ist ihre Menge in den gewöhnlich in Anwendung kommenden Dosen sehr gering, und endlich

1) Vergl. Bergmann, de Balsami Copaivae Cubebarumque in urinam transitu. Dorpat 1860.

habe ich beim inneren Gebrauch einer grösseren Quantität des Sagapenumöls gar keine Functionsstörung wahrnehmen können, das Aufstossen ausgenommen, welches übrigens durch alle ätherischen Oele hervorgerufen zu werden pflegt. Da die übrigen Bestandtheile des Sagapenum, Ammoniacum und Opoponax nichts Eigenthümliches darbieten, so brauchen sie hier nicht näher berücksichtigt werden. —

Die genannten Drogen wurden aber meist in toto verordnet, und es muss also gefragt werden, ob sie vielleicht in dieser Form sich anders verhalten, als ihre einzelnen Bestandtheile. Dass der Intestinalkanal dadurch nicht wesentlich afficirt wird, geht aus den von Trousseau und Pidoux mit Asafoetida und Ammoniacum angestellten Versuchen hervor, was wohl ohne Weiteres auf die anderen hierher gehörenden Gummiharze übertragen werden kann. Es ist nur möglich, dass durch Vermittelung der ätherischen Oele die Harze in grösserer Menge in das Blut übergeführt werden; sollte das der Fall sein, so würden vielleicht dieselben einige Wirkung auf die kranken Schleimhäute, besonders auf die der Harnwerkzeuge ausüben können, was wenigstens für die Harze des Capaivabalsams und des Cubebenpfeffers in der letzten Zeit mit grosser Wahrscheinlichkeit vindicirt worden ist ¹⁾. Es muss übrigens bemerkt werden, dass diese letzteren auch auf die Darmschleimhaut ziemlich heftig einwirken, während die von Semmer und mir untersuchten Drogen sich ganz entgegengesetzt verhalten, was nicht sehr für die Wahrscheinlichkeit der eben ausgesprochenen Vermuthung zu sprechen scheint.

1) Vergl. Weikart, Archiv für Heilkunde von E. Wagner, 1. Jahrgang 2. Heft, sowie Bergmann a. a. O.

Theses.

1. Pleraque medicamina rationibus theoreticis proposita eadem via rejicienda sunt.
2. Sagapenum et Opoponax immerito obsoleverunt.
3. Mors repens nullo in casu paralysi plexus coeliaci provocatur.
4. Designatio remediorum alterantium rejiciatur oportet.
5. Virus syphiliticum bacillo argenti nitrici, ad cauterisationem adhibito, propagari non potest.
6. Praeter auctam corporis temperiem nullum est signum febris pathognomonicum.

