

**Kgl. Bayer. Akademie
der Wissenschaften**

Sitzungsberichte

der

königl. bayerischen Akademie der Wissenschaften

zu München.

Jahrgang 1861. Band I.

München.

Druck von J. G. Weiss, Universitätsbuchdrucker.

1861.

In Commission bei G. Franz.

2) Herr Buchner gab:

„Beiträge zur Kenntniss des brasilianischen Pfeilgiftes.“

Hr. Wittstein hat vor ein Paar Jahren das von Hrn. v. Martius aus Brasilien mitgebrachte Pfeilgift, welches ihm der selige Sendtner aus der botanischen Sammlung des Staates verschafft hatte, zum Gegenstand einer chemischen Untersuchung gemacht, aus welcher er den mit den Erfahrungen Anderer im Widerspruch stehenden Schluss zieht, dass in demselben Strychnin und Brucin vorhanden seien¹. Ich habe die Ehre, der k. Akademie im folgenden einige Thatsachen mitzutheilen, welche beweisen, dass das brasilianische Pfeilgift und namentlich das von Hrn. von Martius mitgebrachte weder Strychnin noch Brucin enthält.

Das pharmakologische Kabinet der Münchener Universität besitzt nämlich auch eines von den mit Urari angefüllten Originalgefäßen, welche Hr. v. Martius von einem mit der Bereitung des Pfeilgiftes sich befassenden Indianer vom Stamme der Juris am Rio Yapurá in Nordbrasilien erhalten hatte². Dieses Gefäß, welches Hr. v. Martius laut eines beiliegenden Briefes im Jahre 1821, also kurz nach seiner Zurückkunft von Brasilien an meinen seligen Vater, damals in Landshut, schickte, ist ein rundes thönernes dunkelfarbiges Schälchen oder Töpfchen mit vorspringendem Rande; sein Inhalt besteht aus einem ganz trockenen, zusammenhängenden, bitteren Extrakte, worin Luftbläschen und Pflanzentheilchen, wie es scheint von einem Blatte,

(1) Vierteljahresschrift für praktische Pharmacie Bd. VII, Heft 3, S. 402.

(2) Hr. v. Martius, welcher der Bereitung des Pfeilgiftes selbst beigewohnt, liefert davon eine ausführliche Beschreibung in seiner Reise in Brasilien Bd. III, S. 1155 und 1235, auch im Repertorium für die Pharmacie Bd. XXXVI, S. 337. Es ist auffallend, dass diese interessante Abhandlung von den Autoren, welche bisher über das Pfeilgift geschrieben haben, so wenig benützt wurde.

eingeschlossen sind. Ueber die Oeffnung des Schälchens ist mittelst einer aus sehr zäher Pflanzenfaser gedrehter Schnur ein Stück von einem natürlichen Bastgewebe von rothbrauner Farbe gebunden, worauf das Wort „Urari“ von v. Martius eigener Hand geschrieben steht. Ich hebe dieses ausdrücklich hervor, weil das in irdenen Gefässen aufbewahrte südamerikanische Pfeilgift nach der Behauptung einiger Schriftsteller das Curare und nicht das Urari sein soll, welches letztere nicht in Thongefässe, sondern in kleine Kalebassen gefüllt werde. Hr. v. Martius bedient sich auch in seiner Beschreibung der Bereitung des Pfeilgiftes immer des Ausdruckes Urari und hebt da, wo er von den verschiedenen Arten des amerikanischen Pfeilgiftes spricht, hervor, dass das Curare der Indianer am oberen Orenoco in Cunúcumà (Esmeraldas), dessen Bereitung Hr. v. Humboldt beobachtet hat, im wesentlichen identisch sei mit dem Urari der Juris Miranbas u. A. am Rio Yupurá und Rio Negro und mit dem Wurali der surinamischen Wilden, indem zur Bereitung aller dieser Rouhamon Guajanensis Aubl. als Hauptingredienz genommen werde.

Mein verstorbener Vater war wohl einer der ersten, welche das südamerikanische Pfeilgift zum Gegenstand eines chemischen und toxikologischen Studiums gemacht, und jedenfalls der erste, welcher das von Hrn. v. Martius aus Brasilien mitgebrachte in dieser Richtung einer näheren Untersuchung unterworfen hat. Die Resultate dieser Untersuchung, welche von Keinem, der über diesen Gegenstand geschrieben hat, erwähnt werden, hat mein Vater in der zweiten Auflage seiner Toxikologie, 1827, S. 249, bekannt gemacht; auch spricht davon Hr. v. Martius in einer Anmerkung zu einem Vortrage, welche dieser Gelehrte im März 1830 über einige von ihm in der brasilianischen Provinz von Rio Negro beobachtete Arzneipflanzen gehalten hat³.

Mein Vater fand, dass der wirksame Bestandtheil dieses

(3) S. Repertorium für die Pharmacie XXXV, 183.

Pfeilgiftes alkaloidischer Natur, amorph und auflöslich in Wasser und Weingeist, aber unauflöslich in Aether ist, ferner dass dieser Stoff mit Gerbsäure eine unauflöslche Verbindung eingeht und dadurch seine tödtliche Eigenschaft verliert, dass mithin ein mit dem Urari durch eine Wunde vergiftetes Thier wieder gerettet werden kann, wenn man die Wunde bald nach der Vergiftung mit Galläpfel-Aufguss auswäscht.

Was die Wirkung des Urari und seines wirksamen Bestandtheiles betrifft, so überzeugte sich mein Vater durch Versuche an jungen Hunden, dass schon eine sehr geringe Dosis davon tödtlich wirkt, wenn sie in eine Hautwunde gebracht wird, dass aber der Tod ohne Starrkrampf, ohne Convulsionen in Folge von Lungenlähmung eintritt.

Mit dem von Hrn. v. Martius mitgebrachten Urari sind dann wenigstens dreissig Jahre lang keine Versuche mehr angestellt worden, bis vor vier Jahren Hr. Professor Pelikan aus St. Petersburg, dem wir sehr lehrreiche Versuche mit dem Curare und Curarin verdanken, mich auf seiner Durchreise durch München besuchte. Bei einer wissenschaftlichen Unterhaltung kamen wir auch auf diese Versuche zu sprechen, welche Hr. Pelikan kurz zuvor der Pariser Akademie mitgetheilt hatte. Ich gab Hrn. Pelikan etwas von dem Martius'schen Urari und derselbe ergriff mit Vergnügen diese Gelegenheit, nicht nur daran die Reaction mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali oder Ferridecyankalium zu probiren und mir zu zeigen, sondern damit auch im hiesigen physiologischen Institut einige Versuche an Thieren anzustellen. Die Erscheinungen, welche hierbei beobachtet wurden, waren von denjenigen, die man mit Strychnin und strychninhaltigen Pflanzenauszügen erhält, so auffallend verschieden, hingegen mit denjenigen, welche das von Paris erhaltene Curare, womit Hr. Pelikan seine früheren Versuche anstellte, darbot, so übereinstimmend, dass an die Identität dieses Curare und des Martius'schen Urari wenigstens in Beziehung auf Wirkung und auch auf die chemische Reaction gar nicht mehr gezweifelt werden kann.

Trotz des so verschiedenen und so zu sagen ganz entgegengesetzten Verhaltens des Urari oder Curare und des Strychnins in physiologischer Beziehung konnte doch noch ein Zweifel übrig bleiben, ob denn das brasilianische Pfeilgift nicht auch Strychnin enthalte, indem man zur Erklärung der Verschiedenheit in der Wirkung auch annehmen konnte, dass hier ausser dem Strychnin noch ein anderer wirksamer Stoff vorhanden sei, der aber eine andere Wirkung als das Strychnin habe, die Wirkung des letzteren modificire und nicht in der gehörigen Reinheit zum Vorschein kommen lasse, in ähnlicher Weise, wie die Wirkung des Morphins nicht dieselbe des Opiums ist, weil letzteres ausser dem Morphin noch andere Alkaloide von verschiedener Wirkung enthält.

Zur Beseitigung dieses Zweifels muss ich aber erwähnen, dass Hr. Pelikan durch seinen Collegen Trapp das Curarin, d. h. den alkaloidischen Stoff des Curare, nach Boussingault's Verfahren darstellen liess und dass dasselbe, in einer Menge von 5 Centigrammen unter die Haut eines Kaninchens gebracht, den Tod des Thieres mit allen charakteristischen Erscheinungen der Vergiftung mit Curare verursachte, so dass für gewiss anzunehmen ist, dass das Curarin alle wirksamen Eigenschaften des Curare besitze.

Wäre im brasilianischen Pfeilgift Strychnin vorhanden, so müsste sich dasselbe auch nach einer der Methoden, welche man zur Darstellung dieses Alkaloides anzuwenden pflegt, isoliren lassen und es müsste dann besonders leicht durch seine so charakteristische Wirkung zu erkennen sein. Wittstein hat sich viele Mühe gegeben, das giftige Alkaloid des Urari rein darzustellen, aber davon abgesehen, dass er keine Krystalle, sondern nur eine amorphe gefärbte Masse von nicht unangenehmem bitterem Geschmack erhielt, so waren die Erscheinungen, welche Hr. Dr. Schlosser bei mehreren Versuchen mit diesem Urari-Alkaloid an Thieren beobachtete, ebenfalls so verschieden von der Strychninwirkung, dass derjenige, welcher solche Versuche gehörig zu würdigen weiss, daraus unmöglich den Schluss

ziehen kann, dass das Urari-Alkaloid identisch mit Strychnin sei. Starke Convulsionen und Tetanus konnten gar nie beobachtet werden; nur ein einziges Mal leicht zuckende Krampfbewegungen, wohl aber als Hauptsymptom Lähmung der Muskelthätigkeit und der Tod unter den Erscheinungen von Asphyxie in Folge der Paralyse der Brustmuskeln und des Zwerchfelles.

Ich habe schon, bevor mir Wittstein's Untersuchung zur Kenntniss kam, Versuche zur Darstellung des wirksamen Bestandtheiles aus dem Martius'schen Urari anstellen lassen, weil mir daran lag, durch eigene Anschauung die Eigenschaften und namentlich die Wirkung desselben kennen zu lernen.

Wendet man hierzu das Verfahren an, welches man zur Gewinnung des Strychnins aus dem Krähenaugen-Auszug zu befolgen pflegt, und wonach der wässerige Auszug des Urari, nachdem das durch essigsäures Bleioxyd Fällbare daraus entfernt worden, zur Präcipitation des Alkaloides mit gebrannter Magnesia versetzt werden soll, so lässt sich aus dem Magnesia-Absatz mittelst Weingeistes oder Chloroformes entweder gar kein oder nur sehr wenig Alkaloid ausziehen, wenn man das Auswaschen dieses Absatzes mit Wasser nicht bei Zeiten unterbricht, was beweist, dass das Urari-Alkaloid in Wasser viel löslicher als das Strychnin ist. Jedenfalls ist dieses Verfahren mit einem grossen Verlust verknüpft, wenn man nicht trachtet, aus der vom Magnesia-Niederschlage abfiltrirten wässerigen Flüssigkeit den darin gelösten grösseren Theil des Alkaloides entweder durch Fällung mit Gerbsäure oder auf sonstige Weise auch noch zu gewinnen.

Der wässerige, mit essigsäurem Bleioxyd versetzte und vom Bleiniederschlag abfiltrirte Urari-Auszug wurde zur Entfernung des Bleiüberschusses mit Schwefelwasserstoff behandelt, dann wieder filtrirt und zur Syrupconsistenz eingedampft. Diese Masse löste sich in gewöhnlichem Alkohol vollkommen auf. Die filtrirte weingeistige Tinctur wurde eingedampft und der extraktartige Rückstand ein paarmal mit kochendem Aether behandelt, welcher nur sehr wenig davon auflöste. Hierauf wurde der

weingeistige Auszug wieder in Wasser gelöst; die wässrige Flüssigkeit machte man mit einigen Tropfen Natronlauge alkalisch und schüttelte sie längere Zeit mit Chloroform. Dieses wurde von der wässrigen Flüssigkeit getrennt, ein paarmal mit Wasser abgewaschen und zuletzt zur Gewinnung des darin gelösten Alkaloides bei gelinder Wärme verdunstet.

Das sowohl auf diese als auch auf andere Weise dargestellte Urari-Alkaloid erschien immer amorph und braun gefärbt und zeigte, mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet, gegen chromsaures Kali oder Ferridcyankalium ganz dieselbe Reaction, welche Hr. Pelikan beim Curarin beobachtet hat und die mit der durch Strychnin bewirkten sehr grosse Aehnlichkeit hat. Diese Reactions-Aehnlichkeit ist wohl die einzige Ursache, weshalb man das Urari-Alkaloid für Strychnin oder für strychninhaltig halten könnte, allein bei einer vergleichenden Probe kann man sich überzeugen, dass die durch das Urari-Alkaloid oder Curarin bewirkte Färbung nicht so rein violettblau, sondern mehr röthlich oder purpurviolett und, wie schon Hr. Pelikan angibt, constanter ist als bei Strychnin.

Das Urari-Alkaloid schmeckt bitter, aber bei weitem nicht so widerlich und lange anhaltend als das Strychnin. Uebrigens gibt es beim Erhitzen in einer Glasröhre ammoniakalische Dämpfe und seine weingeistige Auflösung reagirt auf Curcuma- und geröthetes Lackmuspapier zwar schwach aber deutlich alkalisch.

Ich habe das rohe Alkaloid mit warmem absolutem Alkohol behandelt, worin bekanntlich das Strychnin kaum löslich ist. Es löste sich darin der grösste Theil auf; was ungelöst blieb, schmeckte kaum mehr bitter, obwohl es noch durch Schwefelsäure und chromsaures Kali violettroth gefärbt wurde. Der in absolutem Alkohol lösliche Theil hingegen zeigte einen deutlich bitteren Geschmack und alle übrigen Eigenschaften des Curarins. Würde das brasilianische Pfeilgift Brucin enthalten, so hätte sich dasselbe, davon abgesehen, dass dieses Alkaloid dem Strychnin ähnlich und mithin auch ganz anders als das Curarin wirkt, in dem in absolutem Alkohol löslichen Theil finden müssen, allein

weder dieser noch der in wasserfreiem Alkohol unlösliche Theil zeigte beim Auflösen in Salpetersäure eine rothe Färbung; die Auflösung war braun gefärbt ohne das mindeste Roth, auch wurde sie auf Zusatz von Zinnchlorür durchaus nicht violett oder lila gefärbt wie das durch Salpetersäure geröthete Brucin.

Ich löste sowohl den in absolutem Alkohol löslichen als auch den darin unlöslichen, hingegen in wässerigem Weingeist leicht löslichen Theil des rohen Alkaloides in Wasser, welches mit ein Paar Tropfen Essigsäure angesäuert war, und übergab beide Flüssigkeiten meinem Collegen Prof. Dr. Harless, um die Wirkungen derselben an Thieren zu versuchen.

Zweien Fröschen wurde am Rücken die Haut durchschnitten und dem einen durch die so erzeugte kleine Wunde etwas von dem in absolutem Alkohol löslichen Theil und dem anderen ein Paar Tropfen von dem darin unlöslichen Theil auf die Rückenmuskeln mittelst eines Glasstäbchens gebracht. Bei ersterem Frosche zeigten sich die Wirkungen des Giftes schon sechs Minuten nach der Application. Es trat zuerst Lähmung der hinteren Extremitäten ein, das in den ersten Augenblicken in die Höhe hüpfende Thier fiel zusammen und nach zehn Minuten war es in Folge allgemeiner Paralyse vollkommen bewegungslos und starb ganz ruhig. Keine Spur von Krämpfen oder Tetanus. Der zweite Frosch hingegen blieb viel länger munter und bei voller Muskelthätigkeit; erst nach einer Stunde trat allgemeine Lähmung und Asphyxie ohne alle Convulsionen ein, was beweist, dass der in wasserfreiem Alkohol unlösliche Theil nur mehr Spuren von Curarin enthält.

Derjenige, welcher weiss, wie empfindlich namentlich Frösche für Strychninwirkung sind, und welche geringe Menge Strychnin dazu gehört, um die für diesen Stoff so charakteristischen und der Urariwirkung ganz entgegengesetzten Vergiftungssymptome⁴

(4) Die der Strychninwirkung entgegengesetzte Wirkung des Curarins hat Dr. Vella auf den Gedanken gebracht, das amerikanische Pfeilgift zur Heilung des Tetanus traumaticus anzuwenden.

bei solchen Thieren hervorzubringen, kann nach diesen Beobachtungen unmöglich annehmen, dass das brasilianische Pfeilgift Strychnin enthalte.

Ich bin durch meine Erfahrungen zu der Ueberzeugung gelangt, dass das von Hrn. v. Martius aus Brasilien mitgebrachte Urari dasselbe Alkaloid wie das Curare enthält, womit Cl. Bernard, Pelikan und Kölliker ihre schönen Versuche angestellt haben, und folglich dass das aus dem Martius'schen Urari dargestellte Alkaloid identisch mit dem Curarin Boussingault's ist.

Herr Baron v. Liebig knüpfte an diesen Vortrag die Bemerkung, dass er das von Hrn. Buchner erhaltene Resultat durch eigene Erfahrung bestätigen könne, indem er bei einer früheren Untersuchung von in einer Kalebasse befindlichem Curare kein Strychnin daraus zu erhalten vermochte.

3) Herr Schönbein in Basel sandte

„Beiträge zur näheren Kenntniss der Nitrification.“

Es wird wohl kein Chemiker in Abrede stellen, dass die Oxidationsstufen des Stickstoffes zu den wichtigsten Verbindungen der Chemie gehören und deshalb eine genaue Kenntniss ihrer Bildungsweise höchst erwünscht sei. Der ausgedehnten Anwendung halber, welche man von der Salpetersäure und einigen ihrer Salze macht, bietet namentlich die Nitrification noch ein hohes praktisches Interesse dar, wesshalb dieselbe auch schon seit lange Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen ist. Und man darf wohl sagen, dass eine nicht kleine Zahl wichtiger hierauf sich beziehender Thatsachen ermittelt worden ist, von Priestley's und Cavendish's Zeiten an bis auf