

Beiträge zur Ermittlung
fremder
Bitterstoffe im Biere.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Würde eines

Doctors der Medicin

verfasst und mit Bewilligung

einer Hochverordneten Medicinischen Facultät der Kaiserl.

Universität zu DORPAT

zur öffentlichen Vertheidigung bestimmt

von

Wladislaw Kubicki.



Ordentliche Opponenten:

Dr. Senff. — Prof. Dr. Boehm. — Prof. Dr. Dragendorff.

DORPAT 1873.

Gedruckt bei Hei n r. L a a k m a n n.

Gedruckt mit Genehmigung der medicinischen Facultät.

Dorpat, den 19. Januar 1873.

Decan Boettcher.

(Nro. 9.)

D42747

EINLEITUNG.

Da Leute, die sich mit Production und Verkauf von Waaren beschäftigen, welche entweder zum täglichen Gebrauch oder als Luxusartikel dienen, bestrebt zu sein pflegen, die grössten Vortheile aus ihrem Handel zu gewinnen, so werden dieselben sehr oft dazu geführt, den guten Glauben der Käufer zu missbrauchen und ihnen statt guter Waaren andere durch Surrogate von geringerem Preise und geringerer Güte verfälschte zu bieten. Aehnlich verhält es sich mit Nahrungs- und Genussmitteln, und unter ihnen unterliegen diejenigen, die täglich gebraucht, also in grösserer Quantität producirt werden, besonders dann häufigerer Verfälschung, wenn sich unter ihren Bestandtheilen solche finden, deren Preis ziemlich hoch ist und die durch Surrogate von viel geringerem Preise leicht vertreten werden können. Ein ausgezeichnetes Beispiel finden wir am Biere, von dessen Bestandtheilen einer, nämlich der Hopfen, von gewissenlosen Bierbrauern, durch verschiedene andere bittere Substanzen, von geringerem Preise ersetzt wird,

ohne Rücksicht darauf, dass viele von diesen dem menschlichen Organismus sehr schädlich sind und dass sie alle dem Biere keine solche Eigenschaften verleihen wie der Hopfen. Diese Verfälschungen aber konnten, obgleich sie schon lange bekannt sind¹⁾, doch wegen des Mangels zweckmässiger Methoden meistens nicht nachgewiesen werden.

Diese Unmöglichkeit finden wir in Betreff der meisten Bitterstoffe noch im Jahre 1837 vom Prof. J. N. Fuchs in München²⁾ anerkannt. Der Nachweis der giftigen Alkaloide im Biere ist schon früher versucht und ausgeführt, als der der Bitterstoffe, und namentlich finden wir die Methode zur Nachweisung des Strychnins von Graham und Hoffmann³⁾, die auch von Hassall⁴⁾ verwerthet wurde. Nachdem dann Stas sein Verfahren zur Auffindung der Alkaloide gegeben hatte, war durch dieses und die sich an dasselbe anschliessenden Modificationen die Isolirung der in Betracht kommenden Pflanzenbasen zu einer verhältnissmässig leichten Operation gemacht. Von Bitterstoffen sind eigentlich nur diejenigen der Kokkelskörner und der Aloë einer Bearbeitung gewürdigt. Ueber den Nachweis des Pikrotoxins finden sich die Arbeiten von Herapath,⁵⁾ Schmidt,⁶⁾ Dragendorff,⁷⁾ Langley⁸⁾

1) Cf. Caspar Neumann. Chymiae medic. dogmat. experim. tomi secundi pars I 1751 Cap. 38.

2) Annalen d. Pharmac. Bd. 22. pg. 254.

3) Annalen d. Chem. und Pharmac. Bd. 83 pg. 39.

4) Food and its adulterations. 1855 pg. 448.

5) Dasselbe Werk pg. 621.

6) Pharmac. Zeitschrift f. Russland 186²/₃ pg. 304.

7) Dieselbe Zeitschrift und Jahr pg. 414.

8) Pharmac. Vierteljahresschrift 1863 Bd. 12 pg. 396.

und Köhler ¹⁾, an welche sich neuerdings Aufsätze von Blas und Depaire ²⁾ anschliessen, — Ausserdem besitzen wir mit Ausnahme eines kurzen Artikels von Rauwe z über die Auffindung von Aloë im Biere, ³⁾ nur eine einzige Arbeit, welche sich mit diesem Gegenstande ausführlicher und in grösserem Umfange beschäftigt. Das ist diejenige von Levin Enders ⁴⁾. Letzterem ist es gelungen, manche Bitterstoffe, namentlich die vom Wermuth, Bitterklee und Quassia, durch bestimmte Reactionen aufzufinden. Die Methode war folgende:

Das zu untersuchende Bier wurde zur Syrupconsistenz eingedampft und mit Weingeist gemischt, um Dextrin zu entfernen. Nach Filtriren und Abdampfen der weingeistigen Lösung bis zur Extractconsistenz, wurde der Rest in starkem Weingeist gelöst und zur Entfernung des Zuckers Aether zugegeben. Diese weingeistig-ätherische Lösung wurde jetzt zur Trockne abgedampft und der Trockenrückstand mit wasserfreiem Aether ausgezogen. Der ätherische Auszug welcher Lupulit und Absynthiin enthalten konnte, wurde zur Trockne abgedampft in Weingeist gelöst, zu dieser Lösung etwas Wasser hinzugefügt und mit Bleiessig versetzt, welcher einen gelben Niederschlag bewirkte. Der Niederschlag, mit Schwefelwasserstoff behandelt, sollte nach dem Ausziehen des Schwefelbleiniederschlages und Ver-

1) Pharmac. Zeitschrift f. Russland 1868. VII Jg. pg. 522.

2) Chemisches Centralblatt 1872 III Folge 3 Jg. Nr. 28 pg. 441. Die Arbeit Bonnewyn's „Discours sur la falsification de la biere par la microtoxine.“ Bruxelles 1871. Menceaux kenne ich nur dem Namen nach.

3) Journal de Chim. medic. Mai 1864 IV Ser. T. X pg. 283.

4) Archiv d. Pharm. 1868 II. Reihe Bd. 135 pg. 209.

dampfen des Filtrates einen Rückstand von Lupulit lassen. Das Filtrat von dem Bleiessigniederschlage durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit und zur Trockne verdampft, soll einen Rückstand von Absynthiin geben. Das im Aether Unlösliche wurde in Wasser gelöst, mit Gerbsäure gefällt und der Niederschlag mit kohlensaurem Bleioxyd eingetrocknet. Der Rückstand soll nach dem Ausziehen mit Weingeist und zur Trockne verdunstet, Menyanthin und Quassin zurücklassen.

Diese Methode schien mir ziemlich weitläufig, mühsam und kostspielig, abgesehen davon, dass es noch ungewiss war, ob sie bei sehr geringer Menge vorhandener Bitterstoffe genüge; deshalb suchte ich bei meiner Arbeit nach einem anderen Verfahren, welches einfacher und weniger umständlich wäre und dennoch durch gewisse constante Reactionen die Anwesenheit der fraglichen Substanzen mit Bestimmtheit zeigen würde. Vor verschiedenen anderen schien mir ihrer Einfachheit und der geringeren Kosten wegen diejenige, welche vom Prof. Dragendorff ¹⁾ zur Nachweisung der Alkaloide sowie anderer giftiger Substanzen und Bitterstoffe in Anwendung gebracht war, für meinen Zweck am meisten Erfolg zu versprechen. Untersuchungen darüber, wie sich die vorzugsweise zum Bittermachen des Bieres benutzten Stoffe in Auszügen und Biermischungen bei Verarbeiten nach der genannten Methode verhalten, bilden den Gegenstand dieser Dissertation. Ich habe mir die Aufgabe gestellt, wenigstens auf die wichtigsten

1) Beiträge zur gerichtlichen Chemie einzelner organischer Gifte von Dr. G. Dragendorff. St. Petersburg, 1872.

von den hopfenersetzenden Stoffen, deren Verzeichniss ich im Archiv d. Pharm. ¹⁾ gefunden hatte, einzugehen und zwar auf folgende: Pikrinsäure, Capsicum, Aloë, Daphne Mezer., Quassia, Menyanth. trifol., Cnicus bened., Ledum palustre, Cetraria islandica, Artem. Absynthium, Coloquinthen, Erythrea Cent., Gentiana, Kokkelskörner, Atropa Belladonna, Hyoscyamus, Strychnos Nux vomica, Opium, Cort. Salicis.

Der Grundsatz bei dieser Methode liegt darin, dass durch Schütteln der zu untersuchenden Flüssigkeit mit Petroleumäther, Benzin und Chloroform, sowohl in saurer wie in alkalischer Lösung, die in Frage stehenden Substanzen in jene aufgenommen werden und durch Abdampfung als Rückstand auf dem Uhrgläschen bleiben. Eine genauere Beschreibung der Methode findet der Leser in der Arbeit des Prof. Dragendorff ²⁾, jedoch gebe ich der Vollständigkeit meiner Arbeit wegen und für diejenigen Leser, die jene Arbeit nicht bei der Hand haben, hier kurz den Gang der Untersuchung an.

Die zu untersuchende Flüssigkeit dampfte ich im Wasserbade zur Syrupconsistenz ein, versetzte sie mit einer 3—4 fachen Portion 85 % Weingeist und liess sie 20—24 Stunden hindurch kalt stehen, um Gummi, Dextrin, Eiweissstoffe etc. abzuscheiden. Dann filtrirte ich die Flüssigkeit und destillirte den Weingeist möglichst vollständig ab. Den Rückstand liess ich noch 12—20 Stunden kalt stehen, um den Rest von obengenannten Substanzen abzuscheiden und filtrirte nach Verlauf dieser Zeit nochmals. Das Filtrat

1) II. Rh. Bd. 133 pg. 100.

2) Beiträge u. s. w. Rückblick p. 282.

wurde mit verd. Schwefelsäure angesäuert und dann mit Petroleumäther (etwa mit $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ seines Volumens) versetzt, eine halbe Stunde lang mit demselben geschüttelt, nach dem Schütteln in eine Glashahnbürette gegossen und so lange der Ruhe überlassen, bis sich die beiden Flüssigkeiten vollständig trennten. Nach geschehener Trennung wurde die Flüssigkeit abgelassen und zu weiteren Untersuchungen aufbewahrt. Das Petroleum wurde sorgfältig mit destillirtem Wasser gewaschen, um die etwa noch anhängenden Theile der ausgeschüttelten wässrigen Flüssigkeit fortzuschaffen, wieder in Ruhe gelassen, so lange bis sich das Wasser vollständig abgetrennt hatte. Nach seiner Abtrennung, wurde der Petroleumäther filtrirt und das Filtrat abgedunstet. — Das Abdunsten wurde in der Kälte vorgenommen, um etwa vorhandene flüchtige Substanzen nicht zu verlieren und, womöglich, den manchen Substanzen eigenthümlichen Geruch zu erhalten. Dieser Zweck konnte jedoch nicht vollständig erreicht werden, weil die geringen Fuselmengen des zu den Untersuchungen gebrauchten Alkohols, den Geruch maskirten. — Der Gebrauch vollständig reinen Alkohols würde auch nicht zum Ziele geführt haben, weil wir im Biere selbst immer Fuselbestandtheile finden.

Die zurückgebliebene Flüssigkeit wurde jetzt weiterem Schütteln mit Benzin und Chloroform unterworfen, wobei das ganze Verfahren dasselbe war, wie beim Petroleum, mit dem Unterschiede, dass die Abdunstung nicht in der Kälte gemacht zu werden brauchte, weil keine flüchtige Substanzen zu erwarten waren.

Nach dem Schütteln mit Chloroform wurde die Flüssigkeit nochmals mit Petroleum behandelt, um den

Rest des Chloroforms zu entfernen. Nach Abscheidung des Petroleums wurde weiter mit Ammoniak so lange versetzt, bis sich alkalische Reaction zeigte, und dann wiederholt mit Petroleum, Benzin und Chloroform extrahirt.

Durch die Anwendung dieser Methode habe ich ausser den obengenannten noch den Vortheil gewonnen, dass ich nicht mit allen Bitterstoffen die Vorversuche zu machen brauchte, weil der Nachweiss vieler von ihnen nach dieser Methode schon in der Arbeit von Prof. Dr. Dragendorff gelungen war. Es blieben mir also nach Ausschluss dieser und der weniger wichtigen nur folgende zur Untersuchung: Quassia, Artem. Absynthium, Menyanth. trifol., Cnicus benedict., Ledum palustre, Aloë. Ausserdem bemühte ich mich den Bitterstoff der *Cetraria islandica* (Cetrarsäure) nachzuweisen, obgleich er als bittere Substanz sehr geringen Werth hat. Er sollte mir den Zusatz der isländischen Flechte anzeigen, welche letztere ihrer Eigenschaft wegen, dem Biere eine gewisse Consistenz zu geben, und es mehr schäumig zu machen, diesem sehr oft zugeführt wird.

Wenn ich meistens unterlassen, mit reinen Bitterstoffen Vorversuche über ihr Verhalten der Dragendorffschen Methode gegenüber anzustellen, und mich darauf beschränkt habe, die Bitterstoff führenden Pflanzenauszüge zu untersuchen, so glaube ich dies damit entschuldigen zu können, dass sie keineswegs ins Bier rein hineinkommen, sondern nur durch den Bierbrauer in Form von Auszügen aus den die Bitterstoffe enthaltenden Substanzen, welche oft auch minder gekannte Bestandtheile führen, zugesetzt werden. — Ausserdem lässt es sich kaum behaupten, dass bereits alle Bestandtheile der von mir unter-

suchten Pflanzen, durch welche man ihre Bitterkeit erklärt, eine genügende chemische Bearbeitung erfahren haben. Wo es möglich und erforderlich war habe ich allerdings auch mit reinen Stoffen Controllprüfungen, namentlich den angewandten Reagentien gegenüber unternommen.

In Betreff der Reagentien war ich bemüht, mich nur auf die einfachsten zu beschränken und als Wegweiser dazu dienten mir die von Prof. Dr. Dragendorff¹⁾, von Kromayer²⁾ und die in verschiedenen Zeitschriften, die der Chemie und Pharmacie gewidmet sind, angegebenen, von welchen ich später näher sprechen werde. Neue Identitätsreactionen für die verschiedenen Bitterstoffe zu suchen, lag ausserhalb meiner Aufgabe. Bei dem Wenigen, welches uns bisher die Chemie über diese Verbindungen gelehrt hat, hätte ich auf's Geradewohl prüfen müssen, und es wäre reiner Zufall gewesen, wenn ich für den einen oder anderen eine brauchbare Reaction gefunden hätte. Mir kam es eben vor Allem darauf an, einen systematischen Gang aufzustellen, mittelst dessen eine grössere Anzahl von betrüglichen Zusätzen als An- oder Abwesende nachgewiesen werden konnte. Hierbei konnten selbstverständlich nur die hierzu geeigneten Reagentien oder Lösungsmittel berücksichtigt werden.

Dem Gesagten gemäss lässt sich meine Arbeit in zwei Abschnitte theilen:

1) L. c.

2) Die Bitterstoffe und kratzend schmeckende Substanzen des Pflanzenreichs. 1861.

I. Die Untersuchung eines reinen, sowohl gegohrenen Bieres als auch ungegohrenen Malzauszuges, sowohl mit wie ohne Hopfen, nach der Dragendorff'schen Methode.

II. Die Ermittlung der Bitterstoffe in den reinen wässrigen Auszügen, in der Beimischung zum Biere und Bestimmung der Quantität des Zusatzes, die sich noch im Biere nachweisen lässt, gleichfalls nach der genannten Methode.

Als Anhang gebe ich die Resultate einiger mit hiesigen bayrischen Bieren angestellten Vorversuche an.

Zum Schluss erlaube ich mir dem Herrn Prof. Dr. D r a g e n d o r f f meinen aufrichtigsten Dank für die Theilnahme und Unterstützung mit Rath und That hiemit auszusprechen.

züge, welche der Gährung nicht unterworfen waren, und deren weitere Bearbeitung, nach oben beschriebener Methode geschah.

Um das Bier selbst zu bereiten, nahm ich zwei Portionen Malz, jede von 480 Grm., aus welchen nach Einmischung und Coliren die eine mit 10 Grm. Hopfen versetzt wurde. Nach dem Kochen und Abkühlen wurde jeder Portion 10 Grm. Presshefe hinzugesetzt in einer Temp. von circa 20° C. gelassen, und nach 24 Stunden in welcher Zeit eine gute Gährung eingetreten war, aus jeder eine volle Champagnerflasche abgenommen. Der Rest aus jeder Portion (circa 1350 Cc.) wurde sogleich weiterer Bearbeitung unterzogen, die Flaschen aber wohlverkorkt in den Keller gebracht und nach zehntägigem Liegen bei cc. + 4° C. die Untersuchung derselben fortgesetzt.

Weil ich durch die Untersuchung erfahren habe, dass die Gährung keinen und der Zusatz von Hopfen nur in Beziehung auf Geschmack einen Einfluss hat, erlaube ich mir der Kürze wegen, und um Wiederholungen zu vermeiden, die Resultate gemeinsam zusammenzustellen, wobei ich bemerken muss, dass ich die einzelne durch Ausschütteln gewonnenen Auszüge auf circa 12 Uhrgläser vertheilt um einen Vorrath für spätere Controllversuche zurückstellen zu können.

Bei der Untersuchung eines gehopften Bieres, stützte ich mich, soweit dabei die Bitterstoffe des Hopfens in Betracht kamen, auf die Arbeit von Enders¹⁾ und die von Lermer²⁾. Diese letzte aber konnte mir sehr wenig nützen, weil sie keine Reaction angiebt, auch die krystallinische Form, welche Lermer als characteristisch bezeichnet und die vielleicht bei der grossen Menge von ihm benutzten Materials und bei seiner umständlichen Methode ihm zu erreichen möglich war, für mich unerreichbar blieb.

Das Hopfenbitter ist nach Enders amorph, leicht in Weingeist, Aether, Chloroform löslich, schwer in Wasser. — Eine

1) L. c.

2) Vierteljahresschrift f. pract. Pharmac. 1865 12 Bd. pg. 504.

I.

Vor Allem musste ich ermitteln, was für Reactionen Malz- und Hopfenauszüge sowie das reine Bier mit und ohne Hopfen gebe. Die hierauf bezüglichen Versuche machte ich mit von mir selbst angefertigten Auszügen und Präparaten.

Bei der Untersuchung des reinen Bieres galt es ferner zu bestimmen, welchen Einfluss der niedrigere oder höhere Grad der Gährung, Anwesenheit oder Abwesenheit des Hopfens auf die Reactionen ausüben kann. — Zu diesem Zwecke habe ich mehr oder weniger gegohrene Biersorten zubereitet. Ich bemerke hiezu noch, dass alle im Verlauf dieser Arbeit beschriebenen Versuche mit einer und derselben hellen Malzsorte, welche einer hiesigen Brauerei entnommen worden, angestellt wurden, und dass ebenso bei allen mit Hopfen ausgeführten Experimenten dieselbe Sorte, gleichfalls aus einer hiesigen Brauerei bezogen, verbraucht wurde.

Die Bereitung der Malzauszüge und bierartigen Flüssigkeiten geschah in folgender Weise:

480 Grm. gemahlene Malzes wurde mit 4 Liter Brunnenwasser versetzt und einer Temp. von 40° C. überlassen. Einer besseren Einmischung wegen, wurde die Flüssigkeit von Zeit zu Zeit mit Hülfe eines Glasstäbchens umgerührt. Um Säuerung zu vermeiden wurde schon nach vierstündigem Stehen colirt und in 2 Theile getheilt. Der eine Theil wurde mit 5 Grm. Hopfen versetzt beide anderthalb Stunden lang gut gekocht, und wieder colirt. Auf diese Weise bekam ich zwei Malzaus-

wässrige Lösung desselben ist fällbar durch Bleiessig, nicht aber durch Gerbsäure, Eisenchlorid, Quecksilbersublimat. — Der Bitterstoff reducirt nicht die ammoniakalische Silbersalperterlösung; in conc. Schwefelsäure löst er sich, die Lösung färbt sich braun und nach Wasserzusatz scheiden sich graue Flocken aus.

Der von Lermer erhaltene Bitterstoff hat folgende Eigenschaften: Er ist krystallinisch in Prismen, in Wasser derart unlöslich, dass er auf die Zunge gebracht auch beim Zerdrücken keinen bitteren Geschmack zeigt. Im ausgezeichnetsten Grade tritt er dagegen hervor, wenn man die Krystalle zuvor in Weingeist löst und mit Wasser verdünnt. Der Geschmack ist ganz rein bitter und angenehm reizend. — Der Bitterstoff ist in Alkohol, Aether, Chloroform äusserst leicht löslich.

Ich fand ausserdem in der Literatur eine Arbeit, welche von der Zersetzung des Hopfenbitters spricht. Das ist die Arbeit von S. C. Leuchs in Nürnberg ¹⁾. Sie ist insofern vielleicht für mein Gegenstand wichtig, als nach Beseitigung der störenden Einflüsse des Hopfenbitters einige Reactionen auf fremde Beimischungen deutlicher hervortreten können. — Zu den das Hopfenbitter zersetzenden Substanzen gehören nach Leuchs namentlich: Schwefligsäure oder deren Salze, Aldehyd und Ameisensäure oder ameisensaure Salze.

Die Resultate meiner Untersuchung waren folgende:

A. Bei der saueren Lösung.

Der Petroleumaether zog am wenigsten aus. Die Rückstände der Ausschüttelung waren gering, amorph, graugelb, die mit Hopfen etwas bitterer als die ohne Hopfen, im Allgemeinen schmeckten und rochen sie nach Amylalkohol. — Die Prüfung mit Salpetersäure und conc. Schwefelsäure gab nichts Charakteristisches.

1) Journ. f. pr. Chem. Bd. 101 pg. 137.

Die Rückstände der Benzinausschüttelung waren grösser als die vorigen, gelb, fast vollständig in Aether löslich, die mit Hopfen im Vergleich mit denen ohne Hopfen sehr stark bitter. — Die Prüfung mit Salpetersäure, conc. und erwärmter verd. Schwefelsäure (siehe Menyanthin), mit Salzsäure, Fröhde's Reagens, Salpeter - Schwefelsäure, Bromwasser, Tannin, Kalilauge, Kaliumquecksilberjodid, Jodtinctur gab keine charakteristische Reactionen.

Die Rückstände nach Chloroform waren bedeutend grösser als die vorigen, dunkelgelb, der Geschmack aber, obgleich bitterlich fast übereinstimmend, beim gehopften wie beim ungehopften Biere; mit conc. Schwefelsäure, Fröhde's Reagens, Pikrinsäure, Phosphormolybdensäure geprüft, zeigen sie keine charakteristische Reactionen; mit Tannin giebt der in Aether unlösliche Theil weisse Fällung, nicht aber der in Aether lösliche Antheil. Hopfenbitter selbst giebt nach Enders mit Tannin keine Fällung. Dieser durch Chloroform extrahirbare Antheil des Hopfenbitters reducirt die ammoniakalische Silbersalpeterlösung, während der in Benzin übergehende Theil dies nicht thut. Mir scheint es, dass wir verschiedene Bitterstoffe des Hopfens zu unterscheiden haben, deren einer in Benzin und deren anderer in Chloroform übergeht. Der erstere besitzt die von Enders angegebenen Eigenschaften, während letzterer durch sein Verhalten gegen Tannin und ammoniakalische Silberlösung von ihm verschieden ist.

B. Bei der alkalischen Lösung.

Das Petroleum zog fast gar nicht aus. Die Prüfung mit conc. Schwefelsäure und mit Gruppenreagentien für Alkaloide gab keine Reaction.

Die Rückstände nach Benzin waren gering, grau, mit Hopfen etwas bitterer. Die Prüfung auf Alkaloide mit Jodtinctur, Phosphormolybdensäure und Kaliumquecksilberjodid gab eine geringe Trübung, welche, von einem im Biere gewöhnlich vorhandenen

und von Lermer¹⁾ zuerst aufgefundenen Alkaloide ihren Ursprung gehabt haben mag. Von diesem alkaloidischen Körper habe ich mich überzeugt, dass er die gewöhnlich für Strychnin, Atropin (Daturin), Hyoscyamin benutzten Identitätsreactionen weder theilt noch stört.

Die Rückstände der Chloroformausschüttelung waren etwas grösser als die des Benzins, gelb, fast gar nicht bitter. Mit Pikrinsäure, mit Phosphormolybdensäure keine Reaction.

Alle Rückstände sowohl aus saurer wie aus alkalischer Lösung waren nicht krystallinisch. Die mit Chloroform aus saurer Lösung gewonnenen Stoffe blieben auch nach Behandlung mit Aether oder Alkohol amorph (siehe Pikrotoxin).

Aus dieser Zusammenstellung ersehen wir, dass mit Ausnahme der Reduction einer ammoniakalischen Silbersalpeterlösung durch das Product der sauren Chloroformausschüttelung, der Fällung durch Tannin des in Aether unlöslichen Antheiles aus demselben und obengenannter Alkaloidreaction in den Rückständen aus alkalischer Benzinausschüttelung, weder Malz- noch Bierausschüttelungen solche Bestandtheile abgeben, welche uns bei späteren Untersuchungen irreführen könnten.

1) Dingler's Polytechn. Journ. IV. Reihe, Bd. 34 p. 159. 1867.

II.

Die Ermittlung der Bitterstoffe in den reinen wässrigen Auszügen, in der Beimischung zum Bier, ist, wie schon oben angedeutet, der Gegenstand des zweiten Theiles meiner Arbeit. Die Quantität der beigemengten bitteren Substanz kann des Geschmacks wegen nicht eine willkürliche sein, sie darf nicht dem Biere widerliche, von denen eines gewöhnlichen, guten Gebräus abweichende Eigenschaften geben; die Untersuchung also ob man auch diese geringe Quantität nachweisen könne, war meine weitere Aufgabe.

Die Versuche habe ich in folgender Weise angestellt:

Von den zu untersuchenden Substanzen und namentlich von Quassia, Artemisia Absinthium, Menyanthes trifoliata, Cnicus benedictus, Ledum palustre, Cetraria islandica, Erythraea Centaurium, Daphne Mezereum, Gentiana, habe ich je 50 Grm. von Aloë 2 Grm. abgewogen, einige, wie Quassia, Cetraria islandica mit 2 Liter Brunnenwasser versetzt und gut gekocht, die übrigen nur mit kochendem Wasser ausgezogen. Die Colatur betrug bei allen 1 Liter.

Dass ich mich bei den Versuchen an den wässrigen Auszügen gehalten und zu ihnen Brunnenwasser gebraucht habe, geschah aus demselben Grunde, welcher schon bei ähnlicher Gelegenheit Ender's leitete¹⁾, nämlich in der Absicht, die Substanzen in derjenigen Form zu untersuchen, in welcher sie in das Bier kommen.

Die Untersuchungen über diese Stoffe in ihrer Beimischung zum Biere machte ich nicht mit allen von ihnen, und nament-

1) L. c.

lich schloss ich *Erythraea Centaurium*, *Daphne Mezer.* und *Gentiana* aus, denn diese werden höchst selten zur Verfälschung gebraucht und, wenn dies auch der Fall sein sollte, könnten die Resultate der Bieruntersuchung, was ich nach der Analogie mit anderen Mitteln voraussetzen kann, sich im Wesentlichen von denen nicht unterscheiden, welche bei den wässrigen Auszügen angegeben worden sind.

Die Zubereitung des mit fremden Bitterstoffen versetzten Bieres geschah auf die im ersten Theile meiner Arbeit angegebene Weise mit der Ausnahme, dass ich ausser 10 Grm. Hopfen noch 10 Grm. von den zu untersuchenden Substanzen gebrauchte. Von Aloë nahm ich 2 Grm., diese Quantität genügt um eine solche Bitterkeit zu verursachen, dass sie sich in 2 Liter Bier, welche ich aus jeder Portion zu gewinnen hoffte, eben nur noch erkennen lässt. Dass die von mir zubereiteten Biere, wenn auch nicht viel, intensiver schmeckten, als gewöhnliche bayrische Biere, versteht sich von selbst, denn ich hatte ausser der gewöhnlichen Portion Hopfen noch eine Portion von der jedesmal nachzuweisenden bitteren Substanz beigemischt. Der Bierbrauer aber, welcher diese als Verfälschung anwendet, wird Hopfen nicht oder in geringer Menge nehmen, und der Geschmack wird an Bitterkeit verlieren. Ich verminderte das Hopfenquantum nicht, weil ich die störenden Einflüsse, welche der Lupulit etc., mir entgegengesetzt, kennen lernen und dabei, unter thunlichst ungünstigen Verhältnissen arbeiten wollte. — Um auch für *Quassia*, *Absynth* und *Dreiblatt* möglichst vollkommene Resultate zu erreichen, versuchte ich später, ob auch so kleine Quantitäten dass dadurch der Geschmack des Bieres durchaus nicht geändert würde, noch nachgewiesen werden können. Da ich bei meiner Arbeit auch die Resultate der von Prof. Dragendorff ¹⁾ mit bitteren und giftigen Stoffen

1) Beiträge zur gerichtlichen Chemie. u. s. w. Rückblick p. 282.

angestellten Untersuchungen benutzen wollte, nahm ich zu dieser Bestimmung noch zwei, nämlich Coloquinthen und Kokkelskörner. — Nach Abkochung dieser Substanzen in 2 Glas Brunnenwasser und Coliren der Flüssigkeiten vermischte ich jede von ihnen mit einer Flasche bayrischen Bieres. Die mit Quassia und Coloquinthen wurde heller und schmeckte etwas bitterer als das Bier selbst. Das Bier, welches ich mit Art. Absynthium vermischt hatte, nahm eine dunkelgrüne Farbe an, das mit Menyant. trifol. eine etwas in's Grünliche übergehende. Die beschriebenen Färbungen aber verschwanden nach Erwärmung im Wasserbade und es trat die gewöhnliche Farbe des Bieres ein. Die Farbe des mit Kokkelskörnern versetzten Bieres wurde etwas dunkler.

Nachdem ich diese kurzen Bemerkungen über die Vorbereitungen zur Untersuchung gemacht habe, übergehe ich hier den Untersuchungsgang, der ebenso beschaffen ist, wie der schon oben angegebene und wende mich gleich an die Beschreibung der Resultate. Diese werde ich für jeden der untersuchten Substanzen gesondert geben und jeden mit einem kurzen Referat über die benutzte Literatur einleiten.

Quassia.

Das Quassin, welches unter den Quassiabestandtheilen in Bezug auf meinen Gegenstand allein die Aufmerksamkeit verdient, ist von verschiedenen Autoren untersucht und beschrieben worden. Von den von ihnen angegebenen Eigenschaften, entnehme ich nur die wichtigsten und theile sie kurz mit. Winckler¹⁾ will Quassin krystallinisch in feinen, weissen, mattatlasglänzenden Säulchen, am besten aus der wässrigen Lösung erhalten haben. Die Krystalle waren leicht in Alkohol, wenig in Wasser und kaum in Aether löslich. Die wässrige

1) Buchner's Repertorium für die Pharmacie Bd. 54 pg. 85, J. 1835.

Auflösung wird durch Gerbstoff und Sublimat gefällt. Nach Wiggers¹⁾ soll die wässrige Lösung durch Sublimat nicht gefällt werden. Concentrirte Schwefelsäure löst Quassin nach Kromayer²⁾ farblos, nach Enders³⁾ unter Bräunung.

Bei meiner Untersuchung des wässrigen Quassiadecoctes erhielt ich folgende Resultate:

Der Rückstand nach Petroleumausschüttelung war gering, amorph, grau, bitterlich, ergab mit concentr. Schwefelsäure fast keine Reaction.

Der Rückstand nach Benzinausschüttelung ziemlich bedeutend, graugelb, amorph, in wasserfreiem Aether unlöslich, sehr bitter, mit eigenthümlichem Nachgeschmack. Tannin gab in wässriger heisser Lösung einen weissen Niederschlag. Sublimat in wässriger Lösung gab keine Reaction, in der (absolut) alkoholischer Lösung bekam ich einen dicken weissen Niederschlag, der nach Wiggers⁴⁾ wahrscheinlich von der geringeren Löslichkeit in wasserhaltigem als in absolutem Alkohol abhängt, und den ich bei allen anderen in Wasser wenig und in Alkohol leicht löslichen Substanzen erhalten habe, weshalb ich das nicht für eine Reaction gelten lassen kann. Concentrirte Schwefelsäure gab eine rothbraune, später dunkelbraune Färbung, ebenso Fröhde's Reagens. Die Prüfung mit allen anderen Reagentien, welche ich zum Nachweis anderer Substanzen gebrauchte, gab negative Resultate.

Nach Chloroformausschüttelung blieb ein bedeutender, gelber, amorpher, in wasserfreiem Aether vollständig unlöslicher Rückstand, welcher viel weniger bitter war, als der vorige, aber auch den eigenthümlichen Nachgeschmack hatte. Die Reactionen waren dieselben, wie nach Benzin, was beweist,

1) Annalen der Pharmacie Bd. 21 pg. 40, Januar 1837.

2) Die Bitterstoffe pg. 90.

3) L. c.

4) L. c.

dass nur ein Theil der bitteren Substanz durch Benzin ausgezogen wird, der andere in Chloroform übergeht. Die krystallinische Form, wie sie Enders¹⁾ gesehen zu haben meint, ist mir zu erhalten nicht gelungen, obgleich ich nach den Winckler'schen Angaben²⁾ den Rückstand in Wasser löste und in mässiger Wärme wieder verdunsten liess. In der That erhielt auch Winckler Krystalle nur dann, wenn er Lign. Quassiae mit Alkohol ausgezogen hatte, bei den wässrigen Auszügen misslang es ihm auch, was er durch eine Veränderung des Bitters in dem wässrigen Auszug oder durch eine sehr schwer trennbare Verunreinigung erklären will.

Die Rückstände aus der alkalischen Lösung waren sehr gering, fast gar nicht bitter.

Die Resultate, welche ich bei der Untersuchung eines mit Quassia versetzten Bieres fand, waren im Allgemeinen dieselben, wie bei der wässrigen Auskochung, deshalb unterlasse ich der Kürze wegen ihre specielle Beschreibung und beschränke mich auf die Erwähnung der Abweichungen, welche sich in beiden Fällen zeigten. Ich gebe hier nur die Ausschüttelungsergebnisse aus saurer Lösung, weil die aus alkalischer, wie ich bei wässrigen Auszügen gesehen hatte, keine charakteristische Reactionen geben würden.

Im Allgemeinen waren alle die Rückstände bedeutender als die vorigen, die Farbe dunkler. Die Bezin-ausschüttelungen fast vollständig in Aether löslich; das Quassin fand sich in dem in Aether löslichen Theile der Ausschüttelung, war also in Gemeinschaft mit Hopfenbitter aufgenommen worden, während es bei Abwesenheit des letzteren in Aether unlöslich ist.

Quassia lässt sich selbst wenn nur das Lösliche aus 1 Grm. in einer ganzen Flasche Bier befindlich ist noch mit Sicherheit nachweisen.

1) L. c.

2) L. c.

Artemisia Absinthium.

Kromayer¹⁾ giebt für Absynthiin, den Bitterstoff dieser Pflanze, folgende Reactionen an:

Es schmeckt intensiv bitter mit eigenthümlichem Nachgeschmack, riecht angenehm aromatisch an Wermuth erinnernd. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, heisses löst es in geringer Menge. Alkohol und Aether lösen dasselbe leicht auf. Concentrirte Schwefelsäure löst es Anfangs mit bräunlicher Farbe auf, diese geht aber bald in eine grünlich blaue über und nach Zusatz von einigen Tropfen Wasser bekommt man eine prachtvolle dunkelblaue Flüssigkeit. Wenn man zu einer alkoholischen Absynthiinlösung soviel Wasser hinzufügt, dass eine Trübung eintritt, so giebt Tannin in solcher Lösung einen weissen Niederschlag. Absynthiin reducirt ammoniakalische Silbersalpeterlösung.

Ender's²⁾ Angaben über Absynthiin unterscheiden sich nur insofern von den vorigen, dass nach ihm Tannin es aus der wässrigen Lösung fällt.

Eine dritte Arbeit über Absynthiin, welche mir bekannt geworden ist, ist die von Apotheker Main³⁾. Sie enthält nichts Beachtenswerthes.

Meine Untersuchungen über Absynthiin ergaben Folgendes:

Petroleumäther hinterliess nach dem Ausschütteln eines Wermuthdecoctes einen geringen wenig bitteren Rückstand in Form von öligen Tropfen, welche bei längerem Stehen an der Luft hart wurden. Dieser Rückstand zeigte keine charakteristische Reactionen.

Der Rückstand nach Benzinausschüttelung war reichlich, grün, bitter, mit eigenthümlichem Nachgeschmack, nicht krystal-

1) L. c. p. 84.

2) L. c.

3) Berlinisches Jahrbuch f. d. Pharmacie. Bd. 34 p. 184 J. 1834.

linisch fast vollständig in Aether löslich. Tannin in wässriger Lösung gab einen weissen Niederschlag, und Schwefelsäure eine braune später violettblaue Färbung ebenso Fröhde's Reagens. Die anderen Reactionen waren negativ.

Der Rückstand nach Chloroformausschüttelung war ziemlich bedeutend, gelbgrün, eigenthümlich bitter, amorph. Die Reactionen waren dieselben wie bei der Benzinausschüttelung.

Die Rückstände nach den Ausschüttelungen in alkalischer Lösung waren gering nicht bitter ohne charakteristische Reactionen.

Die Ausschüttelungen des mit Wermuth bereitetem Bieres unterscheiden sich nur insofern, dass die Rückstände sämmtlich voluminöser waren, die aus Petroleum grangelb, aus Benzin gelb und aus Chloroform dunkelgelb, die letzten dazu nur theilweise in Aether löslich. Das Absinthiin fand sich in dem in Aether löslichen Theile der Benzin- und Chloroformauszüge.

Absinthiin war nachweisbar wenn 1 Grm. des Krautes auf eine Flasche Bier verbraucht war.

Menyanthes trifoliata.

Dem Bitterstoffe dieser Pflanze, welcher Menyanthin heisst, schreibt Kromayer¹⁾ folgende Eigenschaften zu: Es ist amorph, schmeckt bitter, wird vollständig obgleich schwer von kaltem Wasser gelöst. Es ist leicht in heissem Wasser und Alkohol löslich, in Aether unlöslich, durch Tannin fällbar. Conc. Schwefelsäure soll Menyanthin mit gelbbrauner Farbe auflösen, die bei längerem Stehen an der Luft in eine violett-rothe übergeht. — Conc. Salzsäure löst es farblos, beim Kochen bräunt sich die Lösung und trübt bald darauf. — Mit verd. Schwefelsäure erhitzt giebt es ein farbiges sehr characteristisch riechendes Oel (Menyanthol) und die Flüssigkeit wird trübe. Menyanthin reducirt ammoniakalische Salpeterlösung.

1) L. c. pg. 28.

Diese Eigenschaften sind von Enders¹⁾ bestätigt, nur die Löslichkeit in kaltem Wasser wird widerlegt.

Von mir erlangte Resultate waren folgende:

Der Petroleumrückstand des Dreiblattdecoctes war gering, grau, amorph, etwas bitter, von besonderem Geruche; es wurde mit conc. Schwefelsäure schön roth, etwas an den Rändern in rothviolett übergehend, mit Fröhde's Reagens schmutzig braun, mit Gerbsäure leicht getrübt. Die Reactionen mit Schwefelsäure und Gerbsäure waren jedoch zu schwach, um auf sie besonderes Gewicht legen zu können.

Der Benzinrückstand war reichlich, amorph, grün, bitter in wasserfreiem Aether unlöslich, mit Gerbsäure zeigte sich leichte Trübung. — In conc. Salzsäure löste er sich braun, nach Erhitzung bekam man einen eigenthümlichen Geruch des Menyanthols, welcher jedoch durch Salzsäuredämpfe etwas maskirt war, abgekühlt trübte sich die Lösung. Mit verd. Schwefelsäure erhitzt, gab der Rückstand einen deutlichen Geruch des Menyanthols, mit Trübung der Flüssigkeit und Ausscheidung öliger Tropfen. — Die schwefelsaure Lösung, langsam erhitzt, ergab ein Dunkelwerden der Farbe bis zum Schwarz, violette Färbung wurde jedoch nicht bemerkt. — Ammoniakalische Silberlösung wurde reducirt.

Der Rückstand nach Chloroform war reichlich, grün, amorph, bitter, in wasserfreiem Aether unlöslich von besonderem Geruche. Tannin gab einen weissen Niederschlag. Mit conc. Schwefelsäure hatte der Rückstand sich gelbbraun gefärbt und die Farbe ging in eine schwarze über, ohne eine violette zu zeigen. Die Erhitzung mit verd. Schwefelsäure gab noch stärkeren Geruch des Menyanthols, als beim Rückstand der Benzinausschüttelung.

Die alkalischen Ausschüttelungen liessen sehr geringe, fast gar nicht bittere Rückstände, ohne characteristische Reaction gewinnen.

1) L. c.

Bei der Untersuchung eines mit *Menyant. trifol.* versetzten Bieres fand ich, dass die Farbe der Rückstände gelb war, die Benzinausschüttelungen fast vollständig in Aether löslich und das Menyanthin fand ich in dem in Aether löslichem Theile derselben. Die Chloroformausschüttelungen waren nur theilweise in Aether löslich; die Menyanthinreactionen waren in dem in Aether unlöslichem Theile vorhanden, wobei ich bemerken muss, dass sie hier viel deutlicher sich zeigten als bei Benzinausschüttelungen.

Das Menyanthin lässt sich sehr leicht nachweisen wenn einer Flasche Bier 5 Grm. der Blätter, die kaum eine erkennbare Bitterkeit bedingen, beigemischt werden.

Ledum palustre.

Beim Nachweis eines Zusatzes von *Ledum pal.* zum Bier wird man namentlich auf 3 Bestandtheile desselben seine Aufmerksamkeit richten müssen. Auf das äther. Oel, das glycosidische Ericolin und auf die eisengrünende Gerbsäure.

Trapp¹⁾ beschäftigt sich, nachdem schon früher Meissner, Grossmann, Willigk, Fröhde diesem Gegenstande ihre Aufmerksamkeit zugewandt, mit der Gewinnung des ätherischen Oeles. Aus frischen Blättern und Blüten hatte er das ätherische Oel als Gemenge eines flüssigen und krystallinischen Stoffes erhalten und die mit dem krystallinischen angestellten Versuche ergaben unter anderen folgende Reactionen: Conc. Schwefelsäure färbt die Krystalle rothbraun, nach einiger Zeit nehmen die dünnen Schichten der Flüssigkeit eine schön violette Färbung an. Salpetersäure färbt sie nicht, aber auf Zusatz eines Tropfens conc. Schwefelsäure entsteht eine prachtvolle violette Farbe. Rauchende Salpetersäure ruft sofort eine solche hervor. Dragendorff hat später gefunden, dass bei Verarbei-

1) Pharmac. Zeitschrift für Russland VII. Jahrgang 1868 pg. 637.

tung des frischen Krautes dieses ätherische Oel in der Petroleumätherausschüttelung aus saurer Lösung erhalten werde.

Das Eriocolin soll nach Rochleder und Schwarz¹⁾ sich als braungelbes sehr bitteres Pulver vorstellen und beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure einen deutlichen Geruch des Eri-cinols geben.

Die Gerbsäure, welche bei dieser Pflanze den Namen Leditannsäure²⁾ trägt, ist ein röthliches geruchloses Pulver, leicht löslich in Weingeist. Sie giebt mit salzsaurem Eisenoxyd eine dunkelgrüne Färbung.

Die von mir über Led. pal. angestellten Untersuchungen ergaben folgendes:

Der Petroleumrückstand des Decoctes war gering, grau, amorph, wenig bitter. Er roch nur nach Fusel. Mit conc. Schwefelsäure wurde er rothbraun, später dunkelbraun; mit Fröhde's Reagens schmutzig braun. Das aeth. Öl war hier demnach nicht nachweisbar.

Der Benzinrückstand reichlich, grün, amorph, bitter. Tannin gab keine Reaction, conc. Schwefelsäure eine braune Färbung, welche an der Luft in eine schwarzbraune überging. Nach Erwärmung mit verd. Schwefelsäure keine Reaction.

Der Chloroformrückstand war ziemlich reichlich, grünlich, amorph, bitter. Mit Tannin bekam ich keine Reaction, mit conc. Schwefelsäure eine gelbrothe, beim Stehen an der Luft ins Braunschwarze übergehende Färbung; mit Fröhde's Reagens eine gelbbraune, welche später in eine dunkelbraune überging.

Die Rückstände nach der alkalischen Ausschüttelungen waren sehr gering, fast gar nicht bitter und zeigten keine charakteristischen Reactionen.

Aus dieser Zusammenstellung erschen wir, dass die Re-

1) Handbuch der Chemie 2 Abth. Bd. IV pag. 974. (1866).

2) Gmelin Handb. d. Chem. 1 Abth. Bd. IV. (1862), aus Wien. acad. Ber. B. 9 p. 308, p. 942.

sultate, welche ich für Led. pal. bekommen habe, nicht nur ungenügend sind, um diese Beimengung von anderen zu unterscheiden, sondern nicht einmal die Möglichkeit gewähren, die Anwesenheit einer fremden Substanz im Biere nachzuweisen. Eben so wenig befriedigend waren die Untersuchungsergebnisse bei mit Ledum verfälschtem Biere. Ich suchte also andere Reactionen und auf die Arbeit von Trapp und Dragendorff gestützt, wollte ich nochmals versuchen das aetherische Oel zu ermitteln. Doch das sorgfältigste Verfahren und der Gebrauch des reinsten Alkohols ergab weder den Geruch noch die Schwefelsäurereaction des Oels, was vermuthlich durch sein Verlorengehen beim Trocknen der Pflanze oder bei längerem Kochen derselben sich erklären lässt. In der Hoffnung, wenigstens einen Anhaltspunkt zu gewinnen, und von der Voraussetzung ausgehend, dass die zur Verfälschung gebrauchten Substanzen sehr oft dem bereits fertigen Biere beigemischt werden, also ihren Gerbstoff behalten, während der Gerbstoff des Hopfens beim Gähren verloren geht, versuchte ich die Reaction des im Ledum palustre vorhandenen Gerbstoffs zu bekommen. Allerdings ertheilen auch andere bittere Substanzen, wie *Menyanthes trifoliata*, Art. Absynth. u. s. w., wenn dem Biere beigemischt, diese Gerbstoffreactionen, aber für sie haben wir andere Unterscheidungszeichen. Diese Reaction habe ich auf folgende Weise gemacht. Nach vollständigem Ausschütteln des zu untersuchenden Bieres dampfte ich einen Tropfen von diesem auf einem Uhrgläschen ein, und betupfte den Rückstand dann mit einem Tropfen einer Eisenoxydul-Eisenoxydlösung. Die eintretende grüne Färbung zeigte die Anwesenheit des Gerbstoffs. Ich muss aber nochmals bemerken, dass diese Reaction nur dann eintreten wird, wenn der Auszug des Porst dem schon zubereiteten Bier beigemischt ist.

Die Biermischungen hinterlassen grosse, gelbe amorphe Rückstände, welche vollkommen in Bezug auf die Reactionen mit den vorigen übereinstimmen, mit der Ausnahme, dass der Rückstand nach Benzinausschüttelung fast vollkommen in Aether löslich war.

Aloë soccotrina.

Von den verschiedenen glycosidischen Bestandtheilen der Aloë, namentlich auch der krystallinischen und amorphen Modification des Aloins¹⁾ habe ich durch Ausschütteln nichts gewinnen können. Was ich aber erhielt, war jenes zuerst von Kromayer vermuthete und von Czumpelik²⁾ näher geprüfte Zersetzungsproduct des Aloins, welches den Namen Aloëtin erhalten hat. Dieser Körper ist nach ihm krystallinisch und im Verhalten gegen Alkalien der Chrysophansäure ähnlich.

Ich bekam bei der Untersuchung der wässrigen Aloëauszüge folgende Resultate:

Nach Petroleumausschüttelung bekam ich keinen Rückstand.

Nach Benzinausschüttelung einen ziemlich bedeutend, gelbrothen, krystallinischen Rückstand, ohne bitteren Geschmack. Mit Kalilauge übergossen färbte er sich purpurroth. Der Form und dieser Reaction nach durfte ich den gewonnenen Stoff als Aloëtin halten. Mit rauchender Salpetersäure hatte sich in dem Rückstande ein Körper gebildet, welcher mit Kalilauge sich roth färbte und mit Schwefelammonium Anfangs violett, dann grünlichblau wurde, dem entsprechend also mit Chrysiminsäure sehr viel Aehnlichkeit hat.

Der Chloroformrückstand war etwas bedeutender als der vorige, gelb, nicht krystallinisch, nicht bitter. Die Kalilauge-reaction trat schwächer, doch deutlich ein. Auf diese Reaction gestützt, vermuthete ich in dem Rückstande denselben Aloëbe-

1) Kromayer. L. c. pg. 98.

2) Chemisches Centralblatt für 1866 pg. 29.

Cnicus benedictus.

Den Bitterstoff dieser Pflanze bildet das sogenannte Cnicin, welches nach Kromayer¹⁾ krystallinisch in weissen, durchsichtigen Nadeln, schwach bitter und geruchlos ist. In kaltem Wasser ist es schwierig löslich, leichter in heissem; Aether löst es nur wenig, leicht aber Alkohol. Conc. Schwefelsäure färbt es blutroth; conc. Salzsäure färbt sich von Cnicin grün, beim Erhitzen geht die Farbe in eine braune über und es scheiden sich ölige Tröpfchen aus, welche nach dem Erkalten zu einer harzartigen Masse erhärten.

Meine Resultate in Bezug auf die Reactionen stimmen fast vollkommen mit den Kromayer'schen überein, nur die krystallinische Form bleibt aus. Ich habe folgende Rückstände nach den Ausschüttelungen des Decoctes erhalten:

Der Petroleumrückstand war klein, grau amorph, gar nicht bitter. Mit conc. Schwefelsäure übergossen, gab er eine Anfangs gelbliche, später rothbraune Färbung; mit Fröhde's Reagens keine Reaction.

Der Rückstand nach Benzinausschüttelung war grün, ziemlich reichlich, amorph, bitter, in wasserfreiem Aether theilweise löslich, die Reaction mit Salzsäure giebt nur der in Aether ungelöste Theil. Conc. Schwefelsäure gab eine blutrothe, später braunrothe Färbung, ebenso Fröhde's Reagens. In Salzsäure löste er sich grünlich, die Flüssigkeit wurde nach Erwärmung braun, trübe und schied ölige Tropfen aus. Mit Salzsäuredämpfen wurde der Rückstand Anfangs blutroth, später braun.

Nach Chloroform blieb ein reichlicher Rückstand, welcher sich nur durch grössere Menge und geringere Bitterkeit von dem Benzinrückstande unterschied.

Sehr kleine alkalische Rückstände zeigten nichts Charakteristisches.

1) L. c. pg. 89.

standtheil, welchen ich im Benzinrückstande gefunden hatte und die fehlenden Krystalle hoffte ich durch Umkrystallisiren aus Benzin gewinnen zu können. Jedoch bekam ich nach Abdampfung der Benzinlösung nur einen amorphen Rückstand, welcher aus zwei Schichten bestand, nämlich einer gelben, welche die Kalilauge reaction gab und einer farblosen, die nach Zusatz von Kalilauge keine Reaction zeigte. Die anderen Reactionen waren ebenso wie bei dem Benzinrückstande.

Die alkalischen Rückstände zeigten nichts Charakteristisches.

Die Rückstände nach den Ausschüttelungen aus der Biermischung unterschieden sich von den vorigen nur dadurch, dass sie im Allgemeinen bedeutender waren und dass die Farbe mehr dunkelgelb war, aber auch hier zeigte der Rückstand der Benzinausschüttelung Krystallinität.

Cetraria islandica.

Die Eigenschaften der Cetrarsäure oder des Cetrarins, welche das Bitter der Cetraria bildet sind nach Kromayer ¹⁾ folgende: Aus alkalischer Lösung krystallisirt sie in langen, feinen, blendend weissen Nadeln. Sie schmeckt nach einigen Augenblicken ihres Verweilens im Munde höchst unangenehm und stark bitter, ist schwer in Wasser, etwas leichter in Aether und noch leichter in Alkohol löslich. Die Löslichkeit vermehrt sich bei Siedehitze. Concentrirte Schwefelsäure löst das Cetrarin mit gelber, rother später brauner Farbe. Conc. Salzsäure löst ein wenig Cetrarin auf, das Ungelöste wird ohne Gasentwicklung und ohne Formveränderung dunkelblau.

Ich bekam nach den Ausschüttelungen des Decoctes der Cetraria island. fast keine Rückstände, und namentlich nichts, welches die Reaction der Cetrarsäure gezeigt hätte.

1) L. c. pg. 101.

Erythraea Centaurium.

Der Bitterstoff der Erythr. Cent. bedarf jedenfalls neuer Bearbeitung. Wenn man das Erythrocentaurin als wesentlichen Bestandtheil des Krautes bezeichnet hat, so ist nicht zu übersehen, dass Mehu dieses als geschmacklos schildert und dass wenn Leboeuf von bitterem Geschmack desselben spricht, fraglich bleibt, ob diese Bitterkeit nicht nur durch die den isolirten Krystallen anhängende fremde Körper bedingt war. Von dem Erythrocentaurin sagt Mehu¹⁾ ausserdem dass es farb- und geruchlose Krystalle bildet, welche schwer in kaltem Wasser, leichter in Aether, noch leichter in heissem Wasser und Alkohol, und am leichtesten in Chloroform löslich sind. — Salzsäure, Alkalien verändern die Krystalle nicht. Dem Sonnenlicht ausgesetzt färben sie sich roth, durch Umkrystallisiren können sie wieder farblos gewonnen werden.

Derselbe Körper wurde in *Chironia chilensis* von Leboeuf²⁾ und in *Sabattia angularis* (*Chironia angularis*) von Huneker³⁾ gefunden; er soll sehr stark bitter sein, was auch durch Mehu bestätigt ist, welcher nach der Untersuchung von *Chironia chilensis*⁴⁾ dort gefundenes Erythrocentaurin sehr bitter fand.

Ich bekam bei meinen Versuchen mit dem Decocte einen sehr stark bitteren aber nicht krystallinischen Körper. Die Resultate waren folgende:

Der Petroleumrückstand war sehr gering ohne bitteren Geschmack.

Der Benzinrückstand war ziemlich reichlich, grün, bitterlich nicht krystallinisch, fast vollständig in Aether löslich, durch Tannin fällbar. Conc. Schwefelsäure färbte ihn braun, ebenso

1) Jahresbericht über die Fortschritte der Pharmacog. Pharmacie und Toxicol. 1866 pg. 70.

2) Dieselbe Zeitschrift 1868 pg. 71.

3) Dieselbe Zeitschrift 1871 pg. 56.

4) Jahresbericht über d. Fortschritte u. s. w. 1870 pg. 92.

Fröhde's Reagens. In Salzsäure löste sich der Rückstand grünlich die Flüssigkeit wurde nach Erwärmung braun und trübe.

Der Rückstand nach Chloroform war bedeutend, gelb, sehr bitter, nicht krystallinisch, in 96 % Alkohol leicht löslich. Der nach Abdunsten des Alkohols zurückgebliebene Rückstand nicht krystallinisch, in Aether grösstentheils löslich. Der ganze Rückstand sowohl wie sein in Aether löslicher Theil gab mit Tannin einen weissen Niederschlag; er reducirte ammoniakalische Silbersalpeterlösung. Die Salzsäurereaction, welche derjenigen des Cnicins einigermaßen ähnlich, trat wie bei Benzinausschüttelung ein.

Die Reactionen waren viel deutlicher bei Chloroform- als bei Benzinausschüttelung.

Daphne Mezereum.

Ueber diese Substanz haben wir Untersuchungen von Zwenger ¹⁾ und von Hager ²⁾. Zwenger schreibt dem Bitterstoff des Daphne M. dem Daphnin folgende Eigenschaften zu: Es krystallisirt sehr leicht aus warmer wässriger oder weingeistiger Lösung, bei langsamem Erkalten in farblosen durchsichtigen Prismen. Beim raschen Krystallisiren stellen die Krystalle ein Haufwerk von feinen Nadeln dar. Daphnin ist in kaltem Wasser wenig, in warmem leicht, in kaltem Weingeist etwas leichter in kochendem sehr leicht, in Aether garnicht löslich. Es schmeckt in warmer concentrirter Lösung Anfangs bitter, zuletzt adstringirend. Mit Eisenchlorid giebt es eine grüne Färbung. Durch reine und kohlen saure Alkalien wird das Daphnin schon in der Kälte leicht mit goldgelber Farbe gelöst. Beim längeren Stehen aber und noch leichter beim Kochen zersetzen sich die Lösungen und färben sich braunroth. Baryt- und Kalkwasser lösen es

1) Annalen d. Chemie und Pharmacie Bd. 115. pg. 1. J. 1860.

2) Pharmaceutische Centralhalle für Deutschland 1872 p. 253.

gelb und die Lösungen erzeugen beim Kochen gelatinöse Niederschläge. — Hager's Untersuchungen gaben fast dieselbe Resultate in Bezug auf Reactionen wie die Zwenger'sche. Der wichtigste Unterschied liegt in der Art der Krystallisation, in Schwerlöslichkeit in kaltem Weingeist, in welchem sich Daphnin noch weniger als in Wasser lösen soll. Ausserdem spricht Hager von einem äusserst scharfen, blasenziehenden, dunkelgrünen, fettigharzigen, in Weingeist, Aether und Oelen löslichen Stoffe, welcher fast ohne Geruch ist, aber sehr brennend scharfen Geschmack hat und durch welchen die Daphnoiden so giftig wirken sollten.

Bei meinen Untersuchungen hoffte ich einen dieser beiden Bestandtheile, namentlich den scharfen Stoff, zu gewinnen was leider nicht gelang. Die Resultate meiner Versuche waren folgende:

Nach Petroleumausschüttelung blieb ein sehr geringer Rückstand, welcher keinen bitteren Geschmack hatte und, in einem Tropfen Oel gelöst, keine Wirkung auf die Haut ausübte.

Der Benzinrückstand war gering, grün, bitter, in Aether unlöslich. Er krystallisirte in feinen Nadeln. Mit Kalilauge behandelt, wurde er gelb, nach Erwärmung braun, mit Barytwasser nach Erwärmung dunkler und trübe. Mit Eisenchlorid trat keine Reaction ein.

Der Chloroformrückstand war ziemlich bedeutend, gelb, amorph, nicht bitter. In Benzin gelöst und kalt abgedunstet hinterliess er eine theilweise krystallinische Masse. Tannin gab weisse Fällung. Die übrigen Reactionen waren dieselben wie bei dem Benzinrückstande.

Gentiana.

In der frischen Gentiana findet sich ein Glycosid Gentiopikrin, welches sich beim Trocknen der Wurzel zu zersetzen scheint und welches, da mir nur die getrocknete Drogue zugänglich war, für mich kein Interesse darbot. In der letzteren

findet sich das nicht glycosidische Gentianin, welches nach Kromayer¹⁾ krystallinisch in Wasser und verdünntem Weingeist löslich und welches durch Salpetersäure von 1,43 dunkelgrün wird. Daneben kommt noch das krystallinische Gentisin vor, welches durch reine Salpetersäure in seiner Färbung nicht verändert wird.

Bei meinen Untersuchungen des Decoctes gab die Petroleumausschüttelung fast keinen Rückstand.

Nach der Benzinausschüttelung war der Rückstand ziemlich bedeutend, grün, recht bitter, nicht krystallinisch, in Aether löslich. Die Reactionen mit Kalilauge, Barytwasser und Eisenchlorid waren wie bei *Daphne Mezereum*. Concentrirte Schwefelsäure gab eine rein braune Färbung. Durch Tannin wurde der Rückstand nicht gefällt.

Der Chloroformrückstand war ziemlich bedeutend, gelb, bitter, nicht krystallinisch, in Aether theilweise löslich. Tannin gab keinen Niederschlag, Fröhde's Reagens eine Anfangs braune, später schwarze Färbung. Concentrirte Schwefelsäure keine charakteristische Reaction. Concentrirte Salpetersäure von 1,43 sp. Gew. löste rothbraun, eine Reaction, welche offenbar auf einen dritten, bisher unbekanntem Bestandtheil der *Gentiana* deutet.

Ausser den oben genannten bitteren Stoffen waren von Substanzen, welche zur Bierverfälschung gebraucht werden, von Prof. Dragendorff²⁾ nach seiner Methode noch folgende ermittelt. Bitterstoffe: Pikrinsäure, Salicin, Colocynthin, Pikrotoxin, Capsicin; Alkaloide: Strychnin, Atropin, Hyoscyamin, Opiumalkaloide (höchst fraglich, ob sie zu diesem Zwecke angewendet werden). Mit diesem will ich mich nun nicht näher befassen, nur will ich bemerken, dass ich Colocynthin in der

1) L. c. pg. 105. Vergl. auch Gmelin Bd. 4 pg. 1123.

2) Beiträge u. s. w. Rückblick pg. 282.

Beimischung eines Auszugs von 0,5 Grm. Coloquinten zu einer Flasche Bier gefunden habe, das muss aber als die minimalste noch nachweisbare Menge betrachtet werden. Ferner bereitete ich einen wässrigen Auszug von 10 Grm. Kockelskörner in 2 Glas Wasser, mischte diesen zu einer Flasche Bier und es gelang mir, im Rückstande deutliche Pikrotoxinkrystalle nachzuweisen. Die chemische Reaction nach Langley blieb aber aus. Das Nichtgelingen der Reaction schreibe ich der Gegenwart von bräunlichen Massen im Rückstande zu. Meine Meinung wurde auch nachträglich dadurch bestätigt, dass selbst nach Beimischung chemisch reinen Pikrotoxins zum Rückstand der Chloroform-ausschüttelung des Bieres die Reaction ebensowenig erfolgte. Man müsste also, wenn man die betreffenden Krystalle gefunden, eine weitere Reinigung vornehmen.

Mit den von mir für die meisten bitteren Substanzen gewonnenen Resultaten konnte ich mich begnügen, denn obgleich die Reactionen mit den von verschiedenen Autoren beschriebenen zuweilen nicht übereinstimmen, was ich unvermeidlichen Verunreinigungen namentlich dem beigefügten Hopfenbitter zuschreiben muss, sind dennoch die Resultate insofern ausreichend, dass man mit ihrer Hilfe die meisten bitteren Substanzen isoliren und allenfalls von einander unterscheiden kann. Um die Resultate übersichtlicher zu machen, will ich sie hier tabellarisch und der Vollständigkeit meiner Abhandlung wegen auch die in der Arbeit des Prof. Dragendorff gefundenen Resultate, welche in irgend welcher Beziehung zu meinem Gegenstande stehen, angeben.

A. Ausschütteln in saurer Lösung.

1. Rückstand der Petroleumätherausschüttelung.

1. Er ist krystallinisch, gelblich und schwerflüchtig. Die Lösung in Schwefelsäure bleibt gelb, Cyankalium und Kalilauge färben beim Erwärmen blutroth. Er färbt die Baumwolle gelb.

Pikrinsäure.

2. Er ist amorph, weiss, scharfschmeckend u. hautröthend.
Capsicin ¹⁾.

II. Rückstand der Benzinausschüttelung.

1. Er ist krystallinisch.
- a. Er ist nicht bitter, Kalilauge färbt ihn purpurroth.
Aloëtin.
 - b. Er ist bitter, Kalilauge färbt ihn gelb, nach Erwärmung
braun. Daphnin.
2. Er ist amorph.
- a. Schwefelsäure färbt rothbraun, Tannin fällt. Quassin.
 - b. Mit verd. Schwefelsäure erhitzt, Geruch des Menyanthols
mit Trübung der Flüssigkeit und Ausscheidung öli-
ger Tropfen. Menyanthin.
 - c. Schwefelsäure färbt blutroth, später braunroth, Salzsäure
löst grünlich, nach Erwärmung braun, trübe und scheidet
ölige Tropfen aus. Cnicin.
 - d. Schwefelsäure löst braun, später violettblau, ebenso
Fröhde's Reagens. Absynthiin.
 - e) Schwefelsäure löst hochroth, Fröhde's Reagens schön-
kirschroth, Gerbsäure fällt gelbweiss. Colocynthin.
 - f) Schwefelsäure färbt braun, Salzsäure löst grünlich, nach
Erwärmung wird die Flüssigkeit braun, trübe.
Erythrocentaurin?
 - g) Schwefelsäure färbt rein braun. Kalilauge gelb, nach
Erwärmung braun. Tannin fällt nicht. Salpetersäure
von 1,43 färbt roth. Gentianbitter?
(Ausserdem eventuell ein Rest des Capsicins.)

III. Rückstand der Chloroformausschüttelung.

1. Es hinterbleibt nach Verdunsten der Alkoholösung kry-
stallinisch.

1) Fordert auf die Petroleumausschüttelungen aus alkal. Lösung auf Alkaloide zu untersuchen. Vergl. Beitr. z. Gerichtl. Chemie. pg. 22 u. 289.

- a. Er reagirt nicht alkaloidisch. Schwefelsäure löst schön gelb; mit Salpeter gemengt, dann durchfeuchtet mit Schwefelsäure und endlich mit concentrirter Natronlauge versetzt, färbt sich ziegelroth. (Nb. siehe über Pikrotoxin p. 35 .) Pikrotoxin.
- b. Er reagirt alkaloidisch. Opium alkaloid.
2. Er ist amorph.
- a. Er ist nicht bitter, Kalilauge färbt ihn purpurroth. Rest des Aloëtins.
- b. Er ist bitter, Kalilauge färbt gelb durch Auflösung in Benzin löst sich umkrystallisiren. Rest des Daphnins.
- c. Er ist in Aether unlöslich.
- a. Schwefelsäure färbt roth braun, Tannin fällt. Rest des Quassins.
- β. Mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt Geruch des Menyanthols mit Trübung der Flüssigkeit und Ausscheidung der öligen Tropfen. Grösserer Theil des Menyanthins.
- γ. Schwefelsäure färbt blutroth dann braunroth, Salzsäure löst grünlich, nach Erwärmung wird die Flüssigkeit braun trübe und scheidet ölige Tröpfchen aus. Rest des Cnicins.
- d. Er ist in Aether löslich.
- a. Schwefelsäure löst braun, später violett-blau, ebenso Fröhde's Reagens. Rest des Absynthiins.
- β. Schwefelsäure löst hochroth, Fröhde's Reagens schön kirschroth, Gerbsäure fällt gelb, weiss. Rest des Colocynthins.
- γ. Schwefelsäure färbt braun, Salzsäure löst grünlich, nach Erwärmung wird die Flüssigkeit braun trübe und scheidet ölige Tropfen aus. Grösserer Theil des Erythrocentaurins?

B. Ausschütteln in ammoniakalischer Lösung.

I. Rückstand der Benzinausschüttelung.

Er ist krystallinisch.

1. Er wirkt bei Katzen pupillenerweiternd.
 - a. Platinchlorid fällt die wässrige Lösung nicht. Schwefelsäurelösung zeigt beim Erwärmen eigenthümlichen Geruch. Atropin.
 - b. Platinchlorid, in der gerade nöthigen Menge angewendet, fällt. Hyocyamin.
2. Er wirkt nicht pupillenerweiternd.
Die Schwefelsäurelösung wird mit Ceroxyd blau.

Strychnin.

II. Rückstand der Chloroformausschüttelung.

1. Schwefelsäure löst in der Kälte farblos.
 - a. Die Lösung färbt sich auch beim Erwärmen wenig. Sie wird, nachdem sie wieder erkältet, mit Salpetersäure blauviolett. Eisenchlorid bläuet den Stoff, Fröhde's Reagens löst ihn sogleich violett. Morphin.
 - b. Die Lösung wird in der Wärme blauviolett. Papaverin.
2. Schwefelsäure löst graubraun und die Lösung wird beim Kochen blutroth. Narcein.

III. Rückstand der Amylalkoholausschüttelung.

(Diese Ausschüttelung muss nur dann vorgenommen werden, wenn die Anwesenheit des Salicins vermuthet wird.)

Schwefelsäure löst sogleich rein roth. Erwärmen mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat entwickelt Geruch nach salicyliger Säure. Salicin.

Aus dieser Tabelle ersehen wir, dass viele von den untersuchten Stoffen durch verschiedene Extractionsmittel gewonnen werden können, da ihre Reaction ebenso im Verdunstungsrückstande der einen wie in der anderen Ausschüttelung eintritt.

Es ist möglich, dass nach wiederholten Benzinausschüttelungen die ganze Menge des zu untersuchenden Bitterstoffes in Benzin übergeht und in Chloroform keine Reaction giebt, was für sehr kleine Mengen von Wichtigkeit wäre. Da jedoch die von mir geprüften Quantitäten bei ihrer gewöhnlichen Anwendung nicht so gering zu sein brauchen und ausserdem wegen der Löslichkeit in Aether, die bei Benzinausschüttelungen nicht verwerthet werden kann, die Unterscheidung mancher von ihnen, besonders des Cnicins und Erythrocentaurins, im Chloroformrückstande viel leichter geschieht, so möge diese wiederholte Ausschüttelung nur in solchen Fällen gebraucht werden, in welchen aus der ersten Untersuchung sich schon eine Andeutung von Anwesenheit einer gewissen Verfälschung zeigt, die Menge aber des zur Verfälschung benutzten Stoffes zu gering ist, um deutliche Reactionen zu geben.

Zum Schluss erlaube ich mir, einige Bemerkungen über die Methode hinzuzufügen, deren ich mich bei meiner Arbeit bedient habe. Die Nachtheile dieser Methode, welche von ihrem Autor in seiner Abhandlung so ausführlich beschrieben sind, kommen mir nicht so wesentlich vor. Die Trennung der Flüssigkeiten in saurer Lösung kommt sehr leicht zu Stande, besonders wenn man zu der Abscheidung von Gummi, Dextrin u. s. w. eine genügende Menge Alkohols gebraucht hat. Etwas schwieriger ist die Trennung in der ammoniakalischen Lösung namentlich bei Ausschüttelung mit Petroleumäther und Benzin, die ohne nachweisbare Ursache zu einer gallertartigen Masse erstarren. Diese Schwierigkeiten vermehren sich noch, wenn es sich darum handelt, das zum Auswaschen der oben genannten Flüssigkeiten benutzte Wasser von diesen zu scheiden. Das Hinzufügen jedoch von einigen Tropfen absoluten Alkohols entfernt sehr leicht das Uebel. Zuweilen kommt es vor, dass Petroleumäther oder Benzin auf dem Filter erstarren, in diesem Falle genügt ein Umrühren mit einem Glasstäbchen, um aus der Gallerte die Flüssigkeit auszudrücken.

Diesen kleinen Unbequemlichkeiten gegenüber bietet diese Methode sehr grosse Vortheile, welche sie sehr nachdrücklich empfehlen, namentlich: Einfachheit und deshalb Leichtigkeit im Ausführen, geringe Kosten und Anwendbarkeit für fast alle hier zu berücksichtigende Stoffe. Wenn noch ein Wunsch bleibt, um sie für die Untersuchung des Bieres verwerthen zu können, so ist es der nach besseren Identitätsreactionen für die betreffenden Bitterstoffe.

ANHANG.

Um mir weitere Praxis in der Untersuchung zu erwerben, habe ich die hiesigen und in der Umgebung Dorpats gebrauten bairischen Biere einer Prüfung unterworfen und dabei Folgendes gefunden :

Bei zwei Bieren waren die Petroleumausschüttelungen aus saurer Lösung sehr stark bitter, bitterer als alle anderen. Ich erkannte sie als nicht krystallinisch, die Baumwolle nicht gelb färbend (keine Pikrinsäure), nicht hautröthend (kein Capsicum). Das eine dieser Biere gab deutliche Reaction auf Gerbstoff, das andere wurde leider auf diesen nicht untersucht. Die Resultate wurden bei wiederholter Bearbeitung dieser Biere gewonnen.

Bei drei Bieren zeigten die Chloroformausschüttelungen in saurer Lösung nach der Lösung in Alkohol und Abdunsten desselben (Schmidt's Methode um die Pikrotoxinkrystalle zu gewinnen) deutliche dendritisch krystallinische Massen, die Langley'sche Pikrotoxinreaction aber war, wenn sie überhaupt Statt fand, sehr vorübergehend, was nichts zu sagen hat,

weil sie in diesen Umständen gewöhnlich fehlt (siehe über Pikrotoxin p. 35.)

Dieselben Ausschüttelungen gaben bei 8 Bieren in ihrem in Aether löslichem Theile nach Prüfung mit Tannin eine starke weisse Trübung, welche man auch bei Gegenwart von Eryth. Cent. erhält. Der in Aether lösliche Theil des Chloroformrückstandes aller anderen von mir untersuchten bitteren Substanzen wird entweder durch Tannin nicht gefällt, oder giebt schon in der Benzinansschüttelung eine deutliche Reaction, was bei kleinen Mengen von Erythraea nicht, wohl aber bei Quassia der Fall ist.

Diese Resultate genügen nicht, um eine positive Meinung über diese Biere aussprechen zu können. Leider gebrach es mir an Zeit, neue Untersuchungen mit reichlicherem Materiale anzustellen, auch hatte ich mir in der vorliegenden Arbeit eigentlich nicht die Aufgabe einer speciellen Prüfung der Dörptschen Biere gestellt.

THESEN.

1. Beim Beginne des Typhus ist die Anwendung von Tartarus stibiatus eher schädlich als nützlich.
2. Die Erregung des Herzmuskels zu ergiebiger Action bei Cholerakranken kann keine therapeutischen Resultate liefern.
3. Langenbeck's osteoplastische Oberkieferresection ist eine unzweckmässige Operation.
4. Die Wendung auf die Füsse ist der Wendung auf den Kopf entschieden vorzuziehen.
5. Puerperalfieber ist keine rein contagiöse Krankheit.
6. Es giebt keine innerlich zu reichenden Mittel, welche als Wehenerregend gelten können.

