

103606<sup>a</sup>

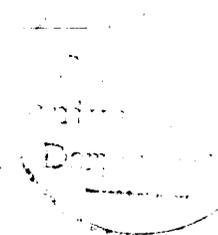
Beiträge  
zur  
**Kenntniss der Geoffroyarinden.**

Inaugural-Dissertation  
zur Erlangung des Grades eines  
**Magisters der Pharmacie**  
verfasst und mit Genehmigung  
Einer Hochverordneten medicinischen Facultät der  
Kaiserl. Universität zu Dorpat  
■ur öffentlichen Vertheidigung bestimmt  
von  
**Otto Hiller-Bombien.**

Ordentliche Opponenten:  
Gelehrter Apotheker Mag. **R. Greve.** — Prof. Dr. **E. Russow.**  
Prof. Dr. **G. Dragendorff.**

**Dorpat.**

Druck von K. A. Hermann's Buchdruckerei.  
1892.



Gedruckt mit Genehmigung der medicinischen Facultät.  
Referent: Professor Dr. G. Dragendorff.  
Dorpat, d. 16. April 1892.  
Nr. 275.

Decan: Dragendorff.

HERRN  
Hugo Luchsinger,  
dim. Rathsherrn und Apotheker  
in aufrichtiger Dankbarkeit  
gewidmet.

D112027

Bei Veröffentlichung vorliegender Arbeit ist es mir eine angenehme Pflicht allen meinen academischen Lehrern für die genossene wissenschaftliche Ausbildung meinen tiefempfundenen Dank auszusprechen.

Derselbe gilt insbesondere meinem hochverehrten Lehrer und Chef, Prof. Dr. G. Dragendorff, sowohl für die liebenswürdige Anleitung bei Abfassung vorliegender Arbeit, als auch für die Güte und Freundlichkeit, die er mir in anderen Beziehungen hat zu Theil werden lassen.

---

Die Rinden, welche unter den Namen der Geoffroyarinden, der Kohlbaumrinden (Cabbagetreebarks), der Wurmrinden (Wormbarks), gegen Ende des vorigen Jahrhunderts als Anthelminthica in den Arzneischatz eingeführt wurden, sind heutzutage wiederum fast gänzlich in Vergessenheit gerathen. Schon in der Litteratur der dreissiger Jahre dieses Jahrhunderts, um welche Zeit die Geoffroyarinden noch häufig zur Anwendung gelangten, finden wir bereits die Angaben, dass die Wurmrinden durch andere kräftiger wirkende und zuverlässigere Mittel ersetzt werden sollten. Gegenwärtig ist man wohl gänzlich vom therapeutischen Gebrauch dieser Rinden zurückgekommen, da sie aus fast allen Pharmacopoen gestrichen sind. Nur die belgische Pharmacopoe führt noch in ihrer *Materia pharmaceutica* «Cortex Geoffroyae surinamensis» auf.

Bereits im Jahre 1755 soll der Chirurg Duguid auf Jamaica, aufmerksam gemacht durch den Gebrauch, welchen die Eingeborenen davon zu machen pflegten, die Rinde als Wurmmittel empfohlen haben. Darauf hat der Priester und Arzt Macari in Surinam die wurmwidrige Wirkung der Rinde kennen gelernt und im Jahre 1770 Mittheilungen darüber nach Europa gemacht. Der Ut-

rechter Apotheker Juliaans soll zuerst in den Besitz dieser Rinde gelangt sein. Die älteste Pharmacopoe, in der die Rinde Aufnahme fand, ist die Edinburger von 1783. In die Londoner Pharmacopoe wurde sie im Jahre 1788 aufgenommen. Auch in der Russischen Pharmacopoe von 1798 finden wir bereits «Cortex Geoffroyae jamaicensis (Ямайская корка).

Seit jener Zeit sind die sogenannten jamaicanischen und surinamensischen Geoffroyarinden zugleich mit einer Anzahl Verfälschungen im Handel erschienen, noch ehe die pharmacognostische Kenntniss derselben einigermaßen verbreitet war. Dieser Umstand hat zu beklagenswerther Verwirrung Anlass gegeben. Vergleichen wir die Aussprüche der damaligen Pharmacognosten, so finden wir, dass diese sehr verschiedener Meinung waren, und in ihren Auseinandersetzungen sich durchaus nicht zu einigen vermochten, bis dann in den vierziger Jahren die Controversen über diesen Gegenstand allmählich aufhören, weil das Mittel aus dem europäischen Arzneischatz schwindet. Es wäre ein undankbares Unternehmen, wollte ich versuchen, die verschiedenen Schilderungen, welche von den Geoffroyarinden damals geliefert wurden, hier zu reproducieren, und auf diese Weise jenes Gewirr von Meinungsverschiedenheiten wieder ans Licht zu ziehen. Ich will mich daher, indem ich mir vorbehalte während der Beschreibung meiner Rinden auf einige Ansichten der älteren Pharmacognosten zurückzukommen, hier darauf beschränken, die Umstände anzuführen, die mir zu behaupten gestatten, dass die von mir untersuchten Geoffroyarinden durchaus Anspruch auf Echtheit machen dürfen, denn

dadurch allein ist es mir gelungen ein selbständiges Urtheil in dieser Frage zu erlangen.

Prof. Dr. G. Dragendorff war so liebenswürdig, mir bei meiner Untersuchung die pharmacognostische Sammlung des pharmaceutischen Instituts der hiesigen Universität zur Verfügung zu stellen. In dieser Sammlung befinden sich Exemplare von Geoffroyarinden aus der Sammlung verschiedener Pharmacognosten, darunter Wiggers und namentlich Martiny's, welcher Letztere in seiner «Encyclopädie der medicinisch-pharmaceutischen Naturalien- und Rohwaarenkunde,» in der er die Geoffroyarinden recht ausführlich behandelt, darauf hinweist, dass seine Rindenmuster noch von Murray selbst herrühren. Murray (Apparat. medicam.) stützt sich wiederum auf seine von Wright erhaltenen Muster, und letzterer ist es, der in Jamaica selbst zuerst eingehendere Studien über die Rinde und ihre Stammpflanze angestellt hat. Murray führt noch als weiteren Beweis für die Echtheit seiner Rinden an, dass die Beschreibung die Chamberlain (der gleichfalls selbst in Jamaica war) von diesen Rinden gegeben, genau auf die Muster passe, die ihm Wright aus Jamaica mitgebracht.

Was die Stammpflanze der Geoffroyarinde anbelangt so sind die Forscher darüber einig, dass sie ein zu den Papilionaceen gehöriger Baum sei. Die von ihnen gelieferten Characteristica der Mutterpflanze sind meist aus den Arbeiten Wright's und Murray's entnommen, und selbst da, wo die Quellen von den Verfassern nicht angegeben, glaube ich die meist recht mangelhaften Beschreibungen als Excerpte aus den obengenannten Werken

bezeichnen zu dürfen. Leider ist es mir nicht gelungen der Werke Wright's und Murray's habhaft zu werden. *Th. W. C. Martius*<sup>1)</sup> liefert in seinem Nachtrag zu Guibourt's Waarenkunde die ausführlichste Beschreibung, die ich finden konnte und die ich daher in Kürze wiedergeben will. Es ist ein Baum von ziemlicher Grösse. Die fusslangen Blätter sind unpaarig gefiedert; die Fiederblättchen, 5—9 an der Zahl, sind kurz gestielt, oval und ungefähr 3 Zoll lang. Die blassrothen, schmetterlingsförmigen Blüten stehen in grossen, aufrechten Rispen. Der kurze glockenförmige Kelch endet in 5 kleine Zähne. Der Fruchtknoten ist breitgedrückt und gewimpert. Der Same wird von einer harten einfächrigen Hülse umschlossen.

In seinem Artikel über «Semen Angelin» erwähnt derselbe Autor, dass die Früchte von *Geoff. inermis* sehr viel Aehnlichkeit mit den Angelinsamen besitzen, obwohl er nicht behaupten wolle, dass die von seinem Bruder als Mutterpflanzen der Angelinsamen aufgestellten *Geoffroya*-arten (*Geoff. vermifuga* und *Geoff. spinulosa* Mart.) der *Geoffroya inermis* sehr ähnlich seien. *Guibourt* schreibt in seiner «*Histoire naturelle des Drogues simples*» über die Samen der *Geoffroya* folgendermassen: «*Les arbres s'éloignent des autres Légumineuses par leur fruit, qui est un drupe semblable à celui des Amygdalées, de la famille des Rosacées; nous en parlerons tout à l'heure sous le nom d'«Angelin», qu'on leur donne au Brésil.*»

1) Th. W. C. Martius. Pharmacognosie als Nachtrag zu Guibourt's Waarenkunde. Nürnberg 1830 III pag. 232.

Bondt und Murray, nach Guibourt's Ansicht Jacquin, haben der Pflanze dem berühmten *Geoffroya* St. Hilaire zu Ehren den Namen *Geoffroya* (od. *Geoffroea*) beigelegt, während spätere Forscher (Humboldt, Bonpland, Kunth) sie als *Andira* bezeichnen und sie gleichfalls zur Familie der Papilionaceen und zwar zur Gruppe der Dalbergiae zählen.

Die beiden damals im Handel vorkommenden *Geoffroya*-rinden wurden von den Pharmacognosten auch in ihren Mutterpflanzen auseinander gehalten, und zwar soll *Cortex Geoffroyae jamaicensis* von *Geoffroya jamaicensis* Murray — *Geoffroya inermis* Wright — *Andira inermis* Kunth stammen, *Cortex Geoffroyae surinamensis* dagegen von *Geoffroya surinamensis* Murray et Bondt — *Geoffroya retusa* Lamark — *Andira retusa* Kunth.

Die beiden Species müssen jedoch sehr viel Uebereinstimmung zeigen, da nur selten zu ihrer Unterscheidung dienende Merkmale aufgeführt werden, öfter hervorgehoben wird nur, dass die Fiederblättchen der *Andira inermis* spitz während die der *Andira retusa* stumpf sind. *Hüttenschmid*<sup>1)</sup>, der diese Angaben aus den Arbeiten Murray's excerptirt, schreibt, dass die *Geoffroya surinamensis* «*inermis*» und mit «*foliis pinnatis quadrijugis cum impari, pinnis ovalibus obtusis, racemis compositis*» begabt sei. *Nikolai Bondt*<sup>2)</sup> führt an, dass die *Geoff. jam.* sich von

1) Hüttenschmid. Diss. inauguralis chemica sistens analysin chemicam corticis Geoff. jamaic. nec non Geoff. surin. Heidelbergae 1824

2) N. Bondt. Diss. de Cort. Geoff. surinam. Lugdunum Batavorum 1788.

der Geoff. sur. durch «foliolis ovatis, acuminatis, calyce colorato, profunde purpureo, vexillo introrsum concavo et carina monopetala» unterscheidet, giebt aber zu, dass es möglicherweise sich hier nur um Varietäten handle.

Ist es schon schwierig in der Litteratur Angaben über unterscheidende Merkmale für die Mutterpflanzen der jamaicanischen und surinamenischen Geoffroyarinden, aufzufinden, so ist es ungleich schwieriger die beiden Rinden selbst nach den Angaben der Autoren auseinander zu halten, abgesehen freilich von den übrigens häufig vorkommenden Fällen, in denen eine grobe Verfälschung für eine echte Rinde gehalten wird.

J. Moeller, der den Artikel «Geoffroya» in der «Real-Encyclopädie der gesammten Pharmacie» <sup>1)</sup> verfasst hat, sagt daher in diesem Artikel, welcher zugleich das Neueste darstellt, was ich an Meinungsäusserungen über diesen Gegenstand finden konnte, dass die Verschiedenheit der als jamaicanisch und surinamensisch auseinandergehaltenen Rinden durchaus nicht erwiesen sei.

Moeller beschränkt sich auf die makroskopische Charakteristik, wie sie die Pharmacopoea belgica liefert, die auch ich hier wiedergeben will: «Son écorce est en morceaux longs, aplatis, d'une épaisseur variable suivant l'âge et la partie de l'arbre d'où provient, pesants, garnis d'un épiderme brun cendré, couvert de petits lichens grisâtres; à l'intérieur, elle est fibreuse et d'un rouge noirâtre entremêlé de stries ou de points d'un brun clair.

1) Real-Encyclopädie der gesammten Pharmacie, 1888. Bd. IV, pag. 574

L'odeur de cette écorce est nulle et sa saveur amère et un peu astringente».

Wenn ich seiner Behauptung beistimme, so veranlasst mich dazu unter anderem der Umstand, dass Martiny der wohl als hervorragendste Autorität in dieser Frage zu betrachten ist, eine allerdings nur makroskopische Beschreibung der beiden Rinden liefert, welche meiner Ansicht nach so wenig Verschiedenheit aufweist, dass dieselbe, die allen Pflanzen und auch Pflanzentheilen eigenthümliche Variabilität nicht überschreitet, und daher als unwesentlich zu betrachten ist.

Ferner habe ich bei meiner histologischen Untersuchung an authentischen Exemplaren der beiden Rinden, aus der Martiny'schen Sammlung etc. keine wesentlichen Unterschiede nachweisen können. Die histologischen Verhältnisse dieser Rinde stimmen auch mit denjenigen überein, die ich an Rinden beobachten konnte, welche ich als von Andira inermis stammend von Christy & Co. aus London neuerdings bezogen habe, und die das Material für meine chemische Analyse lieferten.

Die ausserordentliche Verschiedenheit, welche einige ältere und jüngere Pharmacognosten (*Goebel* <sup>1)</sup>, *Martius* <sup>2)</sup>, *Wiggers* <sup>3)</sup>, *Berg* <sup>4)</sup>) zwischen der jamaicanischen und surinamischen Rinde so wohl makroskopisch als mikroskopisch

1) F. Goebel u. G. Kunze. Pharmaceutische Waarenkunde. Eisenach 1827—29, Bd. I, pag. 201—203, Tafel XVIII.

2) Th. W. Ch. Martius. Pharmacognosie des Pflanzenreiches. Erlangen 1832.

3) Wiggers. Pharmacognosie. Göttingen 1857.

4) Berg. Pharmaceutische Waarenkunde. Berlin 1863

gefunden haben, beruht darauf, dass diese Autoren als jamaicanische Rinde seltener als surinamische eine gelbe, berberinhaltige Rinde beschrieben haben, von welcher schon Murray und Martiny ausdrücklich angeben, dass sie als Verfälschung zu betrachten sei.

Auch mir standen verschiedene Exemplare dieser gelben Rinde zur Verfügung. Und wie aus den nachfolgenden Untersuchungen zu ersehen, zeigt der mikroskopische Bau dieser gelben und der grauen Rinde so viel Verschiedenheit, dass man die Stammpflanze der einen und der anderen kaum zu einer Familie, geschweige denn zu einer Gattung wird zählen können. Vielmehr zeigen die vergleichenden Untersuchungen, welche ich zwischen diesen gelben und einigen Xanthoxylonrinden angestellt, dass sie mit den Letzteren die grösste Aehnlichkeit aufweisen.

Wie schon oben erwähnt, konnte ich ausser der kurzen Notiz von Moeller keine neueren Mittheilungen über Geoffroyarinden auffinden. In der Apotheker Zeitung<sup>1)</sup> von 1889 findet sich zwar ein kurzer Artikel ohne Quellenangabe, aber man erkennt sofort, dass die darin enthaltenen Mittheilungen auf ältere Autoren zurückzuführen sind.

1) Apotheker Zeitung, IV. Jahrgang 1889, pag. 666.

## Pharmacognostischer Theil.

Im Nachfolgenden will ich nun eine Beschreibung der Geoffroyarindenmuster geben, wie sie in der pharmacognostischen Sammlung des pharmaceutischen Instituts der hiesigen Universität vorhanden sind. Um nicht zu fortwährender Wiederholung genöthigt zu sein, werde ich zuerst eine Charakteristik der Geoffroyarinde geben, welche ich nach dem Vorausgeschickten für echt zu halten berechtigt bin.

Diese Charakteristik ist das Ergebniss des Studiums der als jamaicensisch und als surinamensisch bezeichneten Rinden, zwischen welchen ich, wie erwähnt, keinen wesentlichen Unterschied finden konnte.

Daran schliesse ich dann die Besprechung der einzelnen Rindenmuster, bei denen ich nur die Abweichungen von dem Allgemeinen angeben werde.

Die bei meiner Untersuchung angewandte Methode zur Herstellung guter Dünnschnitte, namentlich, wo es

sich um Dauerpräparate handelte, ist im wesentlichen dieselbe, welche *J. Parfenow*<sup>1)</sup> beschrieben hat.

Um mich über die verholzten und unverholzten Gewebe besser zu orientiren, nahm ich Färbungen mit Methylgrün, Fuchsin, Saffranin für verholzte, und solche mit Haematoxylinlösung oder Alauncarmin für unverholzte Gewebe vor. Doppelfärbungen gelangen mit Methylgrün und Alauncarmin. Die Callusbelege der Siebplatten wurden durch Anilinblau meist sehr schön tingirt. Zur Isolirung von Bastfasern und Steinzellen bediente ich mich der Schulz'schen Macerationsflüssigkeit.

### **Beschreibung der Geoffroyarinde.**

Die Rinde kommt in ziemlich festen Stücken von verschiedener Dicke und Länge, oft bis zu 40—50 cm. lang, vor. Sie ist gewöhnlich nur wenig gekrümmt; nur die dünnen Rinden sind mitunter zu Röhren zusammengerollt. Die Aussenfläche ist stellenweise von weisslichgrauer, verhältnissmässig dünner Borke bedeckt; an älteren Rinden finden sich auch häufig Flechten. Wo die Borke fehlt, tritt eine rostrothe Färbung hervor. Die Innenfläche ist verschieden, gelbgrau bis schwarzgrau am häufigsten mit schwarzgrauen Flecken auf hellgrauem Grunde versehen. Bei Rinden, die lange in der Samm-

1) *J. Parfenow*. Chem. pharmacog. Untersuchung d. braunen americ. Chinarinden aus d. Samml. pharm. Inst. in Dorpat. Dissertation. Dorpat, 1885.

lung gelegen, sind natürlich alle Färbungen beträchtlich nachgedunkelt. Ferner finden wir auf der Innenfläche axial verlaufende, erhabene Streifungen, welche durch Bastfaserbündel bedingt sind, die beim Zusammentrocknen des jungen, zarten Parenchyms zu Tage treten.

Der Bruch ist leicht zu bewerkstelligen und lässt eine sehr faserige Structur erkennen. Ein Geruch ist nicht vorhanden, nur nach Kochen des Rindenpulvers mit Alcohol beobachtet man, bei dem Abdunsten desselben einen an Pflaumen erinnernden Geruch. Der Geschmack ist etwas adstringirend.

Je nach dem Alter der Rinde sind die Epidermis, die primäre Rinde und selbst auch Theile der secundären Rinde durch Borkebildung verloren gegangen.

Das Periderm wird aus meist tafelförmigen, seltener quadratischen, zu radialen Reihen angeordneten Korkzellen gebildet. Die Korkzellen sind gewöhnlich dünnwandig oder nur wenig verdickt und getüpfelt. Ihr Lumen beträgt in tangentialer Richtung 0,03—0,06 mm., seltener (bei den quadratischen) 0,02 mm., in radialer Richtung 0,015—0,02 mm. Mitunter ist eine tangentiale Reihe von Korkzellen mit einem braunen Inhalt erfüllt; das Periderm pflegt dann an diesen Stellen auseinander zu blättern. Ueberhaupt zeigt die Borke die Tendenz früh abzufallen, so dass an der Rinde gewöhnlich nur eine Korklage oder höchstens zwei vorhanden sind. Das in letzterem Falle zwischen den Korkschichten liegende Parenchym trägt je nach der Tiefe des Eingreifens der Phellogenschicht die Elemente der Mittel- oder Innenrinde.

Bei Exemplaren in denen die Mittelrinde vollständig erhalten ist, folgt dem Periderm ein Parenchymgewebe, dem Steinzellengruppen und ein Sclerenchymring, der nicht immer ganz continuirlich ist, eingelagert sind. Die den Steinzellenring bildenden Zellen sind nur wenig verdickt und deutlich getüpfelt. Weiter zur Innenrinde folgt dann eine tangentiale Reihe grosser unregelmässiger, axial gestreckter Saftlücken, welche mit braunschwarzem Inhalt angefüllt sind.

Sclerenchymring und Saftlücken sind es, die zuerst der Borkebildung zum Opfer fallen. Die Mittelrinde besteht dann aus Parenchym, dessen Zellen eine tangentiale Streckung erkennen lassen. Sehr häufig hat in grösseren oder kleineren Gruppen eine Sclerotisierung derselben stattgefunden. Die Steinzellen sind mehr oder weniger, oft bis zum Schwunde des Lumens verdickt und von Tüpfelkanälen durchzogen. Zwischen den Steinzellengruppen liegen kleinere Bastfaserbündel, die sich zur Innenrinde hin in dem Masse vermehren, als die Steinzellengruppen abnehmen. Hier und da kommen auch meist tangential gestreckte Platten obliterierter Siebröhren vor.

Die Innenrinde ist durch tangential gestreckte Platten von Bastfasern, die zu tangentialen Reihen angeordnet sind, ausgezeichnet. Die Bastfaserbündel sind von Crystallkammerfasern umkleidet. Die isolierten Bastfasern sind 1,5 mm. bis 3,0 mm. lang und an den Stellen ihrer prosenchymatischen Aneinanderlagerung gewöhnlich ausgeschnitten. Wo die Bastfasern an Crystallkammerfasern grenzen, sind sie durch die Eindrücke der einzelnen Zellen derselben gezähnt. Das Lumen der älteren Bastfasern ist

fast gänzlich reducirt, nur die dem Cambium zunächst liegenden Partien von Bastzellen sind noch recht dünnwandig.

Zwischen den Reihen der Bastfaserbündel liegen Reihen zu tangential gestreckten Platten geschrumpfter Siebröhren. Diese tangentialen Reihen werden von Markstrahlen durchbrochen, welche im frontalen Durchschnitt sich 15—20 Zellen hoch, und in der Mitte 3—4 Zellen breit erweisen. Die Markstrahlzellen sind mit Amylum erfüllt, und pflegen mitunter bei alten Rinden zu sclerotisieren. Dieses geschieht dann meist an den Stellen, wo die Markstrahlen sich in die Mittelrinde verbreitern.

Das für die Diagnose der Geoffroyarinde wichtigste Element sind die, im innersten Theile der Innenrinde liegenden noch nicht obliterierten Siebröhren. Diese Siebröhren bestehen nämlich aus kurzen Gliedern und haben alle in ganz bestimmten Zwischenräumen ihre Siebplatten, und diese bilden daher in tangentialer, und eine gewisse Strecke auch in radialer Richtung, regelmässige Reihen, wodurch Längsschnitte dieser Partie sehr an ein Pallasadenparenchym erinnern. Macht man durch den dem Cambium zunächst liegenden Theil einen tangentialen Längsschnitt, so sieht man die frontalen Durchschnitte der Markstrahlen in auffallend regelmässigen tangentialen Reihen. Die Markstrahlen sind durch Siebröhren von einander getrennt, welche an diesen Stellen keine Siebplatten haben. Dann folgt in axialer Richtung eine tangentiale Reihe von Siebplatten, und dann wiederum eine solche von Markstrahlen, dann wieder Siebplatten und sofort.

Nicht immer sind zwar diese zuletzt geschilderten Verhältnisse von so ausserordentlicher Regelmässigkeit, aber nichts destoweniger halte ich dafür, das sie von grösstem diagnostischem Werthe für diese Rinden sind.

Die Zwischenwände der Siebröhren werden von einfachen Siebplatten gebildet, die von ziemlich grossen Tüpfeln durchbrochen, und fast horizontal gestellt sind.

Die Parenchymzellen enthalten ausser Amylum immer einen Gerbstoff. Einige zerstreute Zellen enthalten ein rothbraunes Harz.

In Bezug auf die oben geschilderte merkwürdige Anordnung der Markstrahlen möchte ich nicht unerwähnt lassen, dass Höhnel <sup>1)</sup> in dem Holzkörper der Leguminosen eine entsprechende Lagerung derselben beobachtet, und den «stockwerkartigen Aufbau des Holzkörpers» genannt hat, weil der Tangentialschnitt einen ähnlichen Anblick gewährt wie die Front eines mehrstöckigen Hauses. Da nun die Markstrahlen des Holzes sich gewöhnlich durch die Innenrinde fortsetzen, so muss ein Tangentialschnitt durch dieselbe eine analoge Erscheinung darbieten. Bei den Geoffroyarinden tritt nun ein solcher stockwerkartiger Aufbau sehr auffällig zu Tage, und glaube ich daher diesen Umstand als einen wichtigen Beweis für die Abstammung dieser Rinden von Leguminosen anführen zu können. Und um so mehr da Höhnel zu den Gattungen, welchen die besprochene Eigenthümlichkeit in hervorragendstem Masse eignet, auch die Andiraarten zählt.

---

1) Ber. der deutsch. botan. Gesell. II.

Ich lasse jetzt die Beschreibung der in unserer hiesigen Sammlung befindlichen Rindenmuster folgen.

Die zwischen Anführungszeichen als Ueberschriften angeführten Nummern und Benennungen sind diejenigen, unter welchen die betreffenden Rinden in der Sammlung zu finden sind.

«**Geoffroya surinamensis**

verus Martiny VIII VIII 3».

a. <sup>1)</sup> Die Mittelrinde ist durch Borkebildung abgestossen. Das Periderm besteht aus kleinlumigen Tafelzellen. Die Markstrahlen reichen bis zur Korkschicht, und sind meist stark verbreitert und sclerotisiert. Die charakteristische Siebröhrenpartie ist sehr gut ausgebildet.

b besitzt keine sclerotisierten Zellen in den Markstrahlen.

«**Geoffroya jamaicensis**

verus Martiny VIII VIII 8».

a ist eine jüngere Rinde. Die Borke besteht aus zwei Korklagen. Das neue Phellogen ist theilweise hinter dem Sclerenchymring aufgetreten. Die sclerotischen Elemente sind verhältnissmässig schwach entwickelt.

b ist keine Geoffroyarinde.

Die Droge ist sehr alt und lässt sich nur schwer studieren.

---

1) Wenn die Rindenstücke der einzelnen Nummern eine Verschiedenheit erwarten liessen, wurden dieselben besonders untersucht und mit den Buchstaben a, b etc. bezeichnet.

Das Periderm wird von tafelförmigen, einseitig verdickten Korkzellen gebildet. Die Mittelrinde ist durch einen continuirlichen Steinzellenring ausgezeichnet. Die Innenrinde ist unregelmässig, aber stetig von radialen Steinzellenreihen, durchzogen. Ausser diesen finden sich kleinere Gruppen, die auf dem Querschnitt 3—4 Zellen zeigen, aber sehr lange axiale Reihen bilden. Die Steinzellen enthalten fast alle Oxalaterystalle. Die Markstrahlen sind 3—4 Zellen breit. Zwischen ihnen ziehen sich Reihen kleiner, kurzer, verhältnissmässig grosslumiger Bastzellen hin. Die Bastfasern sind häufig mit stumpfen Enden axial an einander gereiht. Zwischen den Bastfasern liegen die collabierten Siebröhren. Aeusserlich weist die soeben beschriebene Rinde einige Aehnlichkeit, mit den von *Chrysophyllum glycyphloeum* Cas. (Sapotaceae) stammenden Monesiarinden auf. Doch in ihren histologischen Verhältnissen unterscheiden sich diese sehr wesentlich, besonders durch das Fehlen der Bastfasern. Auch ist der Geschmack der Monesiarinden anfangs süsslich, dann abstringierend, während das fragliche Rindenstück angenehm aromatisch und etwas scharf schmeckt.

#### «Cortex Geoffroyae surinamensis

v. *Geoffroya surinamensis* Murray et Bondt, Martiny's Sammlung VIII VIII 7».

*a*, *b*, *c* u. *d* sind sämmtlich echte Geoffroyarinden, die nur in ihrem Alter unter einander variieren. Bei *d* sind die normalen Wachstumsverhältnisse, wahrscheinlich durch äussere Einflüsse, sichtbar gestört.

#### «Cortex Geoffroyae jamaicensis

v. *Geoffroya inermis* Wright, Martiny's Sammlung VIII VIII 8»

*a*, *b* u. *c* gehören zu den echten Rinden. Bei *c* ist die Borke ungewöhnlich stark entwickelt.

*d* lässt sich nicht mit den Geoffroyarinden identificieren, obwohl das Rindenstück äusserlich denselben sehr ähnlich sieht<sup>1)</sup>

In ihrem Bau unterscheidet sich die Rinde dadurch, dass die langen, dünnen Bastfasern keine tangentialen Platten, sondern nur unregelmässige von Crystallkammerfasern bekleidete Gruppen bilden. Auch die collabierten Siebröhren stellen nur unregelmässige Gruppen dar. Die Markstrahlen bestehen nur aus einer Zellreihe, welche sich erst gegen die Mittelrinde zu 2—3 Zellen verbreitert.

An der Rinde befindet sich ein Stückchen zu ihr gehörigen Holzes. Dasselbe besteht aus tangentialen Reihen von Libriform und Parenchym. Die Libriformfasern sind englumig und es finden sich cc. 10 in radialer Richtung. Die Holzparenchymzellen betragen nur cc. 5 in radialer Richtung, sind jedoch weiter im Lumen, so dass die Libriform- und Parenchymstreifen gleich breit sind. Die gehöft getüpfelten Tracheen haben ein Lumen von 0,13—0,17 mm.

Die Markstrahlen sind einzellreihig. Die isolierten Holzfasern sind den Bastfasern sehr ähnlich, lang, dünn, an der dicksten Stelle 0,008 mm.

*e* u. *f* sind echte Rinden.

1) Die weiter unten im chem. Theil angegebene Probe auf Geoffroyin fiel negativ aus.

«**Cortex Geoffroyae surinamensis**  
VIII VIII 7».

«**Cortex Geoffroyae surinamensis**  
versus Martiny VIII VIII 3».

*a, b u. c.*

«**Cortex Geoffroyae jamaicensis**  
VIII VIII 6».

*a, b u. c.*

«**Cortex Geoffroyae**  
VIII VIII 2».

Alle vorgenannten Rinden zeigen in ihrem Bau den Typus der Geoffroyarinden.

«**Cortex Geoffroyae surinamensis falsus**  
von Coelocline polycarpa? (Martiny's Handschrift) VIII VIII 4».

*a u. b* sind echte Geoffroyarinden mit allen charakteristischen, anatomischen Merkmalen.

*c* ist keine Geoffroyarinde, sondern erweist sich sowohl makroskopisch, als auch in ihren histologischen Verhältnissen, als «Bebeerurinde». Es ist eine harte schwere ca 1 cm. dicke Rinde von im Allgemeinen grauer Farbe. Die Innenfläche ist dunkler und mit erhabenen Streifen versehen. Die Aussenseite zeigt flache Eindrücke, der weissliche Kork ist meistens abgerieben.

Der Bruch ist grobfaserig. Der Geschmack anhaltend bitter.

Fast das ganze Gewebe ist verholzt. Die Steinzellen sind sehr verschieden geformt, oft einseitig verdickt. Am häufigsten sind sie zu sehr langen axial verlaufenden Gruppen angeordnet. Diese axialen Reihen treten auf Längsschnitten dadurch charakteristisch zu Tage, dass die

Zellen derselben annähernd gleich sind. Nur in dem dem Cambium anliegenden Theil der Rinde findet sich noch unverholztes Parenchym, welchem Bastfaserplatten eingelagert sind. Die Bastfasern sind ohne Ausnahme gezähnt, was auf Längsschnitten und an isolierten Bastzellen sehr in's Auge fällt, die Länge derselben liegt zwischen 0,07—0,09 mm. Die Markstrahlen sind 2 Zellen breit und 25 Zellen hoch. Der ein gesuchtes Bauholz liefernde Baum, von welchem die Bebeerurinde (Greenhardt Bark) stammt, wird von Schombürgk *Nectandra Rodiaei* (Lauraceae) genannt. Vogl hält diese Ableitung nicht für richtig, da die Rinde keine Aehnlichkeit mit Laurineenrinden aufweist. Von «*Coelocline polycarpa*» (jetzt *Xylopia polycarpa* Benth. A. Hooker), welche Martiny für die Stammpflanze dieser falschen Geoffroya hielt, kann sie jedoch auch nicht stammen, denn Stenhouse hat in der Rinde dieses Gewächses Berberin entdeckt, und die Bebeerurinde enthält bekanntlich das in seinen physiologischen Wirkungen an das Chinin erinnernde Bebeerin.

«**Cortex Geoffroya jamaicensis**  
VIII VIII 9».

*a* ist so sehr von Pilzen zerstört, dass die histologischen Verhältnisse nicht näher studiert werden können.

*b, c, d u. e* sind echte Rinden.

«**Cortex Geoffroya jamaicensis M.**  
VIII VIII 8».

*a u. b* sind leicht als Geoffroyarinden zu diagnosticieren.

*c* ist eine Chinarinde (*Calysaya*?). Die Borkebildung hat bereits sehr tief eingegriffen. Die Korkschichten sind

sehr stark entwickelt, und bestehen aus dünnwandigen tafelförmigen Zellen. Unter dem Phellogen finden sich unregelmässig dicht gedrängte quadratische, getüpfelte Steinzellen mit weitem Lumen. Dann folgen zwischen den zwei bis dreireihigen Markstrahlen die Bastfasern, die meist einzeln oder selten zu zwei bis drei aneinander dem Parenchym eingelagert sind. Die Bastzellen haben die für die Chinarinden charakteristische Form. Die Querplatten der Siebröhren sind klein und horizontal gestellt.

Die Gräbe'sche Probe ergab nur sehr schwach die für Chinarinden charakteristische violette Färbung der Dämpfe.

**«Cortex Quebracho falsus**

kam 1879 aus St. Petersburg via Hamburg in den Handel (wahrscheinlich Geoffroya) VIII XII 47.

*a, b u. c* sind sämtlich echte Geoffroyarinden.

**«Cortex Geoffroya jamaicensis**

VIII VIII 8.

*a u. b* sind echte Rinden.

*c* ist nur ein Bruchstück einer nicht zum Typus Geoffroya gehörenden, nicht näher bestimmbar Rinde.

**«Cortex Geoffroya surinamensis**

Dr. Fr. Witte. Rostok 1890.

*a* ist eine normal gebaute Geoffroyarinde.

*b* lässt sich, obwohl von Pilzfäden stark durchwuchert, als nicht zur Geoffroya gehörend erkennen, besonders dadurch, dass keine Bastfasern nachweisbar sind. Die Steinzellen, die eine axial gestreckte Form haben, scheinen dieselben zu vertreten. Die obliterierten Siebröhren lassen

meist noch ein deutliches Lumen erkennen, und bilden keine Platten.

**«Bastard Cabbage Bark Jamaica**

Ph. Soc. London 1880 VIII XII 32.

*a, b u. c* sind jüngere Geoffroyarinden.

Was den oben angeführten Namen anbelangt, so erklärt *Guibourt*<sup>1)</sup> die Benennung «Cabbage-tree-bark» und «écorce de bois palmiste» folgendermassen: Es wächst auf den Antillen eine Palme zur Gattung der *Areca* gehörig, deren Vegetationskegel mit den jungen Blättern (*bourgeon terminal*) von den Bewohnern der Inseln als eine Art Kohl genossen wird, und die daher den Namen «chou palmist» oder «Cabbage tree führt». Die ebendasselbst vorkommende *Andira* soll äusserlich einige Ähnlichkeit mit der erwähnten *Areca* besitzen und daher gleichfalls als «bois palmist» oder «Cabbage-tree» bezeichnet werden, doch haben die Engländer zur Unterscheidung der beiden Bäume der *Andira* die Bezeichnung «Wild» oder «bastard» hinzugefügt.

**«Cortex Geoffroyae jamaicensis**

via London 1890 VIII VIII 31.

Diese Rinde erhielt ich als von *Andira inermis* Kunth stammend von Thomas Christy & Co. in London, und zwar durch die freundliche Vermittelung des Herrn Henry G. Greenish, Lecturer on Materia Medica to the Pharmaceutical Society of Great Britain. Ich ergreife die

1) Guibourt. Histoire naturelle des Drogues simples 1869 III pag. 332.

Gelegenheit genanntem Herrn auch an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen.

Die Rinden stimmen mikroskopisch und makroskopisch (sie sind nur frischer und deshalb bedeutend heller) mit den Rinden der Sammlung überein. Die untersuchten Rindenstücke *a, b, c, d, e, f, g* u. *h* sind verschiedensten Alters und sowohl Ast- als Stammrinden.

Der Christy'schen Sendung waren zwei Rindenstücke beigelegt, die schon äusserlich als nicht zur Geoffroya gehörend erkannt werden konnten.

*a* ist durch ein schön ausgebildetes Pallisadenparenchym ausgezeichnet.

*b* lässt sich nicht genau bestimmen, da der dem Cambium anliegende Theil fehlt.

Die weiter unten im chemischen Theil geschilderten Verhältnisse veranlassten mich, auch die beiden nachstehenden, von anderen Andiraarten stammenden Rinden in den Kreis meiner Betrachtung zu ziehen.

#### «Cortex Ferreira spectabilis (Brasilien)

von Dr. Th. Schuchardt in Görlitz VIII XII 62».

Die sehr augenfällige, äusserliche Verschiedenheit der Ferreira- und Geoffroyarinden beruht hauptsächlich auf dem reichlicheren Gehalt der ersteren an Gerbsäuren und Phlobaphenen, wodurch sie eine rothbraune Färbung erhalten. Mir standen nur mächtige Stücke von Stammrinden der Ferreira zur Verfügung, und diese waren mit verhältnissmässig dicker Borke bedeckt, welche, wenn sie nicht sehr rissig und mit Flechten überwachsen war, einen silbergrauen Anflug zeigte. Unter der Borke tritt meist

eine röthliche Färbung zu Tage. Der Bruch ist kurzfasrig, der Geschmack stärker adstringirend als bei der Geoffroya. Das Gewebe zeigt dem der Geoffroyarinde analoge Verhältnisse, nur sind, dem Alter der Rinde entsprechend, fast alle Parenchymzellen (ausgenommen die Markstrahlzellen) sclerotisiert. Die für die Geoffroyarinden charakteristische, nur aus uncollabierten Siebröhren und wenigen Bastzellen bestehende Partie, deren Tangentialschnitt ein so auffälliges Bild liefert, ist bei der Ferreira in derselben Weise ausgebildet.

#### «Andira anthelmintica Mart. (Brasilien)

v. Dr. Th. Schuchardt in Görlitz VIII VIII 34».

Aeltere Stammrinden, die, ebenso wie die Rinden von Ferreira, makroskopisch nur schwer als mit den bisher besprochenen Andirarinden übereinstimmend erkannt werden können. Sie zeigen eine hellgelbe Färbung und sind mit einer Borke bedeckt, die meistens braun oder rothbraun, grau oder schwärzlich erscheint. In den histologischen Verhältnissen können jedoch kaum wesentliche Unterscheidungsmerkmale aufgefunden werden, zu erwähnen wäre nur, dass die Borkebildung hier in ausgesprochenerem Masse vor sich gegangen, als solches bei anderen Andiraarten zu beobachten war.

#### Sogenannte «gelbe Geoffroyarinde».

Obwohl die sogenannte «gelbe Geoffroyarinde» auch makroskopisch sehr stark in die Augen springende Abweichungen von den echten Geoffroyarinden aufzuweisen hat, und also gewiss ursprünglich als grobe Verfälschung

in den Handel gekommen sein muss, hat sie sich dennoch recht bald die Anerkennung der Pharmacognosten erworben.

Diejenigen Forscher, welche pharmacologische Versuche mit diesen Rinden anstellten, fanden, dass die gelbe Rinde viel drastischer wirke, und glaubten sie daher um so mehr als echt bezeichnen zu dürfen. Der Streit drehte sich häufig nur darum, ob sie als jamaicensisch oder als surinamensisch zu benennen sei. Martius bezeichnet in seinem «Grundriss der Pharmacognosie des Pflanzenreiches» die gelbe Rinde als surinamensis, während er in seinem Nachtrage zu Guibourt's Waarenkunde sie noch jamaicensis nennt.

Guibourt selbst lässt diese Frage unberührt, und folgt in seiner «Histoire naturelle des Drogues simples» den Aussprüchen Murray's und Wright's. Im Allgemeinen äussert er: «mais les caractères qu'on a donnés à ces écorces sont si différents, qu'il est difficile de les reconnaître parmi celles que le commerce peut nous fournir» *Hüttenschmid*<sup>1)</sup> bezeichnet die gelbe Rinde als echte jamaicensische, ebenso *Bondt*<sup>2)</sup>, *Göbel*<sup>3)</sup> und *Berg*<sup>4)</sup>.

*J. B. Trommsdorff*<sup>5)</sup> beschreibt eine gelbe Rinde, die er als surinamensische erhalten hatte. Von Wiggers wird sie in seiner Pharmacognosie als jamaicensis bezeichnet, jedoch findet sich in unserer hiesigen Sammlung

1) Hüttenschmid, Fr. Dissertatio 1824.

2) Bondt. Dissertatio 1788.

3) Göbel. Waarenkunde 1827.

4) Berg, Otto. Waarenkunde 1863.

5) Buchner. Repertorium 2 R. VI Bd. pag. 161, 1836.

eine gelbe Rinde, die von ihm stammt und die er als surinamensis bezeichnet hat.

Aber schon Murray sagt ausdrücklich, dass die gelbe Rinde weder als surinamensisch noch als jamaicensisch zu bezeichnen, sondern als Verfälschung zu betrachten sei. *Buchner*<sup>1)</sup> machte den Vorschlag diese so viel Uneinigkeit verursachende gelbe Rinde, eben als «gelbe Geoffroyarinde» zu bezeichnen und von der «grauen» zu unterscheiden. Martiny, der diesen Vorschlag acceptiert, sagt in seiner «Encyclopädie der Naturalien- und Rohwaarenkunde», dass die Abstammung dieser gelben Rinden vollkommen unbekannt sei, und führt nur an, dass Batka sie für Xanthoxylonrinden halte.

Diese letztere Ansicht hat auch, meiner Meinung nach, die grösste Wahrscheinlichkeit für sich. Denn erstens ist es Thatsache, dass notorische Xanthoxylonrinden der sogenannten «gelben Geoffroyarinde» substituiert worden, und dieses konnte nur dadurch so leicht geschehen, dass die Aehnlichkeit auch schon makroskopisch, besonders durch die Gelbfärbung sehr augenfällig ist. So stammt z. B. die oben erwähnte surinamensische Rinde Wiggers sicher von Xanthoxylon Clava Herculis L. Auch die Beschreibung die Berg von seiner jamaicensischen Rinde giebt, passt auf jene Xanthoxylonrinde. Schon *Wigand*<sup>2)</sup> spricht diese Bemerkung aus.

Ferner hat Hüttenschmid aus der gelben Rinde «Jamaicin» dargestellt, dessen Identität mit dem in Xan-

1) Buchner. Repertorium 2 R. VI Bd. pag. 182, 1836.

2) Wigand, Albert. Lehrbuch der Pharmacognosie.

thoxylonrinden vorkommenden Berberin Buchner bereits 1836 und darauf Gastell 1866 festgestellt haben. Auch *Flückiger* <sup>1)</sup> hat aus der gelben Rinde alter Sammlungen Berberin dargestellt, hegt aber begründeten Zweifel an dem Vorkommen des Berberins in den Geoffroyarinden.

Ferner hat Prof. Dr. G. Dragendorff aus der «gelben Geoffroya», und zwar aus der unter «Geoff. jam. (sic dicta) VIII VIII 12» beschriebenen, das Jamaica in Hütten Schmid's darstellen lassen, und dieses besass alle Eigenschaften des Berberins.

Was mich jedoch hauptsächlich veranlasst die «gelbe Geoffroyarinde» für eine Xanthoxylonrinde zu halten, ist das Ergebniss der vergleichenden Untersuchungen, die ich mit einigen Xanthoxylonrinden und den gelben, zum grössten Theil aus der Martiny'schen Sammlung stammenden Rinden angestellt habe. Wenn ich auch die «gelbe Geoffroya» mit keiner der mir zu Gebote stehenden Xanthoxylonrinden vollständig identificieren kann, so kommt sie doch einigen derselben so nahe, dass die oben ausgesprochene Behauptung fast zur Gewissheit wird.

Die in dem von *Schildach* <sup>2)</sup> aufgestellten Verzeichniss berberinhaltiger Pflanzen, aufgeführte *Andira* ist nach den obigen Erörterungen wohl zu streichen, und die Betheiligung der Leguminosengruppe an der Production des Berberins noch zu beweisen.

In Nachstehendem will ich nun eine Beschreibung der, in unserer hiesigen Sammlung vorhandenen Xantho-

1) Archiv der Pharmacie, 1887 pag. 841.

2) Archiv der Pharmacie, 1887, pag. 158.

xylonrinden geben, denen ich dann die «gelben Geoffroyarinden», mit welchen sie, wie erwähnt, in eine Gruppe zu gehören scheinen, anreihete.

### Cortex Xanthoxyli

von Xanthoxylon Clava *Herculis* Linné Martiny's Sammlung  
VIII VIII 14».

Verschieden grosse, oft recht lange Rindenstücke, durchweg von gelber Farbe, auf der Aussenfläche bräunlich und mit hellgelben, warzigen Erhabenheiten besetzt, die meist etwas tangential gestreckt sind. Der Bruch ist blättrig. Der Geschmack sehr bitter; beim Kauen färbt sich der Speichel gelb.

Das Periderm besteht aus cubischen Korkzellen, deren Wände gelb und deren Inhalt bräunlich ist.

Die Mittelrinde besteht aus Parenchymzellen, denen sehr häufig Krystalle eingelagert sind. Ausserdem finden sich von Krystallen umgebene Steinzellengruppen.

Die Innenrinde ist sehr regelmässig durch Bastfasern und collabierte Siebröhren geschichtet. Die Bastfaserplatten schliessen sich so eng aneinander, dass sie tangentiale Reihen bilden, die nur von den ein-, seltener zweizelligen Markstrahlen durchbrochen werden. Diese Reihen verlaufen sowohl in axialer als in tangentialer Richtung einander so regelmässig parallel, dass ich ihre Anordnung als vorzüglichstes diagnostisches Merkmal dieser Rinde bezeichnen möchte. Die Bastfaserplatten haben in radialer Richtung 1—3 Zellen und sind von Krystallkammerfasern bekleidet. Die einzelnen Bastzellen sind 0,5—0,8 mm. lang. Die Siebplatten der Siebröhren sind

feinporig. Einzelne, meist regelmässig tangential angeordnete, axial gestreckte Zellen enthalten ein dunkelbraunes Harz. Bastfasern, Steinzellen und geschrumpfte Siebröhren sind hoch gelb. Das ganze Gewebe ist auffallend kleinzellig.

«**Cortex Xanthoxyli ochroxyl**

Tachuelo Rinde VIII VIII 13».

*a* u. *b* sind dünne Rindenstücke von gelber Farbe mit leicht ablösbarer, sehr dünner, brauner oder graubrauner Korkschicht. Der Bruch ist blättrig-faserig, der Geschmack bitter.

Die Korkschicht wird aus dünnwandigen Zellen gebildet, die einen bräunlichen Inhalt führen.

Die Mittelrinde ist reichlich mit Steinzellen versehen, die stark verdickt und oft abnorm gestaltet sind. Unter dem Periderm befindet sich collenchymatisches Gewebe.

Die Innenrinde besteht aus Schichten von Bastfaserplatten einerseits, und Parenchymzellen, die amylohaltig sind, auch Einzelkrystalle enthalten, und Siebröhren, die nicht collabiert sind, andererseits. Die Bastfaserplatten sind 3—5 Zellen breit und legen sich nicht so eng an einander wie die der Rinde von Xanthoxylon Clava Herculis L. Sie sind stets von Krystallkammerfasern bekleidet, und oft mit Steinzellen combinirt. Die Bastfasern sind 0,9—1,0 mm. lang. Die Querwände der Siebröhren bestehen aus 4—10 (die Zahl 6 herrscht vor) feinporigen Siebplatten.

Die Markstrahlen bestehen aus drei Zellreihen und sind amylohaltig. Bastfasern und Steinzellen sind gelb gefärbt.

Im Allgemeinen ähnelt die Rinde sehr der sogenannten «gelben Geoffroya».

«**Cortex Xanthoxyli senegalensis D. C.**

VIII VIII 15».

Grosse, gelbbraune, sehr faserige Rindenstücke, von bitterem Geschmack.

Das Periderm ist aus Reihen unverholzter und verholzter Korkzellen geschichtet. Die unverholzten Korkschichten sind circa 8, die verholzten ca. 3 Zellen breit. Solcher Schichten wechseln oft 6—8 mit einander ab.

Bei jüngeren Rinden folgt nun Parenchymgewebe, das sich durch bedeutende tangentiale Streckung seiner Zellen auszeichnet. Bei älteren Rinden bildet die Borke den Hauptbestandtheil und zeigt zwischen ihren Korklagen nur die Elemente der Innenrinde.

Die Bastfasern sind gelb gefärbt und bilden tangentiale Reihen, die 4—5 Zellen breit sind und durch die 2 Zellreihen breiten und 15 Zellen hohen, oft theilweise sclerotisierten Markstrahlen in verschieden grosse Gruppen getheilt werden.

Die parenchymatischen Zellen enthalten sowohl Einzelkrystalle als Krystallsand.

Die Bastfasern sind jedoch nicht von Krystallkammerfasern bekleidet.

Ausser den verholzten Korkzellen und den sclerotisierten Markstrahlzellen sind keine Steinzellen vorhanden.

Die isolierten Bastfasern zeigen eine Länge von 1,0 bis 1,5 mm.

«**Cortex Xanthoxyli Peckoltiani (Brasilien)**

von Dr. Th. Schuchardt in Görlitz VIII VIII 27.

Blassgelbliche Rinden (wahrscheinlich Wurzelrinden), aussen schmutziggrau, höckerig, sehr bastig. Der Geschmack ist eigenthümlich unangenehm, wenig bitter, der Bruch blätterig. Die Borke ist meist abgefallen. Die darunterliegende Korkschiebt besteht aus dünnwandigen, Krystalle enthaltenden Korkzellen, dann folgt eine Schicht aus verdickten Korkzellen.

Die Innenrinde zeigt durch keilförmig verlaufende Mark- und Baststrahlen eine auch mit unbewaffnetem Auge erkennbare radiale Streifung. Die Markstrahlen sind sehr breit und verbreitern sich nach aussen noch beträchtlich. Durch die Baststrahlen verlaufen noch einzellige Nebenmarkstrahlen, die sich nach aussen nicht verbreitern. Fast jede Zelle dieser Markstrahlen enthält eine schön ausgebildete Krystalldruse. Die Baststrahlen, die sich, den Markstrahlen angepasst, mehr oder weniger nach aussen zuspitzen, sind regelmässig aus 1—3 Zellen breiten, tangentialen Platten von Bastfasern und aus axial gestreckten stark getüpfelten Parenchymzellen, und aus Siebröhren geschichtet. Die Siebplatten der Siebröhren sind sehr schräg gestellt und klein. Die Bastfasern sind hellgelb gefärbt. Das Gewebe enthält kein Amylon.

«**Xanthoxylon tinguaciba (Brasilien)**

v. Dr. Th. Schuchardt in Görlitz VIII VIII 35».

Diese Rinde zeigt in ihren histologischen Verhältnissen eine Uebereinstimmung mit der Rinde von Xanth. Clava Her., wie eine solche nur durch nächste Verwandt-

schaft der Stammpflanzen der beiden Rinden erklärt werden kann.

Ich will daher in Bezug auf den anatomischen Bau derselben auf die bei Xanth. Clava Herculis angegebene Beschreibung hinweisen. Unterscheidend ist allein die bei dieser Rinde weniger regelmässige Parallelordnung der Bastfasern, und die viel geringere Gelbfärbung aller sclerotischen Elemente, letzteres äussert sich auch schon makroskopisch durch eine im allgemeinen graue Färbung. Ferner ist der Geruch pfefferartig, der Geschmack weniger bitter als scharf.

«**Xanthoxylon Leprieurii (Westafrika)**

v. Dr. Th. Schuchardt in Görlitz VIII VIII 37».

Nach innen zusammengerollte Rindenstücke, äusserlich grau mit weitläufigen, braunen Erhabenheiten bedeckt, innen braun. Der Bruch ist glatt. Der Geschmack süsslich. Der Bau bietet wenig Characteristisches. Steinzellengruppen finden sich nur in der Mittelrinde hin und wieder mit grösseren Bastfaserbündeln untermengt. Die Bastfasern der Innenrinde bilden tangential Platten, die Siebröhren liegen geschrumpft zwischen denselben. Die Markstrahlen sind 2 seltener 3 Zellen breit und ca 10 Zellen hoch.

«**Xanthoxylon species aus Sierra Leona**

v. Dr. Th. Schuchardt in Görlitz VIII VIII 36».

Mächtige, braunrothe, mit grauem Korke bedeckte Rindenstücke, die sehr an die Vertreter der sogenannten «Adstringens Rinden» erinnern. Auch der anatomische Bau bestätigt diese Annahme, indem das Gewebe keinerlei

Aehnlichkeit mit den anderen, von mir untersuchten Xanthoxylonrinden aufweist. Die sclerotischen Elemente herrschen, dem Alter der Rindenstücke entsprechend, vor. Das Periderm besteht aus einer breiten Schicht kleinlumiger Korkzellen. Borkebildung konnte nicht beobachtet werden. Das Hauptelement des Rindenkörpers bilden, schon mit unbewaffnetem Auge sichtbare, axiale Stränge aus häufig mit Bastfasern kombinierten Steinzellengruppen. Die Parenchymzellen sind dicht erfüllt mit einem rothbraunen Farbstoff, die Sclerenchymzellen erhalten meist Einzelcrystalle.

«Gelbe Geoffroyarinde.»

Die Rinde besteht aus verschiedenen grossen, meist flachen Stücken von ausgesprochen gelber Farbe. Die die Aussenfläche bedeckende Korkschicht ist schwarzgrau, stellenweise heller. Die Innenfläche ist dunkelgelb oft braun. Der Bruch ist sehr faserig. Gewöhnlich pflügen die Bastschichten der inneren Partie abzublättern. Der Geschmack ist sehr bitter.

Der Kork besteht aus sehr dünnwandigen, englumigen Zellen, die mit dunkelbraunschwarzem Inhalt erfüllt sind. Im Parenchym der Mittelrinde finden sich Platten geschrumpfter Siebröhren, und unregelmässige Steinzellengruppen aus kleinen Zellen von Oxalatcrystallen umgeben.

Die Innenrinde ist durch tangential verlaufende Bastfasergruppen, die auf dem Querschnitt als rechteckige oder quadratische Felder erscheinen, regelmässig geschichtet. Die Bastfasergruppen sind häufig mit Steinzellengruppen kombiniert, und in radialer Richtung 3—8 Zellen breit.

Die Steinzellen sind stark verdickt. Die Bastfasern sind sehr lang ca 2,0—3,5 mm.

Alle Steinzellen und Bastfasern sind hoch gelb.

Das zwischen den tangentialen Bastfaserstreifen liegende Parenchym ist regelmässig durch Platten geschrumpfter Siebröhren getheilt, ausserdem enthält es, einzeln oder zu 2—8 tangential aneinander gereiht, Secretschläuche, die sich durch ihren bräunlichgelben Inhalt deutlich von den sclerotischen Zellen abheben. Dieser Inhalt ist in Aether löslich, von Schulze'scher Macerationsflüssigkeit wird er jedoch kaum alteriert.

Die Markstrahlen sind 2—3 Zellen breit und verhältnissmässig sehr hoch, nach aussen und stellenweise zwischen den Bastfaserplatten verbreitert. Die Querplatten der Siebröhren sind sehr klein und fast wagerecht gestellt. Das Parenchym, besonders die Markstrahlzellen, enthalten viel Amylon.

Obiger Beschreibung entsprechen die in der Sammlung unter nachstehenden Bezeichnungen aufgeführten Rinden :

«Cortex Geoffroyae flavus

Martiny's Sammlung VIII VIII 12».

«Geoffroya jamaicensis

VIII VIII 12».

«Geoffroya jamaicensis (sic dicta!)

VIII VIII 12».

«Cortex Geoffroyae flavus

v. Dr. Fr. Witte in Rostok 1890, VIII VIII 12».

Folgende, gleichfalls gelbe Rinden konnten unschwer als von Xanth. Clava Herculis L. stammend erkannt werden :

«**Cortex Geoffroyae (Cortex Xanthoxyli)**

von Dr. Fr. Witte aus Rostok 1890, VIII VIII 33».

«**Cortex Geoffroyae flavae (Bois jaune !)**

von Howard aus London 1879 VIII VIII 25».

«**Cortex Geoffroyae Surinamensis**

VIII VIII 1».

Diese letztere Rinde hat Prof. Dragendorff von Prof. Wiggers als surinamensische Geoffroya erhalten. In dem Grundriss der Pharmacognosie von Wiggers finden wir aber eine Rinde mit denselben makroskopischen Eigenschaften als jamaicensische bezeichnet. Doch ist sie, wie angeführt, überhaupt keine Geoffroya.

Zum Schlusse will ich noch in Kürze der mannigfachen Verfälschungen und Beimengungen der Geoffroyarinde, wie sie in der pharmacognostischen Sammlung des Instituts sich vorfanden, Erwähnung thun.

«**Im Cortex Geoffroyae jamaicensis**

gefunden Mart. VIII VIII 10».

Die Rinde ist durch dicht unter den Phellogen-schichten auftretende Sclerenchymringe ausgezeichnet.

Das Parenchym der Innenrinde ist auffallend rundzellig. Die Markstrahlen sind 1, selten 2 Zellen breit. Die Bastfasern sind 0,08—0,15 mm. lang und zeigen spaltenförmige schräg gestellte Tüpfel.

Die an den Rindenstücken sich vorfindenden Xylemtheile zeigen den Bau des dicotylen Holzkörpers.

«**Cortex Geoffroyae**

die ich vor der Hand zu keiner der übrigen Arten stellen mag  
(Handschrift Martiny's) VIII VIII 11».

Das Periderm dieser Rinde ist durch Reihen verdickter Korkzellen geschichtet. In der Innenrinde fallen

besonders die Markstrahlen auf, da sie aus mauerförmig aneinander gelagerten Zellen gebildet werden und einen dunkleren Farbstoff als die übrigen Zellen besitzen. Die Bastfasern sind lang und dünn, ihre Bündel mit Krystallkammerfasern umgeben. Die Siebröhren sind collabiert. Steinzellen sind selten.

«**Beimengung der Geoffroya jamaicensis**

VIII VIII 17».

Dem aus dünnwandigen Korkzellen bestehenden Periderm sind einzelne verholzte Korkzellen eingelagert. Die Innenrinde ist regelmässig von 1—3 Zellen breiten Markstrahlen durchzogen. Die Bastzellengruppen sind mit Krystallkammerfasern bekleidet und bilden keine regelmässigen Platten. Die Zwischenwand der Siebröhren besteht meist aus 4—6 perforirten Siebplatten. Einzelne Zellen sind zu Secretbehältern erweitert.

«**Aus der Geoffroya**

VIII VIII 9».

Sehr alte, von Pilzen zerstörte Rinde. Ein Steinzellenring schliesst die Innenrinde gegen die Mittelrinde ab. Die stark verdickten und geschichteten, 0,8—0,9 mm. langen Bastfasern bilden dünne von Krystallkammerfasern umgebene Platten.

Die Zwischenwände der Siebröhren werden von einer Siebplatte gebildet.

Die Markstrahlen sind 2—3 Zellen breit und enthalten Krystalldrusen. Das Parenchym enthält Amylon.

Die Rinde ist einer Quassiarinde sehr ähnlich, nur fehlt ihr der, dieser Rinde eigenthümliche bittere Geschmack.

«Beimengung der Geoffroya

VIII VIII 4».

*a.* Das Periderm besteht aus einer Schicht unverholzter und einer Schicht verholzter Korkzellen. Die Mittelrinde ist fast gänzlich sclerotisiert. In der Innenrinde kommen nur selten Steinzellen vor. Zwischen den mit Krystallkammerfasern umgebenen Bastfasergruppen und den obliterierten Siebröhren liegen regelmässig angeordnete Harzschläuche.

*b* ist eine falsche Chinarinde und zwar eine China nova surinamensis von Buena magnifolia<sup>1)</sup>.

«Aus der Geoffroya

VIII VIII 5».

*a* und *b* sind identisch mit den vorstehend unter «Beimengung VIII VIII 4 *a*» beschriebenen Rinden.

«Cortex Geoffroya spur. II.

Diese Rinde, welche ich als Geoffroya erhielt, hat sehr viel Aehnlichkeit mit der von Echites trifida die mir aus Ostindien gesandt wurde M. (Handschrift Martiny's) VIII VIII 6».

Sehr harte feste Rindenstücke. Das wenige noch unverholzte Gewebe ist von Pilzen zerstört. Die Steinzellen sind sehr stark verdickt, oft von sehr ungewöhnlicher Form. Vereinzelte, grosslumige Bastzellen sind, von Krystallkammerfasern umgeben, nur im innersten Theile der Rinde anzutreffen. Sie stimmt in der That mit der Rinde von Echites trifida überein.

1) Greve, Rudolph. Die falschen Chinarinden des Dorpater pharm. Instituts. 1891 pag. 12.

«Cortex Geoffroyae falsus

1890 erhalten VIII VIII 32».

Mächtige, feste, dunkelrothbraune Rindenstücke, die auf dem Querschnitt weisslich punctiert, und auf dem Längsschnitt weisslich gestreift erscheinen. Trotz der bedeutenden Grösse der Rinde ist keine Borke gebildet. Das Periderm besteht aus einer sehr mächtigen Lage von dünnwandigen Korkzellen. Die Mittelrinde enthält einen Steinzellenring aus kleinen, unregelmässigen Zellen. Die Innenrinde erscheint regelmässig radial gestreift durch die dreireihigen Markstrahlen, die in regelmässigen kurzen Zwischenräumen bis zur Mittelrinde einander parallel verlaufen und sich dort verbreitern. Durch die ganze Innenrinde unregelmässig zerstreut liegen die schon mit blossen Auge sichtbaren Steinzellenhaufen. Sie sind meist regelmässig viereckig, häufig auch etwas oblong in radialer Richtung. In axialer Richtung sind sie von bedeutender Länge oft bis zu einem Centimeter und übernehmen auf diese Weise die Function der fehlenden Bastfasern. Die Siebröhren bilden keine Platten. Die Markstrahlen sind 3 Zellen breit und sehr hoch, meist über 200 Zellen. Fast jede Markstrahlzelle enthält eine schön ausgebildete Oxalatdruse. Die Rinde gehört augenscheinlich zu den sogenannten «Adstringens-Rinden».

## Chemischer Theil.

Die chemische Untersuchung der Geoffroyarinden hat gegen Ende des vorigen Jahrhunderts sehr oft die auf diesem Gebiete thätigen Forscher beschäftigt, und häufig ist sie Gegenstand der Inaugural-Dissertationen gewesen. Es ist mir zwar nicht gelungen einer dieser ältesten Arbeiten habhaft zu werden, doch brauche ich dieses wohl kaum zu bedauern. Denn wie selbst aus den besten der damaligen Arbeiten, denen von *Nikolai Bondt*<sup>1)</sup> und *Klingsöhr*<sup>2)</sup>, welche ich durch Excerpte, die aus den Originalen der Berliner Universitätsbibliothek für mich gemacht worden, habe kennen lernen, zu ersehen war, waren die Methoden der Untersuchung und die zu Tage geförderten, Resultate der Art, dass sie für die Anforderungen, welche nach dem Stande der heutigen Chemie an eine Pflanzenanalyse gestellt werden müssen, von sehr geringer Bedeutung sind. Die älteste Arbeit, welche ich im Original

1) Bondt, Nicolai. Diss. de Cortice Geoffroyae sur. Lugdunum Batavorum, 1788.

2) Klingsöhr. De Geoffroya inermi ejusque cortice. Erlangae, 1788.

zu Gesichte bekommen, ist die, welche *Hüttenschmid*<sup>1)</sup> im Jahre 1824 veröffentlichte. Es ist diese zugleich das Bedeutendste was bisher zur chemischen Erforschung der Rinde geleistet worden. Hüttenschmid war es, der zuerst eine Pflanzenbase aus der echten Geoffroyarinde isolierte und ihr den Namen «Surinamin» beilegte. Mit dieser Bezeichnung wollte er das von ihm gleichzeitig in der «gelben Geoffroyarinde», welche er für die echte jamaicensische Rinde hielt, aufgefundene, und als «Jamaicin» bezeichnete Alcaloid von dem obengenannten unterscheiden. Da nach den vorausgeschickten pharmacognostischen Untersuchungen die gelbe Rinde keinen Anspruch auf die Bezeichnung Geoffroyarinde machen darf, so wird man wohl, ohne eine Verwechslung fürchten zu müssen, die in der echten Rinde entdeckte Base treffender Geoffroyin benennen dürfen. Dieses Namens werde ich mich denn auch während der Beschreibung meiner Untersuchungen bedienen, obwohl ich mich am Schlusse genötigt sehen werde eine andere Bezeichnung für diesen Körper in Vorschlag zu bringen. Ein Alcaloid dieses Namens macht bereits in demselben Jahre, da Hüttenschmid seine Arbeit publicierte, Overduin in Breda in seinem Werke: «Theoretische Verklärungen der Pharmacopoea Belgica» bekannt. Die Darstellungsweise und die wenigen angeführten Eigenschaften des Körpers lassen schliessen, dass das Geoffroyin Overduin's und das Surinamin Hüttenschmid's identisch seien. Ob die beiden Forscher ihre Entdeckung

1) Hüttenschmid, Fr. Diss. inaug. chem. sistens analysin chemicam cort. Geoff. jam. nec non Geoff. sur. Heidelbergae, 1824.

unabhängig von einander gemacht haben, konnte ich nicht entscheiden.

*P. A. van der Byll*<sup>1)</sup>, der die Untersuchung Overduin's auf ihre Richtigkeit prüfte, sich dabei aber in der Darstellung wesentliche Aenderungen erlaubte, glaubt das Geoffroyin für «Sulfas Aluminae» halten zu müssen. Er stützte diese Annahme lediglich darauf, dass er aus einem schwefelsäurehaltigen Auszuge des Rindenpulvers, der durch kohlen-saures Blei neutralisiert worden, mit Ammoniak einen flockigen Niederschlag erhalten habe, von dem er angiebt, dass er alle Eigenschaften der Alaun-erde besessen.

*Otto Berg*<sup>2)</sup> schreibt in seiner Waarenkunde, dass er die Existenz der Basen Jamaicaïn und Surinamin bezweifeln müsse, da, wie er aus zuverlässiger Quelle erfahren, die Arbeit Hüttenschmid's nicht practisch ausgeführt, und da das Vorkommen zweier so scharf characterisierter Alcoloïde in einer Pflanzenfamilie überhaupt unwahrscheinlich sei. Gegen den ersten Beweisgrund der Behauptung Berg's führt *Gastell*<sup>3)</sup> an, dass es ihm gelungen ist, ein Fläschen Jamaicaïn aus der Apotheke des verstorbenen Hüttenschmid zu erlangen, welches noch, wie er sich ausdrückt, von diesem ehrenwerthen Pharmaceuten selbst herrührt. — An diesem Jamaicaïn hat *Gastell* auch die Identität desselben mit dem Berberin feststellen können. — Gegen den zweiten habe ich zu bemerken, dass sich der-

1) Mulder's Natur- an Scheidung- Archief I 295 Ausz. in Annal. d. Pharm. (1833) 7,265.

2) Berg, Otto. Pharm. Waarenkunde (1863) Theil I pag. 188.

3) Schweiz. Pharm. Wochenschrift. 1865, 97.

selbe längst als hinfällig erwiesen hat, nachdem nicht nur in einer Familie, sondern in ein und derselben Pflanze, 2 und mehr gut characterisierte Alcoloïde sich haben finden lassen. Auch beruht das zweite Argument Berg's ja auf dem schon oft erwähnten Irrtum, die gelbe, an eine Xanthoxylonrinde erinnernde Droge, stamme von einer Geoffroyaart ab. Ferner habe ich genau nach der Vorschrift Hüttenschmid's, einen Controllversuch mit meiner Geoffroyarinde gemacht, und dabei bis in die Details dieselben Resultate und Reactionen erhalten wie er. Auch *F. L. Winkler*<sup>1)</sup> hat eine Untersuchung sowohl der gelben als auch der echten Geoffroyarinden unternommen, welche mit der Hüttenschmid'schen Arbeit übereinstimmende Resultate lieferte.

Ich glaube die Zurechtstellung der Aeusserung Berg's nicht übergehen zu dürfen, nicht nur um der Wahrheit willen, als viel mehr um dem Andenken eines, wenn auch unberühmten, so doch auch in seiner Weise redlich nach Wahrheit strebenden Mannes, der durch jene Aeusserung verunglimpft worden, Gerechtigkeit wiederfahren zu lassen.

Die schon in der Einleitung zum pharmacognostischen Theil erwähnte Notiz aus der Apotheker-Zeitung (1889) enthält die sonst nirgend zu findende Angabe, dass *M. Midy* in der jamaicensischen Rinde, welche nach der dort gegebenen Beschreibung jedoch mit der «gelben Geoffroya» übereinstimmt, als wirksames Princip das «Andirin» auf-

1) Jahrbuch für pract. Pharm. 1839 pag. 157—162. Auszug Pharm. Central-Blatt. 1840 p. 120.

gefunden habe, welcher Körper alle Eigenschaften eines Glycosides zeige.

Bevor ich nun zu meinen Untersuchungen übergehe, möchte ich noch die Bemerkung vorausschicken, dass das Erlangen einer, zur chemischen Untersuchung ausreichenden Menge der echten Rinden, mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden war, da, wie erwähnt, die Droge fast gänzlich in Vergessenheit geraten. Nach dem ich mich bereits vergeblich an verschiedene ausländische, selbst an eine amerikanische Firma gewandt hatte, gelang es mir endlich von Th. Christy & Co. in London 20  $\text{℥}$  der Droge zu erhalten. Beschreibungen dieser Rinde habe ich bereits im pharmacognostischen Theile geliefert.

#### **Bestimmung der anorganischen Bestandtheile.**

Zur Bestimmung der Feuchtigkeit wurde die subtil gepulverte Rinde bei 100° bis zum const. Gewicht getrocknet, dabei ergab sich im Mittel aus verschiedenen Bestimmungen ein Feuchtigkeitsgehalt von 11,75%.

Zur Aschenbestimmung wurde das Rindenpulver in der Platinschale verbrannt und bei schwacher Rothglut bis zum constanten Gewicht geglüht. Dabei erhielt ich im Mittel aus mehreren Bestimmungen 5,63% Asche. Von der Asche musste die Menge, des mechanisch beigemengten Sandes, die in den einzelnen Bestimmungen zwischen 0,9—1,5% der Asche variierte, und die Menge der Kohlensäure, welche grösstentheils als Rest der verbrannten organischen Substanzen aufzufassen ist, abgezogen werden. Letztere betrug, im Geissler'schen Apparate bestimmt, im Mittel 11,0% der Asche.

Die kohlensäure- und sandfreie Asche besass folgende Zusammensetzung:

Na <sup>2</sup> O	=	0,83 %
K <sup>2</sup> O	=	12,50 «
MgO	=	6,34 «
CaO	=	71,41 «
Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> + Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	=	0,46 «
P <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	=	6,34 «
SO <sup>3</sup>	=	1,42 «
SiO <sup>2</sup>	=	0,29 «
Mn <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	in Spuren	
Cl	in Spuren.	

#### **Bestimmung der wichtigeren organischen Bestandtheile.**

Um in der Rinde eventuell vorhandenes ätherisches Oel, Fett, Harz, Gerbstoff etc. festzustellen, unternahm ich eine successive Behandlung mit indifferenten Lösungsmitteln, wie sie *Dragendorff*<sup>1)</sup> zur Analyse auf die wichtigeren Pflanzenbestandtheile vorschlägt. Da ich mich genau an die Vorschriften des citierten Werkes gehalten habe, so brauche ich hier nicht näher auf die Einzelheiten der Versuche einzugehen.

25,117 grm. (= 22,218 grm. Trockensubstanz) höchst fein gepulverter Rinde wurden zuerst mit 250 cem. leicht siedenden Petroläthers übergossen. Nach achttägiger Maceration hinterliessen je 10 cem. beim Verdunsten je 0,004 grm. = 0,45% eines fettartigen Rückstandes. Aetherisches Oel konnte, auch bei Anwendung der von *Osse*<sup>2)</sup> empfohlenen Methode in demselben nicht nachgewiesen werden.

1) Dragendorff. Die qualitative und quantitative Analyse von Pflanzen und Pflanzentheilen. Göttingen 1882.

2) Dragendorff. Analyse v. Pflanzen etc. pag. 20.

Das zweite Extractionsmittel war entwässerter Aether, der in derselben Menge angewandt, gleichfalls 8 Tage lang einwirkte 200 ccm. dieses Auszuges hinterliessen 0,035 gm. Rückstand = 0,197%. Dieser Rückstand bestand aus einem vanillinartig riechenden, harzigen, in Natronlauge löslichen Körper, den ich der geringen Menge wegen nicht näher untersuchen konnte.

Die mit Petroläther und Aether erschöpfte Rinde wurde mit 250 ccm. absoluten Alcohols 8 Tage maceriert. Aus 10 ccm. des Filtrats hinterblieben 0,024 gm. und 0,023 gm. Rückstand = 2,65% in Petroläther und Aether unlöslicher in absolutem Alcohol löslicher Bestandtheile. Dieselben waren aschenfrei. 240 ccm. des Alcoholauszuges wurden zur Trockene verdunstet und der Rückstand mit 60 ccm. Wasser behandelt. Der in Wasser unlösliche Theil wurde getrocknet und gewogen; er betrug 0,133 g. = 0,62% einer in abs. Alcohol löslichen, in Wasser unlöslichen, braunen Masse, die wohl als ein Phlobaphen zu betrachten ist, da sie sich in verdünnter Ammoniakflüssigkeit vollständig löste, und durch Salzsäure wieder gefällt wurde. 10 ccm. der Wasserlösung wurden verdunstet, getrocknet und hinterliessen 0,06 gm. = 1,70% in abs. Alcohol und Wasser löslicher Substanz. Da diese durch ihr Verhalten gegen Eisen- und Leimlösung einen beträchtlichen Gehalt an Gerbsäure anzeigte, wurde zur Bestimmung der letzteren 20 ccm. der Wasserlösung mit Bleiacetat im Ueberschusse versetzt. Der getrocknete Niederschlag betrug 0,045 gm., das in ihm enthaltene Bleioxyd wog 0,015 gm. = 0,0139 Pb. Der Niederschlag enthält also 0,0311 Gerbsäure = 0,440%. Andere 20 ccm.

der Wasserlösung wurden mit Kupferacetat gefällt, der Niederschlag betrug 0,035 gm., davon CuO 0,005 = 0,004 Cu. Daraus ergibt sich 0,031 gm. Gerbsäure = 0,439%.

Nach der Alcoholextraction wurde mit 250 ccm. Wasser circa 48 Stunden maceriert. 20 ccm. des Filtrats lieferten 0,1305 gm. Rückstand = 7,34% in Petroläther, Aether und absolutem Alcohol unlöslicher, in Wasser löslicher Substanz. 240 ccm. des Wasserauszuges wurden zur Ausfällung des Pflanzenschleims etc. mit zwei Raumtheilen absol. Alcohol versetzt. Der nach 24 Stunden abgeschiedene Niederschlag wog 0,163 gm. = 0,76% Schleim etc.

Die Lassaigue'sche Probe zeigte einen Gehalt von Stickstoff im Schleime an, doch konnte in dem Wasserauszuge weder durch Essigsäure noch durch Salzsäure oder Ferrocyankalium, Eiweiss nachgewiesen werden. Wohl aber entstand nach Zumischen von  $\frac{1}{2}$  Vol. gesättigter Chlornatriumlösung durch eine Mischung<sup>1)</sup> von Tannin, Eisessig und Alcohol ein Niederschlag. Nach der Extraction mit Wasser liess ich eine solche mit 2‰ Natronhydratlösung folgen. Nach 24-stündiger Maceration wurden 40 ccm. mit Essigsäure gesättigt, mit 3 Volumen Alcohol gemengt und kalt gestellt. Der entstandene Niederschlag, in dem Stickstoff nachzuweisen war, betrug 0,115 gm., davon waren 0,025 gm. Asche. Demnach erhalten wir 2,53% schleim- und eiweissartiger Substanzen.

1) Dragendorff. Pflanzenanalyse pag. 78.

Zur Bestimmung des Amylons benutzte ich eine von Dragendorff<sup>1)</sup> empfohlene Methode. 3,02 gm. Rinde wurden mit ca. 30 Theilen einer 4% alcoholischen Kalilösung 2 Tage im Autoclaven bei 100° erwärmt. Der ausgewaschene Rückstand wurde mit 1% Salzsäure der Hydrolyse unterworfen. Von der alkalisch gemachten, auf 25 ccm. gebrachten Glycoselösung reducierten 1,7 ccm., 1 ccm. Fehling'scher Lösung. Daraus berechnet sich der Glycosegehalt zu 0,074 = 0,0666 Amylon = 2,48%.

Da Zucker nur in sehr geringer Menge in der Rinde vorhanden ist, sah ich von der quantitativen Bestimmung desselben ab.

Zur Bestimmung des Lignins und verwandter Stoffe wurde der, nach Einwirkung der angeführten Lösungsmittel bleibende Rückstand mit frisch bereitetem Bronnwasser maceriert bis die Masse blassgelblich geworden. Dann wurde auf tariertem Filter gesammelt, mit Wasser und darauf mit 3‰ Kalilauge und abermals mit Wasser ausgewaschen. 12,558 gm. Rinde verloren dabei 1,85 gm. = 16,65% Lignin und verwandte Stoffe. Zur Zellstoffbestimmung wurden 5,289 gm. Rinde mit 100 ccm. Salpetersäure von 1,175 spec. Gew. und 2 gm. Kaliumchlorat unter häufigem Umschütteln maceriert bis die Masse fast weiss geworden, dann wurde verdünnt, filtriert und ausgewaschen. Der Rückstand betrug 1,580 und hinterliess 0,005 gm. Asche, folglich: 29,79% Zellstoff.

1) Dragendorff. Pflanzenanalyse. Auch Journ. f. Landwirthsch. Mai 1862 und Pharm. Zeitschr. f. Russland, Jahrg. I pag. 41.

### Stickstoffbestimmungen.

Zur Bestimmung des Stickstoffs in der Rinde wandte ich die Kjeldal'sche Methode an. Ich fand dabei den Stickstoffgehalt im Mittel aus drei genügend übereinstimmenden Versuchen zu 1,20% der trocknen Rinde. Nach einer Extraction der Rinde mit abs. Alcohol fand ich den Stickstoffgehalt fast ebenso hoch. Im Mittel aus zwei Versuchen: 1,19% N. Die fast gänzliche Unlöslichkeit des Geoffroyins in Alcohol, auf die ich später zurückkomme, erklärt den unverminderten N.-gehalt. Nach einem Wasserauszuge wurden 0,98% N. gefunden.

Nach einer Behandlung der Rinde mit Wasser und 2‰ Natronlauge fand ich den Stickstoffgehalt im Mittel aus zwei Versuchen zu 0,74%.

Nach einer Extraction der Rinde mit Wasser blieben in derselben . . . . .	0,98% N.
nach einer solchen mit 2‰ Natronlauge . . . . .	0,74 « «
	0,24% N.

Wenn man von Spuren des Geoffroyins, welche etwa in Lösung gegangen, absieht, so kann man wohl den N.-verlust auf Eiweisssubstanzen beziehen. Und zwar ergeben sich daraus cc. 1,49% Eiweiss.

Der durch Alcohol im 2‰ Natronlaugeauszug entstandene Niederschlag betrug . . . . .	2,53%
das darin enthaltene Eiweiss beträgt . . . . .	1,49 «
	1,04%

1,04% Schleim und pectinartiger Substanz werden also der Rinde durch 2‰ Natronlauge entzogen.

Zog ich die Rinde mit Wasser unter Erwärmen aus, so erhielt ich im Rückstand einen viel geringeren Stickstoffgehalt, und zwar nur 0,33%. Dieses glaube ich dadurch erklären zu können, dass das überhaupt sehr schwerlösliche Geoffroyin, wie ich später gefunden habe, sich noch am leichtesten in heissem Wasser zu lösen vermag. Freilich spielen jawohl auch Ammoniaksalze, salpetersaure Salze so wie Eiweisssubstanzen hierbei eine Rolle.

In der Rinde konnten also bisher nachgewiesen werden :

11,75 %	Wasser
5,63 «	Asche
0,45 «	Fett
0,20 «	Harz
2,65 «	in abs. Alcohol löslicher Sub-

stanz davon 0,62 Theile Phlobaphene und 1,70 Theile in Wasser und Alcohol löslicher Substanz, in dieser 0,44 durch Kupfer- und Bleiacetat fällbare Gerbsäuren.

7,34 % in Wasser löslicher Substanz davon 0,76 Theile Schleim.

2,53 % in Natronlauge löslicher Substanzen davon 1,49 Eiweiss und 1,04 Schleim.

2,48 % Amylon  
Spuren von Zucker

16,65 % Lignin  
29,79 « Zellstoff.

Da durch vorstehende Analyse kein Hinweiss auf ein Alcaloïd, denn als ein solches hatte Hüttenschmid sein «Surinamin» hingestellt, gefunden wurde, versuchte ich auf andere Weise das eventuelle Vorhandensein eines solchen Körpers festzustellen.

### Darstellung des Geoffroyins.

Zur Isolierung dieses fraglichen Körpers versuchte ich die Ausschüttelungsmethode von *Dragendorff*<sup>1)</sup> anzuwenden, doch konnte ich dabei zu keinem Resultate gelangen, da das Geoffroyin in den dabei zur Anwendung kommenden Lösungsmitteln unlöslich ist. Auch die Versuche das Geoffroyin aus den Auszügen durch die Gruppenreagentien auf Alcaloide zu präecipitieren, fielen negativ aus, da, wie sich später herausstellte, dieser Körper mit ihnen (ausgenommen das Brom-Bromkali) keine Verbindungen eingeht.

Ich sah mich daher genötigt den Weg einzuschlagen, den Hüttenschmid in seiner Arbeit zur Darstellung dieses Körpers angiebt. Ich lasse ihn hier in Kürze folgen: Die Rinde wird wiederholt mit Alcohol ausgekocht, die vereinigten Filtrate werden bis zum Gewicht der angewandten Rinde eingedampft, darauf wird mit Wasser verdünnt. Es fällt dabei ein Theil des Gerbstoffes resp. Phlobaphens aus. (Hüttenschmid bezeichnete diese Substanz als «oxydierten Gerbstoff», welcher identisch sei mit dem von Pelletier und Caventou in dem «Cortex peruvianus» aufgefundenen und als «rouge cinchonique» bezeichneten Körper.) Das Filtrat wird durch Bleiessig von Gerbsäure befreit, der Ueberschuss desselben mit H<sup>2</sup>S entfernt. Beim Eindampfen des schliesslich erhaltenen Filtrates hinterbleibt das Geoffroyin in warzenförmigen Krystallisationen. Da keine meiner Bemühungen zu einer besseren und bequemeren

1) Dragendorff. Ermittlung von Giften. Göttingen 1888, 3. Auflage. Auch Pflanzenanalyse etc.

Darstellungsmethode zu gelangen von Erfolg gekrönt waren, sah ich mich genötigt bei der oben angeführten Methode zu bleiben, ich modificierte sie nur dahin, dass ich von Hause aus mit Wasser extrahierte, denn wie aus den unten angeführten Löslichkeitsverhältnissen zu ersehen, ist dieser durch Schwerlöslichkeit ausgezeichnete Körper in heissem Wasser bedeutend leichter löslich als in Alcohol. — Die bereits erwähnte Schwerlöslichkeit oder gar Unlöslichkeit in den verschiedensten Lösungsmittel trägt auch die Schuld, dass die Reinigung des auf obige Weise erhaltenen Rohgeoffroyins sich zu einer schwierigen Aufgabe gestaltete. Mit dem Geoffroyin bleibt beim Eindampfen eine braune, hygroscopische Extractmasse zurück, welche sich zum grössten Theil aus einer durch Bleiessig nicht fällbaren Substanz bestehend erwies. Letztere Substanz reducierte stark Fehling'sche Lösung. Phenylhydrazin gab keine Verbindung. Von dieser Substanz wurde das Geoffroyin durch Abfiltrieren und Abwaschen mit Wasser möglichst befreit. Der Versuch den Körper durch Umcrystallisieren aus heissem Wasser weiter zu reinigen war mit grossem Verluste verbunden, auch konnte die Substanz auf diese Weise nie ganz rein erhalten werden. Da ich nun, bei meinen Versuchen Salze des Geoffroyins darzustellen, die Bemerkung machte, dass beim Lösen in Salzsäure die verunreinigenden Substanzen zurück blieben, und dass das salzsaure Salz eine sehr labile Verbindung sei, kam ich auf den Gedanken mir diese Eigenschaft des Körpers zu Nutze zu machen. Das Geoffroyin wurde in Salzsäure gelöst, filtriert und das Filtrat dann mit Natriumbicarbonatlösung bis zur Neutralisation versetzt. Statt des kohlensauren Na-

trons kann auch Natronlauge angewandt werden, nur muss dann ein Ueberschuss möglichst vermieden werden, da die Substanz auch in Natronlauge löslich ist. Man hat es dabei in der Hand entweder aus verdünnteren Lösungen grössere Krystalle sich ausscheiden zu lassen, oder aus concentrirteren durch schnelle Neutralisation einen Krystallbrei zu erzielen. Diese Operation muss mehrmals wiederholt werden, soll die Substanz vollkommen frei von allen Verunreinigungen erhalten werden. Die Krystalle wurden schliesslich auf einem Filter gesammelt und zuerst mit Wasser, dann mit Alcohol ausgewaschen, bis im Filtrate kein Chlor mehr nachzuweisen war. Dann wurden die Krystalle auf Thonplatten getrocknet, und stellten so eine weisse, glänzende, aus verfilzten Nadeln bestehende Masse dar. — Da ich die Bemerkung machte, dass das salzsaure Salz, mit Wasser übergossen, sich zersetzt, wobei das freie Geoffroyin schön weiss sich ausscheidet, (einmal gelang es mir auf diese Weise grosse, blendend weisse Krystalle zu erhalten) so glaube ich, dass man auch auf diese Eigenschaft eine gute Methode zur Reindarstellung wird basieren können. Das Umcrystallisieren aus Essigsäure bot wenig Vortheile dar, dagegen leistete das Umcrystallisieren aus Ammoniakflüssigkeit, besonders bei der Darstellung dieses Körpers aus der Ferroirarinde, gute Dienste.

### Elementaranalysen.

Das über Schwefelsäure getrocknete Geoffroyin wurde zur Elementaranalyse noch bei 110° nachgetrocknet und verlor nur Spuren von Feuchtigkeit. Die Verbrennungen

wurden theils im offenen Rohre im Sauerstoffstrome, theils im geschlossenen mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupferspirale ausgeführt.

I. 0,3415 grm. Geoffroyin gaben:

0,7759 grm. CO<sup>2</sup> = 0,2116 grm. C = 61,96 % C  
0,203 « H<sup>2</sup>O = 0,02355 « H = 6,60 « H.

II. 0,296 grm. Geoffroyin gaben:

0,672 grm. CO<sup>2</sup> = 0,18327 grm. C = 61,91 % C  
0,178 « H<sup>2</sup>O = 0,01977 « H = 6,68 « H.

III. 0,292 grm. Geoffroyin gaben:

0,663 grm. CO<sup>2</sup> = 0,180188 grm. C = 61,92 % C  
0,194 « H<sup>2</sup>O = 0,02155 « H = 7,38 « H.

IV. 0,2135 grm. Geoffroyin gaben:

0,480 grm. CO<sup>2</sup> = 0,130909 grm. C = 61,31 % C  
0,142 « H<sup>2</sup>O = 0,01577 « H = 7,38 « H.

im Mittel: **61,77 % C = 7,61 « H.**

Die Stickstoffbestimmungen wurden theils nach der Kjeldahl'schen, theils nach der von Arnold modificierten Will-Varrentrapp'schen Methode ausgeführt.

Methode Kjeldahl:

I. 0,2005 grm. Geoffroyin sättigten 9,9 cem.  
<sup>1</sup>/<sub>10</sub> norm. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> = 0,01386 N = 7,07 % N.

II. 0,3295 grm. Geoffroyin sättigten 16,7 cem.  
<sup>1</sup>/<sub>10</sub> norm. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> = 0,02348 N = 7,12 % N.

Methode Will-Varrentrapp:

III. 0,2065 grm. Geoffroyin sättigten 11,2 cem.  
<sup>1</sup>/<sub>10</sub> norm. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> = 0,01568 N  
ab für die Mischung 0,00090 N  

---

0,01478 N = 7,15 % N.

IV. 0,2265 grm. Geoffroyin sättigten 12 cem.  
<sup>1</sup>/<sub>10</sub> norm. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> = 0,01680 N  
ab f. d. Mischung 0,00075 N  

---

0,01605 N = 7,08 % N

im Mittel: **7,10 % N.**

Aus den gefundenen Daten berechnet sich als einfachste Formel:



Gefunden:	Berechnet:
C = 61,77 %	C = 61,53 %
H = 7,01 «	H = 6,66 «
N = 7,10 «	N = 7,18 «
O = 24,04 «	O = 24,61 «

Nach obiger Formel beträgt das Moleculargewicht dieses Körpers **195**.

Ob diese Zahl der wirklichen Moleculargröße entspricht, konnte, der Schwerlöslichkeit der Substanz wegen, weder nach der Beckmann'schen Methode der Siedepunctserhöhung noch nach der Raoult'schen Methode des Gefrierpunctsdepression bestimmt werden.

Aber aus den weiter unten angeführten Analysen der Salze des Geoffroyins, ist zu ersehen, dass die aus der procentischen Zusammensetzung berechnete einfachste Formel auch zugleich der Grösse des Molecüls entspricht.

### Schmelzpunktbestimmung.

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes bediente ich mich der von *Dragendorff*<sup>1)</sup> angegebenen Methode, und zwar arbeitete ich sowohl mit als ohne Quecksilber, und benutzte dabei die *T. E. Torpe'sche*<sup>2)</sup> Thermometercorrection:  $T = t + 0,000143n(t - t')$ . Die Substanz schmolz unter Zersetzung. Als Mittel aus vielen Versuchen ergab sich der corrigierte Schmelzpunkt zu 257°.

1) *Dragendorff*. Pflanzenanalyse pag 13, 1882.

2) *Journ. of the chem. Soc.* 37, 160. 1880 auch *Phys. chem. Tab. v. Landolt u. Börnstein*.

(Erhitzte ich im Capillarröhrchen so schmolz die Substanz schon bei 233° im Mittel).

Die Bestimmung der Löslichkeitsverhältnisse des Geoffroyins in den indifferenten Lösungsmitteln führte ich in der Weise aus, dass ich fein verriebene Substanz mit dem Lösungsmittel 10 Tage lang bei Zimmertemperatur unter häufigem Umschütteln stehen lies. Es wurde dabei dafür Sorge getragen, dass stets ein Ueberschuss an Substanz vorhanden war. Die erhaltenen Lösungen wurden schnell in dicht schliessende Wägefläschen filtriert und gewogen. Die Rückstände bei 110° getrocknet. Die Löslichkeit bei Siedetemperatur wurde nach dem Verfahren von *Victor Meyer*<sup>1)</sup> bestimmt.

Siedendes Wasser: 6,400 grm. Lösung hinterlassen 0,032 grm. Rückstand = 1:200.

Wasser von Zimmertemperatur: 4,862 grm. Lösung hinterlassen 0,007 grm. Geoffroyin = 1:695.

Alcohol von 97%: 3,186 grm. Lösung hinterlassen 0,001 grm. Geoffroyin = 1:3186.

Alcohol abs: 7,500 grm. Lösung hinterlassen 0,0005 grm. Geoff. = 1:15000.

Methylal: 11,081 grm. Lösung hinterlassen 0,005 grm. Geoff. = 1:2216.

Eisessig: 14,623 grm. Lösung hinterlassen 0,016 grm. Geoff. = 1:914.

(Das Geoffroyin scheidet sich aus Eisessig unverändert wieder ab.)

In Petroläther, Benzol, Chloroform, Aether, Essigäther, Amylalcohol, Amylacetat, Aceton und Schwefel-

1) Bericht d. deutschen chem. Gesellsch. VIII p. 998, 1875.

kohlenstoff, war das Geoffroyin vollkommen unlöslich, da selbst beim Verdunsten von grösseren Mengen (beim Aether und Chloroform gar 15 und 25 grm.) der eventuellen Lösung kein Rückstand erhalten wurde. In Glycerin wurde es besonders beim Erwärmen aufgenommen.

### Salze und andere Verbindungen des Geoffroyins.

Bei meinen Versuchen Salze des Geoffroyins darzustellen, machte ich die Bemerkung, dass das Geoffroyin den Charakter einer Amidosäure trage, denn es reagiert neutral und vermag sowohl mit Säuren als auch mit Basen crystallinische Verbindungen einzugehen.

Löst man das Geoffroyin in Salzsäure und verdunstet den Ueberschuss langsam im Exiccator, so hinterbleibt das salzsaure Salz in Nadeln oder Blättchen. Versucht man dieses Salz aus Wasser umzukrystallisieren, so zersetzt es sich sofort beim Uebergiessen mit demselben. Schon Hüttenschmid giebt an, was auch *Winkler*<sup>1)</sup> bestätigt, dass das salzsaure Salz beim Uebergiessen mit Wasser «weiss wurde». In Alcohol ist das Salz zwar scheinbar ohne Zersetzung löslich, doch beim Verdunsten oder Erwärmen der Lösung zerfällt es wieder in freie Base und Säure. Die Salzsäure bestimmte ich in dem exiccatorrocknen Salz nach der Volhardt'schen Methode:

I.	0,154 grm. Salz	enthielten	0,02338 HCl	= 15,18 %
II.	0,147 «	«	0,0230 HCl	= 15,65 «
III.	0,119 «	«	0,0192 HCl	= 16,13 «

Berechnet für C<sup>10</sup>H<sup>13</sup>NO<sup>3</sup>HCl:

15,76 % HCl.

Gefunden im Mittel:

15,65 % HCl.

1) Pharm. Central-Blatt 1840 pag. 121.

Mit Schwefelsäure giebt das Geoffroyin gleichfalls eine in langen Nadeln krystallisierende Verbindung, die sich in Wasser zu einer sauer reagierenden Flüssigkeit löst. Auch noch mit anderen Säuren, so z. B. mit der Weinsäure, Jodwasserstoffsäure etc. vernag es Salze zu bilden. Essigsäure dagegen, welche verhältnissmässig schwer löst, hinterlässt beim Verdunsten das freie Geoffroyin. Auch mit Salpetersäure ist keine Verbindung zu erhalten, dieselbe wirkt vielmehr oxydierend ein; auch ganz verdünnte Salpetersäure ruft Zersetzungen hervor, und zwar mit den unten beschriebenen Farbenreactionen.

Ebenso leicht wie in Säuren ist die Substanz auch in Alcalien löslich und hinterbleibt dann beim Verdunsten in crystallinischen Verbindungen. Nur aus Ammoniak scheidet es sich unverändert wieder aus.

Die Salze der Alcalien waren schwer in genügender Reinheit zu erhalten, da sich ihnen meist Kohlensäure beimengt. Auch mit den Hydroxyden der Schwermetalle geht das Geoffroyin crystallinische Verbindungen ein. Die charakteristischste derselben ist das Kupfersalz. Man erhält es, wenn man frischgefälltes Kupferhydroxyd mit Geoffroyin und Wasser anrührt und dann erhitzt. Es entsteht eine dunkelblaue Flüssigkeit, welche beim Erkalten Geoffroyinkupfer in kleinen, schön violetten, in Wasser sehr schwerlöslichen Nadelchen ausscheidet, die sich unter dem Mikroskope als Conglomerate kleiner, monokliner Primen erweisen. Das Geoffroyinkupfer crystallisiert wasserfrei. Das über Schwefelsäure aufbewahrte Salz zeigte auch beim Erhitzen auf 160° keine Gewichtsabnahme, noch irgend welche Veränderung. Zur Bestimmung des Kupfers

in dieser Verbindung wurde das Salz verbrannt, das Kupfer mit Salpetersäure oxydiert und als Oxyd gewogen:

0,206 grm. ergaben 0,035 grm. CuO = 0,0280 grm.  
Cu = 13,60 %.

0,190 grm. ergaben 0,033 grm. CuO = 0,02633 grm.  
Cu = 13,78 %.

Berechnet für:	Gefunden:	
(C <sup>10</sup> H <sup>12</sup> NO <sup>3</sup> , <sup>2</sup> Cu)	I	II
14,00 %	13,60 %	13,78 %

Die Blei- und Quecksilbersalze können analog der Kupferverbindung erhalten werden. Ein Versuch die Silberverbindung in derselben Weise darzustellen gelang nicht, da das Silberoxyd grösstentheils reducirt wurde. Auch der Versuch aus der Lösung des Geoffroyins in wenig Ammoniak durch Silbernitrat das Salz zu fällen fiel negativ aus.

Durch Bromwasser entsteht in Wasserlösung des Geoffroyins ein gelber oder oranger, amorpher Niederschlag, der nach dem Trocknen im Exiccator schwarzbraun wird. Der Niederschlag ist aber in Wasser nicht ganz unlöslich und leicht löslich in Alcohol und Chloroform auch in Ammoniakflüssigkeit. Die Verbindung hinterbleibt aber auch aus diesen Lösungsmitteln amorph. Zur Bestimmung des Bromgehalts dieser Verbindung wandte ich die von *Volhard* <sup>1)</sup> empfohlene Methode an, dabei fand ich in 0,170 grm. Bromverbindung 0,0785 grm. Br. = 45,91 %  
« 0,161 « « « 0,0744 « « = 46,21 %

Berechnet für:	Gefunden:	
C <sup>10</sup> H <sup>11</sup> Br <sup>2</sup> NO <sup>3</sup>	I	II
45,32 % Br.	45,91 % Br.	46,21 % Br.

1) Ann. der Chem. u. Pharm. 190 pag. 40.

Da der gefundene Bromgehalt mit dem berechneten ziemlich übereinstimmt, kann man annehmen, dass der durch Bromwasser entstandene Niederschlag ein Geoffroyin-dibromid darstellt.

Löst man das Geoffroyin durch Kochen in Essigsäureanhydrid, so bleibt beim Verdunsten eine Acetylverbindung als glasige, bräunliche, amorphe, in Alcohol und Chloroform lösliche Masse zurück. Auch eine Benzoylverbindung konnte ich erlangen, wenn ich das Geoffroyin in Natronlauge gelöst mit Benzoylchlorid schüttelte. Es scheidet sich dabei eine amorphe, fettig anzufühlende Masse aus. Bei verschiedenen Versuchen, bei denen ich die Mengenverhältnisse variierte, erhielt ich etwas verschiedene Producte, meist war ihnen eine wechselnde Menge von Benzoesäure beigemischt. Alle diese Verbindungen waren in Alcohol, Aether und Chloroform löslich. Erhitze ich das Geoffroyin mit Jodmethyl im zugeschmolzenen Gasrohr bei 80°, so konnte selbst nach 12-stündiger Einwirkung keine Veränderung der Substanz wahrgenommen werden. Leider gebrach es mir an Material, die zuletzt berührten Fragen weiter zu verfolgen.

#### **Sonstige Eigenschaften und Reactionen des Geoffroyins.**

Die Lösung des Geoffroyins reagiert sowohl gegen Lackmus als auch gegen Phenolphthalein neutral.

Das reine Geoffroyin ist geschmacklos. Beim Verbrennen auf dem Platinblech verbreitet es den charakteristischen Geruch nach verbranntem Horn. Sowohl in neutraler, wie auch in saurer und alcalischer Lösung ist

das Geoffroyin optisch inactiv. — Lässt man das Geoffroyin mit Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen, so wird es grössten Theils zu Pikrinsäure oxydiert. — Es ist schon erwähnt, dass die Gruppenreagentien auf Alcaloide die hier in Frage kommende Substanz nicht präcipitieren, nur das Brom-Bromkali giebt einen orangen, käsigen Niederschlag. Besser entsteht er aber durch Bromwasser. In Alcohol, in Chloroform und Ammoniakflüssigkeit ist er löslich. — In conc. Schwefelsäure löst das Geoffroyin sich fast farblos, beim Erwärmen sich bräunend. Vanadinschwefelsäure färbt vorübergehend violett. Mit Salpetersäure abgedampft, bleibt ein gelber Rückstand, setzt man dann Kalilauge hinzu, so entsteht eine ziegelrothe Färbung. Mit Zuckerlösung und conc. Schwefelsäure wird Geoffroyin röthlich. Liebermann's Reagens<sup>1)</sup> färbt sofort, aber nur vorübergehend röthlichbraun; neutralisiert man die farblos gewordene Flüssigkeit mit Ammoniak, so entsteht eine goldgelbe Färbung. Uebergiesst man Geoffroyin mit Wasser und setzt tropfenweise Salpetersäure hinzu, so dass dadurch noch nicht alles gelöst wird und erwärmt, so tritt nach der Lösung des Geoffroyins zuerst eine gelbrothe Färbung auf, die durch Blauviolett in ein dauerndes Grün mit rother Fluorescenz übergeht, diese Färbung erhält sich wochenlang. Sie zeigt bei spectroscopischer Untersuchung keine Absorptionsstreifen. Zu viel Salpetersäure ist bei dieser Reaction zu vermeiden, da sonst nur Grün- oder gar Gelbfärbung eintritt.

Frisch bereitetes Fröhde'sches Reagens löst das Geoffroyin zu einer schön blauen Flüssigkeit, welche keine

1) 5 Th. KNO<sub>3</sub> + 95 Th. H<sup>2</sup>SO<sub>4</sub>.

Absorptionen zeigt. Beim Stehen an der Luft wird die Flüssigkeit bald schmutzig violett und dann vom Rande aus grün bis die ganze Masse dauernd gelb-grün geworden. — Die Blaufärbung mit salpetriger Säure, die Hütten Schmid mit seinem «Surinamin» erhalten hat, konnte ich, wie auch schon Winkler, nicht erlangen.

In Millon'schem Reagens ist das Geoffroyin zu einer dunkelrothen Flüssigkeit löslich, die eine Verdunklung des Spectrum von der Frauenhofer'schen D-Linie bis zur H-Linie hervorrufft, so dass das Roth allein sichtbar bleibt. Veränderung der Concentration und Dicke der Flüssigkeitsschicht, beeinflusste nur die Intensität der Absorption, ohne jedoch charakteristische Bänder auftreten zu lassen. Auch in verdünnter Wasserlösung kann das Geoffroyin mit Millon'schem Reagens nachgewiesen werden, indem sie, damit gekocht, sich roth oder doch rosa färbt; nach einiger Zeit entsteht ein rother Niederschlag. Auch in Rinden kann durch diese Reaction das Geoffroyin dargethan werden. Man fällt die Abkochung die man in einem Reagensglase bereitet hat mit Bleiessig, filtriert, versetzt mit Millon'schem Reagens und erwärmt, es tritt über dem Niederschlage Rothfärbung ein.

(Besser gelingt die Reaction wenn man das Blei durch  $H^2S$  entfernt hatte.)

Die beiden letztgenannten Reactionen gelingen auch sehr gut mit den Salzen des Geoffroyins.

Nach den Untersuchungen P. C. Plugge's geben diejenigen aromatischen Verbindungen mit Millon'schem Reagens eine Rothfärbung, welche an einem Benzol- oder Naphtalinkern eine Hydroxyl- oder Methoxygruppe ent-

halten. Auch dann soll die Reaction noch eintreten, wenn ausser der OHgruppe eine Aldehyd- oder Carboxylgruppe oder eine Seitenkette dem Benzolkern sich anlagert, ja selbst dann noch, wenn in der Seitenkette Hydroxyl- oder Amidogruppen vorhanden sind.

Ich habe daher das Phenol, die Salicylsäure und das Tyrosin in dieser Hinsicht mit dem Geoffroyin verglichen. Mit den beiden erstgenannten Körpern waren die Färbungen weniger schön roth, alle zeigten aber genau dieselbe Absorptionserscheinung.

#### **Vergleichung des Geoffroyins mit dem Tyrosin und Ratanhin.**

Da nach allem, was bisher über das Geoffroyin gesagt worden, eine grosse Aehnlichkeit desselben mit dem Tyrosin nicht zu verkennen ist, so war es angezeigt diese beiden Körper mit einander näher zu vergleichen. — Die mit dem Geoffroyin angestellte *Piria'sche*<sup>1)</sup> Tyrosinreaction, die ich in der von *Schulze* und *Barbieri*<sup>2)</sup> angegebenen Weise ausführte, gab ein positives Resultat, indem die gebildete Sulfonsäure mit Eisenchlorid sich prachtvoll violett färbte. — Die oben für das Geoffroyin angegebenen Reactionen gelangen auch sämmtlich mit dem Tyrosin, wobei besonders auf die bisher, wie es erscheint, noch unbekannte blaue Lösung in Fröde'schem Reagens hingewiesen werden muss. Ausgenommen allein ist die Reaction mit der Salpetersäure, da beim Tyrosin nur Gelbfär-

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. 82 pag. 241.

2) Ber. d. d. chem. Gesell. Bd. 11 pag. 710. Auch Dragendorff. Pflanzenanalyse, pag. 213.

bung eintritt. Diese letztere Reaction, welche schon *Kreitmair*<sup>1)</sup> zur Unterscheidung des «Ratanhin»s von Tyrosin empfohlen hat, und der Schmelzpunkt, der für das Tyrosin nach *Siber*<sup>2)</sup> bei 235<sup>0</sup> liegt. (Ich fand jedoch dass das Tyrosin sich erst bei 270<sup>0</sup> zersetzt.) Ferner die optische Activität (nach *Mauthner*<sup>3)</sup> ist für Tyrosin in alkalischer und in salzsaurer Lösung  $[\alpha]_D = -8$  bis  $-9$  und der Unterschied in den Löslichkeitsverhältnissen<sup>4)</sup>, ferner die Kupfersalze, die zwar im Uebrigen einander sehr ähnlich, nur dass das Geoffroyinkupfer violett, das Tyrosinkupfer blau gefärbt, ist alles was ich zur Unterscheidung des Geoffroyins vom Tyrosin auffinden konnte. — Es genügt aber gewiss auch dieses um zu beweisen, dass die beiden Körper nicht identisch sind, um so mehr als auch die von mir gefundene Formel des Geoffroyin durch ein Plus von CH<sup>2</sup> von der des Tyrosins abweicht. Dadurch wird man aber veranlasst das Geoffroyin als einen dem Tyrosin homologen Körper aufzufassen und für ein Methyl-Tyrosin C<sup>9</sup>H<sup>10</sup>(CH<sup>3</sup>)NO<sup>3</sup> zu halten.

Ein solcher Körper ist schon in den 60. Jahren von E. Ruge unter Städeler's Leitung in einem amerikanischen Ratanhiaextract aufgefunden worden, nachdem bereits im Jahre 1854 C. G. Wittstein in demselben Extracte Tyrosin entdeckt zu haben glaubte. Ruge nannte den Körper den er für ein Homologes des Tyrosins erklärte, «Ratanhin». Im Jahre 1869 stellte Gintl aus dem Harze

1) Ann. d. Chem. und Pharm. 176 pag. 64.

2) Ber. d. d. chem. Gesell. 17 pag. 2837.

3) Monatshefte für Chemie 3 pag. 345.

4) Erlenmeyer und Lipp in d. Ann. d. Chem. u. Pharm. 219 pag. 173 u. Städeler in Ann. d. Chem. u. Pharm. 116 pag. 64.

der *Ferreira spectabilis* (Resina d'angelim pedra) das «Angelin» dar. Dieses Angelin stimmte in Eigenschaften und Zusammensetzung so völlig mit dem Ratanhin Ruge's überein, dass die Ansicht Gintl's von der Identität beider Körper vollkommen gerechtfertigt erschien. Und nun ist es mir gelungen nachzuweisen, dass das in der echten Geoffroyarinde schon 1824 aufgefundene Surinamin oder Geoffroyin genau dieselbe Zusammensetzung und Eigenschaften besitzt, wie jenes Ratanhin oder Angelin.

Das Zusammengehören dieser drei, scheinbar aus so heterogenem Materiale dargestellten Körper kann aber nicht Wunder nehmen, wenn man erstens berücksichtigt, dass *Kreitmair* 1874 die Entdeckung machte, das Ratanhin Ruge's komme nur anormaler Weise im Ratanhiaextract vor. *Kreitmair* kommt zur Ueberzeugung, dass das Ratanhiaextract aus dem Ratanhin isoliert worden, mit anderen Extracten, vielleicht mit dem von *Ferreira spectabilis* verfälscht war. Zweitens habe ich die Rinden von *Ferreira spectabilis* mit den echten Geoffroyarinden verglichen. Ich fand sie zwar äusserlich sehr verschieden, im feineren Bau aber eine so überzeugende Aehnlichkeit, dass man nicht umhin kann, die Stammpflanzen dieser beiden Rinden für sehr nahe verwandt zu erklären<sup>1)</sup>. Auch lässt sich vom botanischen Standpunkt aus die Zusammengehörigkeit der beiden Mutterpflanzen nicht von der Hand weisen, so hat dann auch *Saldanha* die *Ferreira spectabilis* bereits *Andira spectabilis* benannt.

1) Eine Beschreibung der in unserer hiesigen Sammlung befindlichen *Ferreirarinden* gab ich im pharmacognostischen Theil.

Um die Identität dieser drei Körper über allen Zweifel zu erheben, stellte ich mir das mit dem «Ratanhin» identische «Angelin» Gintl's aus der Ferreirarinde dar. Die Rinde war von Prof. Dr. G. Dragendorff von Dr. Th. Schuchardt in Görlitz bezogen und mir gütigst zur Verfügung gestellt worden.

Die Darstellung gestaltete sich des grösseren Gerbstoff- und Farbstoffgehalts wegen schwieriger, auch war die Ausbeute geringer, als ich sie bei der Rinde von *Andira inermis* gefunden. Der Körper aber den ich isolierte, stimmte in allen Eigenschaften, auch im Schmelzpunkt und in den Löslichkeitsverhältnissen, mit dem Geoffroyin überein. Die Elementaranalyse ergab dieselbe Zusammensetzung:

0,262 grm. «Angelin» ergaben 0,5957 grm.  $\text{CO}_2=62,01\%$  C  
 und 0,1665 «  $\text{H}_2\text{O}=7,06\%$  H  
 0,1615 grm. «Angelin» ergaben 0,1162 « N=7,19% N  
 Sauerstoff=23,74%

Daraus berechnet sich wiederum die Formel  $\text{C}^{10}\text{H}^{13}\text{NO}^3$ .

Da es mir ausserdem, wenn auch nur durch einen Vorversuch, gelungen ist dieses Methyl-Tyrosin auch in der im pharmacognostischen Theil beschriebenen Rinde von *Andira anthelmintica* nachzuweisen, und da dieser Körper voraussichtlich auch in den bis jetzt noch nicht untersuchten *Andira*-arten wird aufzufinden sein, so wäre es zweckmässig ihm den Namen «Andirin» beizulegen, und die Benennungen Surinamin, Geoffroyin, Ratanhin, Angelin fallen zu lassen.

## Thesen.

1. Bei der Aufstellung differential-diagnostischer Merkmale organisierter Drogen, sollten die durch die Altersunterschiede bedingten Aenderungen der histologischen Verhältnisse mehr Beachtung finden.
2. Der Nachweis des Berberins in Drogen kann durch die bisher bekannten Reactionen desselben mikrochemisch nicht geführt werden.
3. Das Andirin (Geoffroyin, Surinamin, Ratanhin, Angelin) ist ein Oxyphenylpropanin:  

$$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{cases} \text{OH} \\ \text{CH}^2\text{CH}^2\text{CH}(\text{NH}^2)\text{COOH} \end{cases}$$
4. Das Andirin ist ein Abbauprodukt von Eiweisskörpern.
5. Es ist durchaus zu verlangen, dass bei allen weniger bekannten Körpern den Angaben des Schmelzpunkts die Methode der Bestimmung desselben hinzugefügt werde.
6. Was bei der Charakteristik fester Körper als Schmelzpunkt angegeben wird, ist in vielen Fällen als Dissociationstemperatur zu bezeichnen.
7. Die Barytzahl kann mit Vortheil zum Nachweis fremder Fette in der Butter benutzt werden.