

51987.

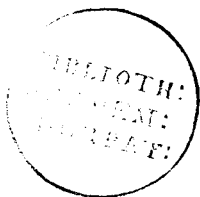
Ueber die Ermittlung
einiger
Bitterstoffe im Biere.



Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doctors der Medicin
verfasst und mit Bewilligung
Einer Hochverordneten Medicinischen Facultät der Kaiserl.
Universität zu DORPAT
zur öffentlichen Vertheidigung bestimmt

von

Hippolit Jundzitt.



Ordentliche Opponenten:

Dr. L. Senff. — Prof. Dr. A. Vogel. — Prof. Dr. G. Dragendorff.

Dorpat 1873.

Gedruckt bei H. Laakmann.

76212

Gedruckt mit Genehmigung der medicinischen Facultät.

Dorpat, den 28. Nov. 1873.

Decan Boettcher.

(Nr. 308.)

Seiner Erlaucht

dem Grafen

Joseph Tyszkiewicz

in Dankbarkeit gewidmet

vom

Verfasser.

D 54263

Einleitung.

Die Frage, die ich zum Gegenstande meiner Untersuchungen gewählt habe, wurde schon vielfach und von verschiedenen Seiten behandelt, bisher aber immer nur theilweise gelöst. Das Streben, eine zweckmässige Methode der Untersuchung auf fremde Bitterstoffe im Biere zu finden, veranlasste noch vor Kurzem Herrn Wladislaw Kubicki zu einer grösseren Versuchsreihe, deren Resultate er in einer Inaugural-Dissertation¹⁾ niedergelegt hat. Er war schon im Stande die Möglichkeit einer Nachweisung selbst kleiner Mengen mancher Bitterstoffe darzuthun. Leider gelang es ihm, hauptsächlich wohl wegen Zeitmangels, aber nicht, alle ihm entgegretenden Schwierigkeiten zu überwinden und für manche in Praxi beachtenswerthe Hopfen-surrogate die Ausbildung der von ihm gewählten Untersuchungsmethode bis zu der Schärfe durchzuführen, bis zu welcher sie gebracht^{*} werden kann. Ich habe mir vorgenommen in der von Kubicki beschrifteten Bahn weiter zu arbeiten und seine Untersuchungen wo möglich zu vervollständigen.

1) Beiträge zur Ermittlung fremder Bitterstoffe im Biere. Dorpat 1873.

Die Methode, derer sich Kubicki bei seinen Untersuchungen bedient hat, war die vom Prof. Dragendorff zur Nachweisung der Alkaloide sowie anderer giftiger Substanzen angegebene, bei welcher es darauf ankommt, durch Ausschütteln des Bieres mit verschiedenen Lösungsmitteln: Petroleumäther, Benzin, Chloroform, die in letzteren löslichen Bitterstoffe aufzunehmen und sie in einem für Anstellung der betreffenden Identitätsreactionen passenden Zustand abzuscheiden. Auch ich habe mit derselben Methode weiter gearbeitet und dabei namentlich folgende Fragen besonders in's Auge gefasst: 1. Zunächst kam es darauf an, die von Kubicki angestellten Versuche mit bitteren Körpern in sofern zu ergänzen, als er nur bei einigen derselben die Minimalquantität ermittelt hatte, welche durch das erwähnte Verfahren aufgefunden werden konnte; 2. habe ich auch diejenigen Hopfensurrogate, welche Kubicki nur in wässerigen Decocten untersuchte, in Biermischungen bearbeitet; 3. habe ich, was mir namentlich zur Aufstellung eines systematischen Ganges der Bieruntersuchung nothwendig schien, wenn eine bittere Substanz durch irgend eines der zum Ausschütteln benutzten Lösungsmitteln aufgenommen wurde, geprüft, ob dieselbe vollständig mittelst der gegebenen Flüssigkeit zu extrahiren sei, oder ob der Zweck noch Anwendung eines zweiten oder dritten Fluidums nöthig mache. Endlich 4. habe ich mich bemüht, die störenden Einflüsse auszuschliessen, welche der Nachweisung fremder Bitterstoffe bei der gleichzeitigen Anwesenheit des Hopfenbitters entgegenstanden. Wie bedeutend diese Störungen in einzelnen Fällen werden können, geht aus Kubicki's Mittheilungen zur Genüge hervor.

Nachdem Prof. Dragendorff bestätigt ¹⁾ hatte, dass das Bitter des Hopfens fast vollständig durch basisch-essig-saures Blei gefällt werden kann, musste versucht werden, welche der von Kubicki bearbeiteten Bitterstoffe hierin dem Hopfenbitter gleichkommen und welche nicht? — Es musste, mit anderen Worten, versucht werden, welche Hopfensurrogate nach einer vorbereitenden Behandlung des Bieres mit basischem Bleiacetat noch durch das Ausschüttelverfahren gewonnen werden könnten.

Ich hoffe zeigen zu können, dass für die Mehrzahl der in Frage kommenden Bitterstoffe die Chancen eines Nachweises bei Anwendung der erwähnten Modification bedeutend günstiger werden und meine Resultate werden in Folge dessen mit den von Kubicki angegebenen nicht überall vollkommen stimmen, woraus ihm selbstverständlich kein Vorwurf gemacht werden kann.

Der Betrachtung dieses Gegenstandes in der angegebenen Richtung widme ich die nachstehenden Blätter, wobei ich mir erlaube, dem Herrn Prof. Dragendorff meinen herzlich-innigsten Dank für die Theilnahme und Unterstützung mit Rath und That hiemit auszusprechen.

Zuletzt sei es mir erlaubt allen meinen Hochgeehrten Lehrern auf der Dorpater Hochschule meinen aufrichtigsten Dank abzustatten.

1) Mag. W. Schmidt versuchte schon so das Hopfenbitter zu beseitigen. Ueber Ermittlung des Pikrotoxin. Pharmac. Zeitschrift f. Russland pag. 304. 186²/₃, vergl. ferner Enders im Arch. f. Pharm. Ig. 1868. B. 135. pag. 209. u. A.

Um die verschiedenen Bitterstoffe im Biere nachzuweisen, scheint es mir vor allem nothwendig, die, dieselben enthaltenen Substanzen zuerst in reinem, dann in mit Hopfen gemischtem Zustande, und schliesslich in Biermischungen zu prüfen. Die Prüfung der Bitterstoffe selbst in vollkommen reinem Zustande ist weniger meine Aufgabe, da die Natur derselben ihre Eigenschaften und ihr Verhalten gegen verschiedene Reagentien, schon von einer Reihe Autoren beschrieben worden ist. Nur der Controlle wegen wurden, wo ich unsicher war, auch reine Bitterstoffe genommen. Es scheint mir wichtiger, zu wissen, wie sich diese Substanzen in unreinem Zustande, so, wie sie bei schneller Procedur aus wässrigen Auskochungen, oder aus dem Biere gewonnen werden, verhalten und den Weg zu ihrem Nachweise möglichst einfach zu machen.

Gestützt auf die Beobachtung des Prof. Dragendorff, dass das Hopfenbitter durch basisches Bleiacetat sich fast vollkommen isoliren lässt, habe ich eine ganze Reihe von Versuchen mit bitterschmeckenden Substanzen ausführen müssen, um mich zu überzeugen, ob nicht vielleicht die eine oder die andere derselben sich dem Hopfen ähnlich verhalte.

Dann scheint es mir unumgänglich nothwendig zu wissen, wie sich die verschiedenen Substanzen im Gemische mit Hopfen verhalten. Ob sich von allen das Hopfenbitter

durch Fällung mit Bleiacetat trennen lässt oder nicht? Ausserdem ist mir die Frage interessant, was für Quantitäten von verschiedenen Substanzen bei dieser Modification noch als nachweisbar zu betrachten sind. In Bezug auf die Beantwortung dieser Fragen war mir die Ausführung der Versuche mit reinen bitteren Substanzen und dann der Gemische derselben mit Hopfen die erste Aufgabe; erst nach ihrer Lösung durfte es mir gestattet sein, zur Prüfung von Biermischungen weiter zu schreiten.

Von den bitteren Substanzen wurden hauptsächlich solche gewählt, welche am häufigsten von Bierbauern als Surrogate des Hopfens zur Verfälschung des Bieres angewendet werden, welche aber entweder dem Organismus schädlich sind oder wenigstens die guten Eigenschaften des Getränkes herabsetzen. In meine Untersuchungsreihe habe ich folgende Substanzen aufgenommen: 1. *Artemisia absinthium*; 2. *Cnicus benedictus*; 3. *Centaurea minor*; 4. *Menyanthes trifoliata*; 5. verschiedene Aloesorten; 6. *Gentiana*; 7. *Daphne mezereum*; 8. *Capsicum annum*; 9. Coloquinten; 10. *Cocculi indici*; 11. *Colchicum autumnale*; 12. *Ledum palustre*; 13. Quassia; 14. Pikrinsäure. Einige wenige Substanzen, deren Verhalten gegen bas. Bleiacetat schon bekannt war, habe ich nicht weiter in wässrigen Auszügen, sondern nur in Hopfen- und Biermischungen untersucht. Dies wird später bei Beschreibung der einzelnen Stoffe angegeben.

Die Methode der Bereitung der wässrigen Lösungen war bei allen eine und dieselbe. Es wurde eine bestimmte, (weiter speciell angegebene) Quantität von einer bitteren Drogue genommen, mit destillirtem Wasser ausgekocht, so

dass ungefähr zwei Liter Colatur nachblieben. Dieselbe wurde abgekühlt und von den Resten' der angewandten Substanz durch ein Leinwandstück colirt. Die weitere Behandlung bestand darin, dass ich die wässrige Lösung mit basischessigsäurem Blei versetzte, so lange ein Niederschlag entstand. Dieser Niederschlag wurde abfiltrirt und, um das überschüssig zugesetzte Blei zu beseitigen, das Filtrat mit Schwefelsäure versetzt; der neue Niederschlag von schwefelsaurem Blei wurde abfiltrirt, das Filtrat mit Ammoniak bis zur schwachalkalischen Reaction versetzt und ungefähr bis auf ein Drittel der ursprünglichen Menge im Wasserbade verdunstet. Zuletzt nach dem Eindampfen wurde die gesammte Menge in zwei gleiche Theile getheilt und jede von diesen zuerst mit Petroleumäther dann mit Benzin und schliesslich mit Chloroform im Laufe von ungefähr 30 Minuten stark ausgeschüttelt. Hiebei muss ich bemerken, dass das Benzin nur chemisch rein benutzt werden darf, sonst erscheint der Geruch der verunreinigenden Stoffe später sehr störend. — Nachdem dann die beiden Flüssigkeiten mit Hülfe einer Glashahnbürette getrennt waren, wurde das zum Ausschütteln benutzte Lösungsmittel auf seinen Gehalt an aufgenommenen Bitterstoffen untersucht und das Ausschütteln des wässrigen Decoctes so lange wiederholt, als das angewandte Lösungsmittel beim Verdunsten irgend einen charakteristischen Rückstand hinterliess. Dann erst wurde die wässrige Auskochung mit einem neuen Lösungsmittel behandelt und die Procedur mit diesem in vollkommen ähnlicher Weise wiederholt. Das Chloroform, das zu Ausschüttelungen benutzt wurde, habe ich jedesmal nach der Trennung von der wässrigen Flüssig-

keit und vor dem Verdunsten mit destillirtem Wasser gewaschen, um die anhaftenden Reste von wässriger Lösung zu beseitigen und die im Chloroform aufgelöste Substanz, als Rückstand möglichst rein zu erhalten.

Auch bei der Untersuchung der Bitterstoffe im Biere suchte ich ganz in derselben Weise zu verfahren. Zuerst um die Procedur leichter zu machen, versuchte ich das Dextrin und Gummi aus diesem Getränke durch Alcohol zu entfernen und zwar in der Weise, dass ich das Bier aufkochte, um die Kohlensäure zu beseitigen, weiter wie die wässrige Decoete mit basischem Bleiacetat behandelte, schliesslich im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz eindampfte und jetzt mit 3—4fachem Vol. Alcohol mengte. In dieser Mischung liess ich es ungefähr 24 Stunden stehen, dann wurde filtrirt und vom Filtrate wurde der Alcohol zum grössten Theil abdestillirt. Durch diese Abweichung beabsichtigte ich den späteren Act der Trennung der Ausschüttelflüssigkeiten kürzer und überhaupt leichter zu machen. Der Zweck ward aber vollkommen verfehlt, da man einmal an Zeit verlor, auch die Einbusse an Alcohol nicht unbedeutend war, und da schliesslich sich erwies, dass die Rückstände nicht so reine Reactionen gaben, wie es bei der einfachen Procedur geschehen war. In Folge dessen habe ich bei weiteren Versuchen auch für's Bier den erstbeschriebenen Untersuchungsgang beibehalten.

Zu den Biermischungen wurden gewöhnlich 2 Flaschen (= 1160 C. C.) genommen, denen ich dann eine wässrige Auskochung der zu prüfenden bitteren Substanz hinzufügte. Die so bereitete Biermischung wurde nach dem Erwärmen und Wiedererkalten mit Bleiacetat versetzt, so lange ein

Niederschlag entstand, und die weitere Vorbereitung in vollkommen analoger Weise ausgeführt wie es für wässrige Decocte angegeben ist. Auch hier habe ich der Reihe nach mit den drei angenommenen Lösungsmitteln ausgeschüttelt und die Rückstände aus denselben untersucht. Selbstverständlich ist es, dass es nicht gestattet war, jedes beliebige Bier zu solchen Experimenten zu verwenden, da dasselbe mit irgend einer bitteren Substanz verfälscht sein konnte und ich auf diese Weise zu keinen sicheren Resultaten hätte gelangen können. Um diesen Fehler möglichst zu vermeiden habe ich zuerst einige Sorten hiesiger Biere für sich untersucht. Erst nachdem ich überzeugt war, dass sich in dem Biere einer hiesigen Brauerei nichts Verdächtiges finde, liess ich einen grösseren Vorrath von demselben besorgen und habe dieses als normales Bier ausschliesslich zu meinen Versuchen angewendet.

Bevor ich die eigentliche Reihe der Betrachtung der fremden Bitterstoffe im Biere beginne, sei es mir gestattet einige mir auf's freundlichste vom Prof. Dragendorff ertheilte Beobachtungen über das Verhalten des Hopfenbitters, so wie des gegohrenen Malzextractes hier voranzuschicken, namentlich weil sie einige Angaben Kubicki's über diesen Gegenstand vervollständigen.

Ausschüttelungen des Hopfendecoctes, welches nicht mit Bleiessig vorbereitet war. *Petroleumrückstand* klebrig in Aether löslich, desgleichen in absolutem Alcohol. Rückstand letzterer Solutionen nach freiwilligem Verdunsten amorph. Aether und Alcohollösung bitter. Warmes Wasser nimmt geringe Mengen des Rückstandes auf, die durch basisches Bleiacetat gefällt werden, aber nicht mit Gerb-

säure Niederschläge liefern. Der Petroleumrückstand färbt sich mit Fröhde's Reagens roth, dann braun und endlich grün; Schwefelsäure färbt roth, dann schnell braun.

Benzinrückstand. In Aether völlig löslich, desgleichen in Alcohol; beide Lösungsmittel hinterlassen wieder amorph. Wasser nimmt wenig auf; das durch basisches Bleiacetat weiss, durch Tannin nur mitunter spurweise gefällt wird. Der Rückstand verhält sich gegen Fröhde's Reagens, wie der aus Petroleum.

Chloroformrückstand. (Nach dreimaligem Ausschütteln.) Verhalten gegen Aether und Weingeist wie beim Benzinrückstande; desgleichen Verhalten gegen Fröhde's Reagens, bei welchem nur das Roth nicht so rein beobachtet wurde und gegen basisches Bleiacetat. Gerbsäure trübt den Wasserauszug dieses Rückstandes schwach. Es war gleichgültig, ob den Hopfendecocte vor dem Ausschütteln Schwefelsäure zugesetzt war oder nicht.

Bei einem ohne Schwefelsäure verarbeiteten Decocte, wurden noch folgende Beobachtungen gemacht:

Petroleumrückstand. Schwefelsäure und Zucker färben braun und nur sehr allmählig tritt am Rande rothe Färbung ein. Schwefelsäure und Galle färben nur braun. Rauchende Salzsäure löst schwer und färbt selbst beim Erhitzen wenig. Salpetersäure von 1.25 spec. Gew. löst in der Kälte wenig und färbt sich schwach braun. Ammoniakalische Silberlösung wird nicht reducirt. Dreimaliges Ausschütteln erschöpft ziemlich vollständig.

Benzinrückstand. Schwefelsäure und Zucker färben sich damit braun, dann rothbraun; Schwefelsäure und Galle ebenso. Rauchende Salzsäure löst und färbt in der Kälte

nicht, in der Wärme löst sie wenig und färbt braun. Salpetersäure löst wenig und färbt sich langsam gelb. — Sechsmalige Ausschüttelung erschöpft ziemlich vollständig.

Chloroformrückstand. Aether löst nur zum Theil; der geringe in Aether unlösliche Rückstand wird ebenso wie der in Aether lösliche Theil durch basisches Bleiacetat gefällt und durch Tannin schwach getrübt. Fröhde's Reagens färbt nur braun und grün. Schwefelsäure und Zucker färben allmählig roth. Ammoniakalische Silbernitratlösung wird nicht reducirt, Meyer's Reagens nicht gefällt; Jodwasser und Phosphormolybdänsäure fallen spurweise. Salzsäure färbt und löst in der Kälte nicht, in der Wärme bräunlich ohne Trübung; Salpetersäure löst gelb. Fünfmaliges Ausschütteln genügt zur fast völligen Extraction.

Benzinrückstand nach alkalischer Ausschüttelung. Rückstand gering, amorph, bitterlich, wird durch Schwefelsäure rothbraun, dann roth, durch Fröhde's Reagens schönroth, dann braun und grün; durch Schwefelsäure und Zucker zugleich schön purpurfarben und später blauviolett.

Ausschüttelungen des Hopfendecoctes nach Bleifällung.

Petroleumrückstand kaum bemerkbar, nur wenig bitter.

Benzinrückstand gelbbraun, in Aether und Alcohol völlig löslich, wenig bitter. Fröhde's Reagens färbt nur braun, ebenso Schwefelsäure. Basisch-essigsaures Blei fällt nicht, Tannin trübt schwach. Ammoniakalische Silberlösung wird nicht reducirt. Mit verdünnter Schwefelsäure aufgelöst und erhitzt entwickelt es im ersten Augenblicke einen Hopfengeruch.

Chloroformrückstand etwas reichlicher, sonst ebenso beschaffen. Concentrirte Schwefelsäure färbt denselben tiefbraun und verdünnte entwickelt beim Erwärmen aromatischen Geruch. Gerbsäure fällt nicht, basisches Bleiacetat verursacht starke Fällung. Ammoniakalische Silberlösung wird nur gelb gefärbt, aber nicht reducirt. Fröhde's Reagens färbt braunschwarz. Schwefelsäure und Zucker bewirken am Rande des Uhrgläschens kaum erkennbar rothe Färbung.

Malzauszug, gegohren, ohne Hopfen.

Vor dem Ausschütteln nicht mit Schwefelsäure versetzt und nicht mit Bleiessig gefällt.

Petroleumrückstand (dreimal ausgeschüttelt) ziemlich reichlich, terpentinartig, in absolutem Alcohol nur theilweise löslich. Sowohl Schwefelsäure und Zucker, als Schwefelsäure und Galle färben schön purpurroth, dann grün.

Benzinrückstand (fünfmal extrahirt, aber auch dann nicht völlig erschöpft) braun, harzig, amorph, in Aether leicht löslich, in absolutem Alcohol fast völlig aber langsam löslich; bitter. Der Rückstand der Alcohollösung amorph, der der Aetherlösung vielleicht mit Anfängen von Krystallisation. Wasser löst zum Theil und die wässrige Lösung wird durch basisches Bleiacetat getrübt. Jodwasser und Phosphormolybdänsäure fallen nicht, Schwefelsäure färbt braun, Schwefelsäure und Zucker allmählig roth, Schwefelsäure und Galle spurweise roth. Salzsäure löst selbst in der Wärme wenig, färbt aber beim Erhitzen schwärzlichbraun; Salpetersäure färbt und löst wenig.

Chloroformrückstand (viermal ausgeschüttelt) bedeutend harzig, amorph, nur zum Theil in Aether löslich. Das

Lösliche wird durch Tannin schwach getrübt, das Unlösliche wird vom Wasser aufgenommen und durch Tannin gefällt. Absoluter Alcohol löst vollkommen und hinterlässt, wie der Aether, amorph. Fröhde's Reagens löst braun und grün, Schwefelsäure gelbbraun, dann braun, Schwefelsäure mit Zucker kaum roth, Schwefelsäure und Galle allmählig roth. Jodwasser und Phosphormolybdänsäure fallen etwas. Wasser löst wenig und basisches Bleiacetat fällt nur spurweise. Salzsäure löst zum Theil und färbt beim Erhitzen schwarzbraun.

Benzinrückstand nach alkalischer Ausschüttelung braun, zum Theil krystallinisch, namentlich wenn etwas Wasser vorhanden. In Aether leicht löslich und dann zum Theil krystallinisch hinterbleibend. Das Krystallinische in absolutem Weingeist schwer löslich. Jod, Phosphormolybdänsäure, Meyer's Reagens fallen etwas. Schwefelsäure und Zucker färben schön purpurn, Schwefelsäure und Galle nicht. Salzsäure trübt in der Kälte und Hitze wenig.

Bei *Verarbeitung des reinen Bieres* geht nach der Bleifällung nichts in Petroleumäther über.

Die *Benzinausschüttelung* hinterlässt geringen, nicht bitter schmeckenden Rückstand, der sich im Wasser grösstentheils löst und in dieser Lösung weder durch basisches Bleiacetat, noch durch Gerbsäure, noch durch Goldchlorid gefällt wird; er reducirt auch nicht das letztere. Schwefelsäure färbt den Rückstand braun, Fröhde's Reagens ebenso; Schwefelsäure und Zucker färbte kaum spurweise roth.

Dreimaliges Ausschütteln genügte zur vollständigen Extraction. Der geringe *Chloroformrückstand* verhielt sich ebenso als der der Benzinausschüttelung.

Artemisia absinthium.

Die genauere Beschreibung des Bitterstoffes dieser Pflanze, sowie die Reactionen desselben werde ich nicht näher anzugeben brauchen, da ich dieselben als bekannt voraussetzen darf und ich mir ausserdem nicht zur Aufgabe gestellt habe, die Eigenschaften desselben besonders zu studiren. Ich benutze daher zum Theil die von Anderen angegebenen Kennzeichen ¹⁾ zu seinem Nachweise und suche ausserdem zu ermitteln, wie sich das Absynthiin unter verschiedenen Bedingungen gegen die angenommenen Identitätsreactionen verhalte.

Zu meinen Versuchen habe ich, um auch Material für Controllversuche übrig zu behalten, 50 Grm. trockenen Absynthkrautes genommen, auf die schon oben angegebene Weise vorbereitet, die schliessliche Colatur im Wasserbade bis auf 220 C. C. verdunstet und ausgeschüttelt. Der *Petroleumrückstand* war gering, aber erkennbar, hatte den Geruch des Absynth und wurde mit Schwefelsäure zuerst braun, dann allmählig violett und schliesslich nach längerem Stehen rothviolett. Diese Reaction weist vielleicht auf Spuren des Absynthiins hin. Der Rückstand war amorph, nicht bitter und bestand aus zahlreichen öligen Tropfen.

Der *Benzinrückstand* (sechsmal ausgeschüttelt und fast vollkommen erschöpft) war sehr reichlich, amorph von dunkel-

1) Kromayer: Die Bitterstoffe und kratzend schmeckende Substanzen des Pflanzenreiches. 1861, pag. 84.

grüner Farbe und sehr bitter. Derselbe war in Aether und Alcohol vollständig löslich und nach Verdunsten dieser Lösungsmittel amorph. Warmes Wasser löste ebenfalls, und in wässriger Lösung verursachte Tannin einen starken Niederschlag, während basisches Bleiacetat nicht fällte. Ammoniakalische Silberlösung wird nicht reducirt; Goldchlorid trübt die Lösung und wird reducirt. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure trübt sich der Rückstand etwas und entwickelt schwachen aromatischen Geruch. Mit concentrirter Schwefelsäure desgleichen Fröhde's Reagens wird er braun und dann allmählich violett; wenn man aber zur schwefelsauren Lösung einen Tropfen Wasser zusetzt, wird die Mischung sofort schön violett und in dieser Weise dürfte die Reaction am besten ausgeführt werden. Durch Schwefelsäure und Zucker wird der Rückstand braun. Mit concentrirter Salzsäure von 1,135 spec. Gew. färbt er sich zuerst grün, dann schön blau. Mit rauchender Salpetersäure wird der Rückstand braun und mit rauchender Salzsäure wird er unreinblaugrün.

Der *Chloroformrückstand* war dunkelgrün, amorph, weniger bitter als der Rückstand aus Benzin und minder bedeutend. Er löste sich in Alcohol vollständig, in Aether bis auf geringe Spuren. Aus diesen Lösungsmitteln hinterblieb er nach Verdunsten derselben bei gewöhnlicher Temperatur amorph. Im heissen Wasser war er löslich und in dieser Lösung bewirkte Gerbsäure einen Niederschlag, aber geringer als beim Benzinrückstande. Basisch-essigsäures Blei gab nur eine unbedeutende Trübung. Ammoniakalische Silberlösung wird gelb gefärbt, aber nicht reducirt; gegen Goldchlorid verhält er sich wie der

der Benzinrückstand. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt sich ein aromatischer Geruch. Das Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure, sowie gegen Fröhde's Reagens war dasselbe, wie beim Benzinrückstande, nur war die violette Färbung lange nicht so schön, wie bei jenem Rückstande, da der eigentliche Bitterstoff zum grössten Theil durch Benzin extrahirt wurde.

Um den Bitterstoff von Absynth im Gemische mit Hopfen zu prüfen, wurden 25 Grm. von jedem dieser Substanzen genommen, auf die gewöhnliche Weise vorbereitet und im Wasserbade bis auf 190 C. C. verdunstet. Die Ausschüttelung mit Petroleum war nicht vorgenommen, weil sie schon bei dem ersten Versuche mit reinem Decocte nur Spuren von Absynthiin ergab. Der Rückstand aus Benzin verhielt sich dem aus Decocten des reinen Krautes vollkommen analog, und die Ausschüttelung mit Chloroform war für mich jetzt wenig interessant und wurde nicht ausgeführt.

Im Biere liess sich Absynth sogar noch dann erkennen, wenn nur 0,1 Grm. auf die Flasche (= 580 C. C.) angewendet worden; — eine Quantität, die keinen bitteren Geschmack mehr verursacht.

Ledum palustre.

Bei Versuchen mit dem Bitterstoffe dieser Pflanze, habe ich mich hauptsächlich an das aetherische Oel und an das sogenannte Ericolin gehalten. Dieses letztere soll nach Rochleder's und Schwarz's Angabe,¹⁾ mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, einen deutlichen und charak-

1) Handbuch der Chemie, 2. Abtheilung. Bd. IV. pag. 97.

teristischen Geruch des Ericinol entwickeln. Die Gerbsäure dieser Pflanze, die sogenannte Leditannsäure, wurde bei meinen Versuchen grösstentheils durch das basische Bleiacetat gefällt und auf diese Weise beseitigt.

Zu meinen Untersuchungen habe ich zuerst 50 Grm. frisches Kraut genommen, wie gewöhnlich vorbereitet, im Wasserbade bis auf 220 C. C. verdunstet und dann der Reihe nach mit den früher angegebenen Lösungsmitteln ausgeschüttelt.

Der *Petroleumäther* hatte nach zweimaliger Ausschüttelung fast vollkommen extrahirt. Sein Rückstand war sehr unbedeutend in Form von öligen Tropfen. Derselbe hatte den Geruch des Krautes selbst, löste sich in Schwefelsäure mit brauner Farbe und wurde in dieser Lösung auf Zusatz von Salpetersäure nicht roth. Mit rauchender Salpetersäure trat augenblicklich violette Färbung ein, die sehr schnell in braune überging. Der Rückstand selbst hatte sehr schwachen bitterlichen Geschmack.

Benzin erschöpfte nach sechsmaligem Ausschütteln fast vollständig. Der Rückstand war recht bedeutend, harzig und blassgelb gefärbt. Derselbe hatte einen ziemlich intensiv bitteren Geschmack und entwickelte mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt einen aromatischen ziemlich unangenehmen Ericinolgeruch.

In absolutem Alcohol sowie Aether war der Rückstand völlig löslich und hinterblieb aus diesen Lösungsmitteln amorph. Desgleichen löste er sich im warmen Wasser und wurde in dieser Lösung durch basisches Bleiacetat nicht gefällt, auch Tannin verursachte nur schwache Trübung. Ammoniakalische Silberlösung wurde nicht

reducirt; Goldchlorid gab keine Trübung, aber wurde beim Erwärmen reducirt. Reines Ericolin wurde auch durch Goldchlorid in der Kälte nicht getrübt, in der Wärme aber wurde dies letztere reducirt und entwickelte dabei Ericinogeruch. Concentrirte Schwefelsäure färbt den Rückstand gelbbraun; Fröhde's Reagens schwarzbraun. Rauchende Salpetersäure löste gelb, rauchende Salzsäure färbte etwas bräunlich. Mit Schwefelsäure und Zucker wird der Rückstand schön roth gefärbt.

Der *Chloroformrückstand* war noch bedeutender, als der eben beschriebene, fast farblos und schmeckte sehr bitter. Er wurde, mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und erhitzt, trübe und entwickelte einen noch viel intensiveren Ericinogeruch als der Rückstand der Benzinausschüttelung. In Alcohol und Aether war der Rückstand vollständig löslich und schied sich aus dieser Lösung wieder amorph aus; desgleichen löste er sich im warmen Wasser, in welcher Lösung durch basisch-essigsäures Blei sowie durch Tannin weisse Fällungen bewirkt wurden. Gegen concentrirte Schwefelsäure sowie Fröhde's Reagens verhielt er sich wie der Benzinrückstand; desgleichen gegen Salpetersäure und Salzsäure. Mit Schwefelsäure und Zucker behandelt, färbte er sich prachtvoll carmoisinroth. Es wurde auch ein Gegenversuch mit reinem Ericolin angestellt und dabei constatirt, dass dieses gegen Schwefelsäure und Zucker sich ganz analog den erhaltenen Rückständen verhielt. Gegen ammoniakalisches Silber sowie Goldchlorid verhielt der Chloroformrückstand sich wie der des Benzins. In Betracht dessen, dass das letztangewandte Benzin nur eine geringe Quantität Bitterstoff aufzunehmen vermochte und dass

bedeutend grösserer Theil desselben durch Chloroform erhalten wird, scheint es mir berechtigt anzunehmen, dass zwei in den meisten Reactionen übereinstimmende Stoffe vorhanden sind, von welchen jeder durch ein besonderes Lösungsmittel aufgenommen wird.

Die aus 25 Grm. Hopfen und 25 Grm. trockenem Ledumkraut zusammengesetzte Mischung, auf gewöhnliche Weise vorbereitet und schliesslich im Wasserbade bis auf 150 C. C. verdunstet, ergab vollkommen dieselben Resultate wie die reine wässrige Lösung bereitet aus 50 Grm. frischem Kraut. — Da der erste Versuch mit ungetrocknetem Kraute angestellt war, so wurde noch die Untersuchung mit derselben Quantität trocknen Krautes wiederholt. Die Resultate dieser Versuche stimmen vollkommen mit denen des ersten überein, nur dass der Geruch des Ericinol hier intensiver war.

Im Biere habe ich die Untersuchung mit 3 Grm. Ledumkraut auf die Flasche (= 580 C. C.) angefangen. Diese Quantität verursachte in dem Getränke keinen besonders bitteren Geschmack und liess sich noch im Benzin und Chloroformrückstände sicher erkennen. Ich setzte meine Versuche fort und konnte mich überzeugen, dass noch ein Grm. Ledumkraut einer Flasche Bier beigemischt sicher sich darthun lässt. Man muss nur immer die Gegenversuche mit den Rückständen aus reinem Kraut anstellen und besonders auf den charakteristischen Ericinolgeruch Acht geben. Kubicki giebt in seiner Arbeit an, dass er weder den Geruch des Ericinol noch den Nachweis des Ledum im Biere liefern konnte; letzteres ist verständlich, da die von ihm untersuchten Rückstände ein Gemenge aus

Hopfen und Ledum waren und der Geruch des ersten den Ericinolgeruch maskiren konnte. Ausserdem arbeitete er mit einem mehrere Jahre altem Kraut.

Centaurea minor.

Die krystallinische Substanz dieser Pflanze, die von Mehu unter dem Namen des Erythro-Centaurin's beschrieben wurde, ¹⁾ kann zwar nicht als Bitterstoff derselben betrachtet werden, da sie nach seiner Angabe, vollkommen rein in Form von farblosen und durchsichtigen geschmack- und geruchlosen Nadeln gewonnen wird und nur verunreinigt den bitteren Geschmack besitzen solle. Man muss also annehmen, dass neben dem Erythro-Centaurin noch ein anderer eigentlich bitter schmeckender Bestandtheil in der Pflanze enthalten ist. Es ist aber nicht meine Aufgabe denselben näher zu prüfen, ich benutze nur das Angegebene um es practisch verwerthen zu können. Es liess sich aber voraussetzen, dass die Eigenthümlichkeit der Krystallisation des Erythro-Centaurins nur von minimalem Werthe sein dürfte, da die Bedingungen, unter welchen diese Krystallformen gewonnen werden, sehr ungünstig für meinen Zweck erschienen. Aus den Erfahrungen von Mehu ist dieser Stoff nur in minimaler Quantität in der Pflanze enthalten, höchstens zu $\frac{1}{3000}$, und ausserdem muss die Pflanze verhältnissmässig frisch und nicht beim hellen Lichte getrocknet sein. Sind diese Bedingungen nicht

1) Recherches pour servir a l'histoire chimique et pharmaceutique de la petite Centaurée. Thèse pour obtenir le titre de pharmncien de 1re Classe. pag. 14. Paris 1862.

erfüllt, so bekommt man keine krystallinische Substanz. In Betracht dessen könnte ich bei meiner Untersuchung die Krystalle von Erythro-Centaurin nur dann vielleicht entdecken, wenn die benutzte Herba Centaureae minoris unter günstigen Bedingungen getrocknet und aufbewahrt wurde.

Ich gehe also zu meinen Versuchen über und suche nach anderen Merkmalen, durch welche man vielleicht den Bitterstoff dieser Pflanze von den anderen zu unterscheiden im Stande wäre.

Zu diesem Zwecke wurden 50 Grm. Herba Centaureae minoris aus der Apotheke genommen, verarbeitet und der Auszug im Wasserbade bis auf 220 C. C. verdunstet.

Mit *Petroleumäther* ausgeschüttelt, erhielt ich kaum erkennbaren Rückstand, der fast keinen bitteren Geschmack hatte und nicht weiter untersucht wurde.

Der Benzinrückstand war grün ziemlich bedeutend und recht bitter schmeckend. Derselbe war in Alcohol und Aether löslich und auch aus diesen Lösungsmitteln nur amorph zu erhalten. Desgleichen löste er sich im warmen Wasser und in dieser Lösung wurde er durch basisches Bleiacetat nur schwach, durch Gerbsäure aber stärker getrübt. Ammoniakalisches Silbernitrat wurde durch ihn nicht reducirt. Durch Goldchlorid wurde die wässrige Lösung stark gefällt und beim Erwärmen wurde dasselbe nicht reducirt. In concentrirter Salzsäure löste sich der Rückstand braungrünlich und wurde beim Kochen dieser Lösung schwarzbraun und trübe. Mit verdünnter Schwefelsäure ($\text{SO}^4\text{H}^2 + 5 \text{ mol. H}^2\text{O}$) erhitzt, entwickelte er zuerst einen schwachen, vielleicht etwas an Menyanthol, beim weiteren Erhitzen mehr an Benzoessäure

erinnernden Geruch. Schwefelsäure und Zucker geben nichts Charakteristisches. Durch sechsmaliges Ausschütteln liess sich die wässrige Flüssigkeit fast vollkommen erschöpfen.

Der Chloroformrückstand war noch bedeutender als der eben erwähnte; derselbe gelbbraun und ziemlich bitter-schmeckend. In absolutem Alcohol war er völlig in Aether bis zu minimalen Resten löslich; aus diesen Lösungsmitteln blieb er amorph. Desgleichen löste er sich in heissem Wasser und in dieser Lösung verursachte basisches Bleiacetat, sowie Gerbsäure deutliche Trübung. Fröhde's Reagens färbt braun und die Lösung wird trübe. Ammoniakalische Silberlösung wird etwas reducirt; gegen Goldchlorid verhält der Chloroformrückstand sich dem Benzinrückstande entsprechend. Schwefelsäure und Zucker geben nichts Besonderes. Mit einem Atom Schwefelsäure und fünf Atomen Wasser behandelt und erhitzt, entwickelt er gleichfalls zuerst einen an Menyanthol erinnernnden Geruch, dann wird die Lösung rothbraun und in dem Grade des Rothwerdens wird der Geruch demjenigen der sublimirten Benzoessäure ähnlich. Dasselbe Verhalten wurde nach Behandlung mit reiner Schwefelsäure beobachtet. Der in Aether unlösliche Rückstand entwickelt, mit Schwefelsäure behandelt und erhitzt, keinen besondern Geruch.

Die Rückstände aus der Mischung von 25 Grm. Hopfen und 25 G. Centaureakraut verhalten sich gegen die angewandten Reagentien analog den Rückständen aus reinem Decocte.

Im Biere liess sich der Bitterstoff dieser Pflanze besonders aus dem Geruche nach Behandlung mit Schwefelsäure erkennen. Die Quantität, welche noch ziemlich sicher zu ermitteln ist, beträgt 2 Grm. auf eine Flasche.

Menyanthes trifoliata.

Der Bitterstoff dieser Pflanze, das sogenannte Menyanthin ist schon längst bekannt und von Kromayer ¹⁾ speciell beschrieben.

Um meine Versuche anzustellen habe ich 50 Grm. Herba Trifolii genommen, wie gewöhnlich vorbereitet und schliesslich im Wasserbade bis auf 220 C. C. verdunstet. Das *Petroleumäther* hinterliess kaum erkennbaren Rückstand, der nicht bitter schmeckte und mit concentrirter Schwefelsäure sich erst allmählig blassbräunlich färbte. Der Rückstand besass einen an Herba Trifolii erinnernden Geruch. Nach Behandlung mit Schwefelsäure konnte ich die schönere rothe Farbenreaction nicht beobachten, welche Kubic ki gesehen hatte. Diese letztere stammt wahrscheinlich von einer Beimengung, welche bei der Behandlung mit basischem Bleiacetat gefällt wird.

Der Benzürückstand war recht bedeutend, bitterlich, amorph, von hellgrüner Farbe. In Aether und Alcohol war er völlig löslich und aus diesen Lösungsmitteln amorph hintefbleibend. Er löste sich auch in heissem Wasser. In wässriger Lösung bewirkt Gerbsäure einen weissen Niederschlag, basisch-essigsäures Blei nur geringe Trübung. Ammoniakalische Silberlösung wird in der Wärme zum Theil reducirt. Goldchlorid trübt nicht, wird aber beim Kochen reducirt. Mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, löst sich der Rückstand braun, beim Erhitzen wird diese

1) L. c. pag. 28.

Lösung dunkler, etwas trübe und entwickelt den Geruch nach Menyanthol. Mit concentrirter Schwefelsäure wird der Benzinrückstand braun und nicht violett, wie es für Menyanthin angegeben wird. Nach sechsmaligem Ausschütteln war fast alles in Benzin lösliche extrahirt.

Der *Chloroformrückstand* war sehr reichlich, amorph, grünlich gefärbt und stark bitter schmeckend. In Alcohol war er völlig löslich, in Aether bis zu erkennbaren Spuren: aus beiden Lösungsmitteln scheidet er sich beim Verdunsten amorph ab. Desgleichen löste sich der Rückstand in heissem Wasser und in dieser Lösung verursachte basisches Bleiacetat sowie Gerbsäure einen starken Niederschlag. Ammoniakalisches Silbernitrat wird reducirt; gegen Goldchlorid verhält sich der Rückstand entsprechend dem aus Benzin. Schwefelsäure und Zucker färben allmählich schön roth. Fröhde's Reagens färbt braungrün, concentrirte Schwefelsäure braun. Mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, wird er dunkelbraun und trübe und entwickelt einen noch viel intensiveren Menyantholgeruch, als die Benzinausschüttelung.

Ebenso wie beim Ledum, scheint mir auch bei dieser Pflanze, dass wir zwei verschiedene Bitterstoffe zu unterscheiden haben, von welchen der eine hauptsächlich durch Benzin, der andere aber durch Chloroform aufgenommen wird.

Die Rückstände aus der Mischung von Hopfen und Trifoliumblättern* zu 25 Grm. von jedem, verhalten sich ganz entsprechend denen, die aus reinen Trifoliumblättern isolirt waren.

Bei Versuchen, das Menyanthin im Biere nachzuweisen, habe ich zuerst 3 Grm. Trifoliumblätter auf die Flasche genommen; diese Quantität liess sich mit voller Sicherheit

an dem Menyantholgeruche erkennen. Ich setzte die Versuche damit fort und glaube die Ueberzeugung gewonnen zu haben, dass noch ein Grm. Trifoliumblätter einer Flasche Bier beigemischt, sicher erkannt werden kann, man muss nur auch hier Gegenversuche mit reinem Dreiblattdecocte machen.

Cnicus benedictus.

Zu meinen Versuchen mit reinem Decocte von dieser Pflanze wurden 50 Grm. trocknes Kraut aus der Apotheke genommen, auf gewöhnliche Weise vorbereitet und der Auszug schliesslich im Wasserbade bis auf 220 C. C. verdunstet. Das wässrige Filtrat war nach der Vorbereitung mit Bleiacetat nur wenig bitter.

Nach der Ausschüttelung mit Petroleum erhielt man kaum erkennbaren, geschmacklosen Rückstand, welcher sich nicht näher untersuchen liess.

Der *Benzinrückstand* war unbedeutend, blassgelblich, wenig bitterschmeckend und in Alcohol sowie Aether völlig löslich; aus diesen beiden Lösungsmitteln amorph hinterbleibend. Desgleichen löst er sich in heissem Wasser theilweise und wurde in dieser Lösung durch basisches Bleiacetat weiss gefällt, ebenso durch Gerbsäure. Fröhde's Reagens färbt braungrünlich, Schwefelsäure und Zucker hellkirschroth. Ammoniakalisches Silbernitrat wird nicht reducirt. Mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, giebt der Rückstand keinen besondern Geruch. Mit concentrirter Salzsäure behandelt, färbt er sich nicht besonders grün und mit concentrirter Schwefelsäure wurde er braun nicht

blutroth, wie es für Cnicin von Kromayer ¹⁾ und zuletzt von Kubicki angegeben wird. — Nach zweimaligem Ausschütteln wurde die Flüssigkeit bis zu geringen Spuren erschöpft.

Der *Chloroformrückstand* war viel bedeutender, gelbgrünlich gefärbt und etwas bitterschmeckend. Derselbe war in Alcohol völlig, in Aether bis zu geringen Spuren löslich und aus beiden Lösungsmitteln hinterblieb er amorph. Im heissen Wasser löste er sich vollständig und wurde in dieser Lösung durch basisch-essigsäures Blei, sowie durch Gerbsäure weiss gefällt. Ammoniakalische Silberlösung wird gelb gefärbt aber nicht reducirt. Goldchlorid verursacht schwache Trübung und wird nicht reducirt. Mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, trübt sich der Rückstand zuerst, dann wird er braunroth und entwickelt schwachen an Benzoessäure erinnernden Geruch. Fröhde's Reagens färbt schwarzbraun. Gegen Schwefelsäure und Zucker verhält er sich wie der Benzinrückstand; desgleichen gegen concentrirte Salz- und Schwefelsäure.

Nach diesem Verhalten der Rückstände gegen die angewandten Reagentien war mir nicht klar, ob ich den Bitterstoff, das sogenannte Cnicin, oder einen andern Körper vor mir habe. Um das zu entscheiden habe ich weiter der Controlle wegen mit reinem, nach Kromayer's Vorschrift zubereitetem Cnicin aus dem pharmaceutischem Institute experimentirt. Ich löste ungefähr 0,25 Grm. Cnicin in 50 C. C. destillirtem Wasser. Die wässrige Lösung wurde zuerst mit Benzin und dann mit Chloroform ausgeschüttelt. Die von diesen Lösungsmitteln erhaltenen Rückstände er-

1) L. c. pag. 89.

gaben in keiner Weise, die für das Cnicin angegebene Reaction, im Gegentheil sie verhielten sich ganz analog den von mir aus dem wässrigem Decocte der Pflanze gewonnenen Rückständen. In Folge dessen bin ich, meiner Ansicht nach, augenblicklich berechtigt, den Bitterstoff in diesen Rückständen für identisch mit Cnicin zu halten, aber zu bezweifeln, dass reines Cnicin die von den Autoren angegebenen Reactionen besitzt. — Um die neuen Versuche im Gemische mit Hopfen auszuführen habe ich je 25 Grm. von beiden diesen Substanzen genommen, vorbereitet und den Auszug im Wasserbade bis auf 160 C. C. verdunstet. Die Ausschüttelung mit Petroleum wurde unterlassen, da man aus diesem Lösungsmittel bei der entsprechenden Behandlung des reinen Decoctes keinen nennenswerthen Rückstand erhalten hat.

Die Benzin- und Chloroformrückstände verhielten sich vollkommen identisch. Goldchlorid trübte beide schwach, wurde aber nicht reducirt. Gegen reine Schwefelsäure so wie gegen Schwefelsäure und Zucker und gegen die übrigen angewandten Reagentien verhielten sich diese Rückstände entsprechend denen aus reinem Decocte. Um den Bitterstoff von dieser Pflanze im Biere nachzuweisen, versuchte ich eine Auskochung von 3 Grm. Kraut einer Flasche Bier beizumengen. Nach der Vorbereitung schmeckte das Bier kaum bitter und da man bei Versuchen mit den Rückständen keine charakteristischen Merkmale finden konnte, so ist mir die Ermittlung dieser Substanz in der erwähnten Quantität nicht gelungen.

A l o ë.

In Uebereinstimmung mit Kubicki habe ich bei meinen Versuchen mit dieser Drogue auch nur auf den Nachweis des Aloëtin's, nach Czumpelick, ¹⁾ eines Zeretzungsproductes des Aloin's, reflectirt. Dasselbe gewann ich aus der Benzinausschüttelung immer in Krystallen, welche sich gegen Alkalien vollkommen der Chrysophansäure ähnlich verhielten. Nach der Chloroformausschüttelung erhielt ich zwar einen anderen Körper, der nicht krystallinisch war und gegen Alkalien sich anders, als der oben erwähnte verhielt, — dieser aber bot nichts besonders Charakteristisches und wurde von mir nicht weiter berücksichtigt. Meine Versuche mit Aloë habe ich nun im Verhältniss zu Kubicki insofern ausgedehnt, dass ich, um die Ueberzeugung zu erlangen, dass alle im Handel vorhandenen Aloësorten Aloëtin abgeben, die mir zugänglichen Sorten, im ganzen acht, prüfte. Die erwähnten acht Aloësorten waren folgende: 1) Aloë soccotrina vera, 2) Aloë Caballina, 3) Aloë Zanzibar, 4) Aloë Mocha, 5) Aloë Curaçao, 6) und 7) zwei Sorten von Aloë lucida 8) noch eine Sorte von Aloë soccotrina. Von jeder dieser acht Aloësorten wurden 2 Grm. genommen und mit 100 C. C. heissem Wasser gelöst. Ohne weitere Vorbereitung wurde die wässrige Lösung zuerst mit Benzin, dann mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Ausschüttelung mit Petroleum wurde nicht vorgenommen, da bekanntlich dieses Lösungsmittel keinen Aloëbestandtheil aufzunehmen vermag.

1) Chemisches Centralblatt für 1866. pag. 29.

Nach der Benzinausschüttelung und dem Verdunsten ihres Lösungsmittels erhielt man aus allen Aloësorten Rückstände, die in Menge und Eigenschaften ziemlich übereinzustimmen schienen. Der Rückstand war bei allen theilweise krystallinisch, theilweise amorph. Bei einzelnen waren die Krystalle wohl ausgebildet, wie z. B. bei einer Sorte Aloë lucida, bei anderen waren sie mit amorphen Massen umlagert. Das Verhalten dieser Krystalle gegen Kalilauge und überhaupt gegen Alkalien war ein gleiches; sie gaben sofort eine schön purpurrothe Färbung, charakteristisch für Aloëtin. Es hat sich also gezeigt, dass von allen diesen Aloësorten ein und derselbe Bestandtheil, nämlich Aloëtin an Benzin abgegeben wird. Um das Verhalten des Aloë bei Gegenwart von Hopfen zu prüfen, habe ich 5 Grm. Aloë soccotrina vera genommen und mit 25 Grm. Hopfen gemischt, dann wie gewöhnlich vorbereitet und das Decoct im Wasserbade bis auf 260 C. C. verdunstet. Die Colatur schmeckte nach der Vorbereitung intensiv bitter, während des Eindampfens hat sich dieselbe stark gebräunt und die Bitterkeit wurde noch intensiver.

Der *Benzinrückstand* war sehr reichlich, dunkelgelb, geschmacklos und bot sehr schöne Krystalle dar. Sie waren in Alcohol schwer, aber völlig, in Aether leicht löslich; aus beiden sich beim Verdunsten krystallinisch abscheidend. Nach Prof. Dragendorff Erfahrung fallen die Krystalle immer am schönsten aus, wenn die wässrige Lösung zuerst mit schwefelsäurehaltigem Wasser stark aufgekocht worden war und dann mit Benzin ausgeschüttelt wurde. Der Rückstand, mit Kalilauge, behandelt, färbte sich schön purpurroth; mit concentrirter Schwefel-

säure wurde derselbe zuerst roth, dann orange. Basisches Bleiacetat giebt eine Trübung, die später röthlich wird; Gerbsäure trübt nur wenig. Goldchlorid giebt keinen Niederschlag, aber wird vollkommen reducirt. Nach viermaliger Ausschüttelung lässt sich das Aloëtin vollständig extrahiren.

Der *Chloroformrückstand* war gering, hellgelb und auch wenig bitter schmeckend. Mit Kalilauge behandelt, nahm derselbe eine röthlichbraune Farbe an, die von der des Benzinrückstandes verschieden war. Es ist also anzunehmen, dass durch je ein von diesen Lösungsmitteln ein besonderer Aloëbestandtheil aufgenommen wird, welcher dem anderen weder in seinem Aeusseren, noch im Verhalten gegen Alkalien gleichkommt.

Die erhaltenen Rückstände aus der Biermischung unterscheiden sich in keiner Weise von den eben beschriebenen.

Die Versuche, diese Substanz im Biere wieder zu finden, habe ich mit 0,5 Grm. auf die Flasche begonnen; diese Quantität war viel zu reichlich. Ich habe die Versuche fortgesetzt und konnte mich überzeugen, dass pro Flasche noch 0,05 Grm. an dem krystallinischen Benzinrückstande, sowie an dem Verhalten desselben gegen Kalilauge sicher erkannt werden kann. Diese Quantität verursacht schon keine Bitterkeit im Biere; man könnte wahrscheinlich sogar noch geringere Quantitäten an diesen Eigenschaften der Substanz erkennen.

Gentiana.

Von den verschiedenen bitteren Bestandtheilen dieser Pflanze, dem glycosidischem Gentio-picrin, dem nach Kromayer krystallinischen Gentianin, schliesslich dem gleichfalls krystallinischen Gentisin ¹⁾, habe ich in meinen Untersuchungen nichts nachweisen können. Auf den ersten Bestandtheil konnte ich schon von Anfang an verzichten, da derselbe nur in frischer Enzianwurzel vorkommen soll, während mir nur trockene Drogue zu Gebote stand. Aber auch die beiden anderen Bitterstoffe wurden nach der angegebenen Beschreibung ihrer Eigenschaften in den erhaltenen Rückständen nicht erkannt. Es bleibt also nichts übrig, als anzunehmen, dass der bittere Bestandtheil, mit welchem ich zu thun hatte, ein noch unbekannter Körper sei.

Zu meinen Versuchen habe ich 50 Grm. trockener Gentianawurzel genommen und nach der gewöhnlichen Vorbereitung im Wasserbade bis auf 270 C. C. verdunstet.

Nach der Ausschüttelung mit Petroleum erhielt ich keinen nennenswerthen Rückstand.

Der *Benzinrückstand* war spärlich, pulverförmig, von gelbgrünlicher Farbe und wenig bitter schmeckend. Derselbe war in Alcohol und Aether löslich, aus beiden Lösungsmitteln amorph hinterbleibend. Desgleichen löste sich dieser Rückstand leicht in heissem Wasser. In dieser Lösung wurde er durch Gerbsäure in Form eines flockigen Niederschlages gefällt, während bas. Bleiacetat nur geringe Trübung bewirkt. Ammoniakalisches Silbernitrat wird nicht reducirt und das Goldchlorid bewirkt weder eine Trübung

1) L. c. pag. 105.

noch findet in der Wärme eine Reduction desselben statt. Kalilauge giebt gleichfalls keine Reaction. Durch verdünnte Eisenchloridlösung wird der Rückstand, namentlich beim Erwärmen, braungrünlich gefärbt. Mit Schwefelsäure und Fröhde's Reagens wird er braun; mit Salpetersäure und Salzsäure behandelt, zeigt er nichts besonderes. Schwefelsäure und Zucker färben nur braun. Durch zweimaliges Ausschütteln kann man vollkommen erschöpfen.

Der *Chloroformrückstand* war bedeutender, als der vorhergehende, bitter, amorph und von grünlicher Farbe. Derselbe verhielt sich gegen die angewandten Reagentien dem Benzinrückstande vollkommen ähnlich.

Die Rückstände aus dem Gemische von *Gentiana* mit Hopfen (zu je 25 Grm.) verhielten sich ganz entsprechend den Rückständen aus reinem Decocte.

Aus dem oben Angegebenen geht hervor, dass man bei Untersuchung des *Gentianabitters* keine charakteristischen Merkmale gefunden hat, welche zum Nachweise desselben im Biere benutzt werden könnten. In Folge dessen ist mir auch nicht gelungen, auf irgend eine Weise den Bitterstoff dieser Pflanze im Biere zu ermitteln. Ich habe versucht zwei Flaschen Bier die Auskochung von 6 Grm. *Gentianawurzel* beizumengen; dasselbe war nach der Vorbereitung unbedeutend bitter und die Rückstände aus den Lösungsmitteln, verhielten sich nach dem Ausschütteln, gegen die angewandten Reagentien ebenso, wie die Rückstände aus wässrigem Decocte, d. h. zu wenig charakteristisch, um aus denselben die Natur des Bitterstoffes zu erkennen.

Quassia.

Die Beobachtungen, die ich über diese Substanz mittheilen kann, verdanke ich dem Herrn Prof. Dragendorff, der mir die begonnene Untersuchung freundlichst abgetreten hat. Um den Bitterstoff in genügender Quantität zu gewinnen, wurde zu zwei Versuchen je 50 Grm. Quassiaholz genommen, die beiden ersten Male wurde die Bleibehandlung unterlassen das dritte Mal in gewöhnlicher Weise vorbereitet, jedesmal das Decoct im Wasserbade bis auf 220 C. C. verdunstet. Die Ausschüttelungen mit den drei Lösungsmitteln wurden unter denselben Bedingungen ausgeführt, als es bei den anderen von mir untersuchten Substanzen der Fall war; ausserdem aber wurde beim ersten Versuche eine Ausschüttelung mit Benzin bei alkalischer Reaction der Lösung hinzugefügt.

Ausschüttelungen des Quassiadecoctes, welches nicht mit Bleiessig behandelt war.

Petroleumrückstand farblos, in Weingeist völlig löslich, aber dann nicht krystallinisch hinterbleibend. Schwefelsäure färbt ihn braun, Fröhde's Reagens wie den Hopfenrückstand. Tannin und basisches Bleiacetat fallen nicht.

Benzinrückstand (fünfmal ausgeschüttelt, fast erschöpft) gelb, terpentinartig in absolutem Alcohol fast vollkommen löslich, amorph aus dieser Lösung abscheidbar. Fröhde's Reagens färbt dunkelbraun, dann grün; Schwefelsäure und Zucker allmählig roth. Schwefelsäure und Galle, ebenso

Salzsäure lösen grün, letztere beim Erhitzen braunschwarz, trübt aber nicht.

Chloroformrückstand in absolutem Alcohol langsam löslich. Diese und die Aetherlösung hinterlassen amorph; in heissem Wasser löst sich der Rückstand nur theilweise. Tannin trübt letztere Lösung, basisches Bleiacetat nicht. Ammoniakalische Silberlösung fällt nicht und wird nicht reducirt. Fröhde's Reagens färbt braun, dann schnell grün. Zucker und Schwefelsäure und Galle und Schwefelsäure färben nicht purpurn.

Benzinrückstand aus alkalischer Lösung bitterlich. Fröhde's Reagens färbt ihn braun, Jod und Phosphormolybdänsäure fallen nicht.

Es war gleichgültig, ob das Decoct mit Schwefelsäure versetzt war oder nicht (der Zusatz unterblieb beim zweiten Versuche.)

Ausschüttelungen des Quassiadecoctes nach Bleibehandlung.

Petroleumrückstand fast unmerklich, doch bitter.

Benzinrückstand farblos, nicht sehr reichlich; sehr bitter. Fröhde's Reagens färbt braungrünlich, concentrirte Schwefelsäure allein braun. Basisch-essigsäures Blei trübt schwach, Tannin bewirkt weissen Niederschlag. Ammoniakalischer Silbernitrat wird schwach gelblich gefärbt, Goldchlorid trübt, weder noch wird es reducirt. Schwefelsäure und Zucker färben am Rande kaum erkennbar roth.

Chloroformrückstand farblos, reichlicher als der vorhergehende, sehr bitter. Fröhde's Reagens färbt ihn dunkelrothbraun, Schwefelsäure braun. Basisch-essigsäures Blei verursacht schwache Trübung; Gerbsäure bewirkt einen

starken weissen Niederschlag. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure bekommt man keinen besonderen Geruch. Gegen Schwefelsäure und Zucker, sowie gegen ammoniakalisches Silbernitrat und Goldchlorid verhält sich dieser, wie der Benzinrückstand. Die Ausschüttelungen vom Gemische mit Hopfen (zu 25 Grm. genommen) ergaben vollkommen dieselben Resultate, wie die Rückstände aus reiner Quassiaauskochung.

Der Nachweis des Bitterstoffes dieser Substanz im Biere kann ziemlich leicht durch den eigenthümlichen Geschmack geliefert werden, welchen der Rückstand der Benzin- und Chloroformausschüttelung besitzt. Ich versuchte zuerst 2 Grm. Quassia einer Flasche Bier beizumengen, — diese Quantität war aber viel zu reichlich. Ich versuchte immer geringere Quantitäten beizumengen und konnte mich überzeugen, dass noch 0,25 Grm. Quassia in einer Flasche Bier sicher erkannt werden kann.

Daphne Mezereum.

Bei der Untersuchung des Bitterstoffes dieser Pflanze und besonders bei der Ermittlung desselben in wässrigen Lösungen habe ich meine Aufmerksamkeit auf das sogenannte Daphnin ¹⁾ und auf den nach Hager ²⁾ und Anderen äusserst scharfen und blasenziehenden Bestandtheil gerichtet. Der Nachweis aber weder des einen noch des andern wollte mir sicher gelingen; ich bin sogar nicht

1) Zwenger: Annalen der Chemie und Pharmacie. Band 115. pag. 1. J. 1860.

2) Pharmaceutische Centralhalle für Deutschland 1872. pag. 253.

so glücklich gewesen, die Krystalle des Daphnin's zu beobachten, von denen Kubicki in seiner Arbeit spricht. Es ist also wahrscheinlich, dass die beiden Bestandtheile bei der Procedur der Vorbereitung zum grössten Theil beseitigt werden (von Daphnin ist es bekannt, dass es durch Bleiacetat gefällt wird). Die Untersuchung wurde nur im Gemische mit Hopfen angestellt, wozu ich 10 Grm. Cortex Daphne Mezerei und 25 Grm. Hopfen genommen habe. Nach der Vorbereitung wurde die Colatur bis auf 160 C. C. verdunstet. Dieselbe war nach der Vorbereitung geschmacklos und nur ein eigenthümliches, lange anhaltendes Taubgefühl der Zunge nach dem Schmecken verkündigte die Anwesenheit einer besonderen Substanz, welche die erwähnte Colatur in dieser Hinsicht verschieden von gewöhnlichem Wasser machte.

Der *Petroleumrückstand* war kaum erkennbar, amorph, farblos, nicht bitter und bewirkte kein sicheres Taubgefühl der Zunge. Mit Kalilauge behandelt, blieb er farblos ohne die goldgelbe, für Daphnin charakteristische Färbung zu geben.

Der *Benzinrückstand* war spärlich, farblos und amorph. Derselbe war in Alcohol und Aether löslich und aus diesen Lösungsmitteln hinterblieb er amorph. Desgleichen löste sich der Rückstand theilweise im Wasser, diese Lösung wurde durch Goldchlorid nicht getrübt und reducirte dasselbe auch nicht. Gerbsäure fällte nicht und basisches Bleiacetat trübte nur sehr wenig. Eisenchlorid trübte schwach und färbte etwas bräunlich, beim Erhitzen dunkler. Mit Schwefelsäure und Zucker wird der Rückstand nach längerem Stehen roth. Mit Schwefelsäure allein nur braun. Er schmeckte etwas scharf, wobei das schon be-

schriebene Taubgefühl der Zunge längere Zeit anhielt. Mit Kalilauge behandelt, wurde auch dieser Rückstand nicht gelb. Zweimaliges Ausschütteln erschöpfte fast vollständig.

Der *Chloroformrückstand* war sehr spärlich, etwas scharf schmeckend. Auch er wurde durch Kalilauge nicht gelb gefärbt; durch Gerbsäure unbedeutend, durch basisches Bleiacetat etwas stärker getrübt; im Uebrigen verhielt er sich dem Benzinrückstande ganz entsprechend. — Um die Wirkung der Rückstände auf die Haut zu prüfen, wurde eine grössere Menge der Ausschüttelung verdunstet. Der gesammte Rückstand schmeckte jetzt deutlich scharf, kratzend. Mit ein Paar Tropfen Mandelöl aufgenommen und auf einem Stückchen stark appretirten Zeuges auf die Haut gelegt, bedingte derselbe im Laufe von sechs Stunden keine Röthung derselben.

Es zeigen also die erhaltenen Rückstände in ihrem Verhalten gegen die angewandten Reagentien zu wenig Charakteristisches. Der Nachweis dieses Bitterstoffes im Biere kann augenblicklich bei dieser Procedur nur mit grosser Vorsicht geliefert werden. Ich habe versucht, 3 Grm. Cortex Daphne Mezerei einer Flasche Bier beizumengen; diese Quantität konnte noch allenfalls aus dem scharfen Geschmacke erkannt werden, da ich aber keine andere Merkmale bei der Untersuchung der Rückstände aus dem wässrigen Decocte finden konnte, so kann darauf höchstens ein Verdacht, aber kein sicherer Beweis gegründet werden.

Capsicum annum.

Obwohl diese Substanz wegen ihres unangenehmen kratzenden Geschmackes von Bierbrauern kaum an Stelle des Hopfens angewandt werden kann, so habe ich doch dieselbe in die Reihe meiner Untersuchungen aufgenommen, da die Behauptung einer solchen Verfälschung in der Literatur ausgesprochen wurde. Die Untersuchung habe ich nur im Gemische mit Hopfen und in Biermischungen ausgeführt. Zu meinen Versuchen habe ich 5 Grm. Fructus capsici annui aus der Apotheke genommen und mit 25 Grm. Hopfen gemischt. Nach der gewöhnlichen Vorbereitung wurde schliesslich die Flüssigkeit im Wasserbade bis auf 230 C. C. eingedampft. Die Colatur war nach dieser Vorbereitung geschmacklos.

Der *Petroleumrückstand* war sehr gering, amorph, farblos u. scharf schmeckend. Mit Schwefelsäure behandelt, färbte sich derselbe rothbräunlich, aber wegen der ungenügenden Quantität des Stoffes schien die Reaction des Capsicins keine prägnante zu sein.

Der *Benzinrückstand* war ziemlich bedeutend, amorph, fast farblos. Derselbe schmeckt intensiv scharf. Mit Schwefelsäure behandelt, gab es sofort eine schöne braunrothe Färbung. Goldchlorid trübte die wässrige Lösung nicht und wurde durch dieselbe auch nicht reducirt. Gerbsäure und basisches Bleiacetat fällten nicht. Eisenchlorid färbte beim Erwärmen bräunlich. Schwefelsäure und Zucker färbten nach längerem Stehen am Rande des Uhrgläschens schwach roth.

Durch siebenmaliges Ausschütteln liess er sich noch nicht vollständig extrahiren.

Der Rückstand, mit ein Paar Tropfen Oel auf die Haut gebracht, röthete dieselbe schwach.

Der *Chloroformrückstand* verhielt sich dem eben beschriebenen vollkommen ähnlich, nur war der Geschmack weniger scharf und durch Gerbsäure und basisches Bleiacetat wurde eine geringe Trübung verursacht.

Den Versuch, im Biere diesen Stoff nachzuweisen, habe ich mit einem Gramm *Fructus capsici* begonnen; diese Quantität war insofern reichlich, da man die Natur des Zusatzes bereits aus dem Geschmacke der erhaltenen Rückstände erkennen konnte. Bei der weiteren Prüfung ist es mir gelungen noch 0,1 Grm. *Capsicum* einer Flasche Bier zugesetzt, sicher zu erkennen.

Coloquinten.

Die Versuche mit diesen Früchten wurden nur im Gemische mit Hopfen ausgeführt. Zur Untersuchung habe ich 5 Grm. Coloquinten und 25 Grm. Hopfen genommen. Nach der gewöhnlichen Vorbereitung wurde schliesslich die Colatur im Wasserbade bis auf 150 C. C. verdunstet. Dieselbe schmeckte nach der Vorbereitung intensiv und unangenehm bitter.

Die *Ausschüttelung mit Petroleum* brachte keinen erkennbaren Rückstand.

Die *Ausschüttelung mit Benzin* ergab, nach Verdunsten dieses Lösungsmittels, nur einen geringen, farblosen und nicht bitter schmeckenden Rückstand, welcher sich nicht weiter untersuchen liess.

Der *Chloroformrückstand* war bedeutend, von grauer Farbe und unangenehm bitterem Geschmack. In Alcohol war derselbe vollständig löslich, in Aether nur theilweise. Der in Aether unlösliche Rest, mit Schwefelsäure behandelt, giebt keine charakteristischen Reactionen des Colocynthins. In Wasser ist der Rückstand schwer, aber fast vollständig löslich und in dieser Lösung bewirkt Gerbsäure einen starken gelb-weissen Niederschlag, während basisches Bleiacetat keine Trübung hervorbringt. Goldchlorid trübt in der Kälte nicht und in der Wärme wird es nicht reducirt. Mit Fröhde's Reagens färbt sich der Rückstand dunkelbraunroth, aber nicht schön kirschroth, wie es für Colocynthin charakteristisch zu sein pflegt. Mit Schwefelsäure behandelt, giebt er gleichfalls keine reine Reaction des Colocynthin's; das Zusetzen vom Wasser zu schwefelsaurer Lösung nützt nicht um die Reaction reiner zu machen. Der Rückstand im Wasser aufgelöst, dann colirt und die wässrige Lösung wieder mit Chloroform ausgeschüttelt, zeigte mit Fröhde's Reagens wohl hie und da die für Colocynthin charakteristische Färbung, aber nur vorübergehend.

Der Nachweis des Colocynthin's wird also durch fremdartige Beimengung etwas gestört und in Folge dessen kann derselbe auch im Biere nur umständlich und nicht völlig sicher geliefert werden. Als äusserste Grenze des Erkennbaren dürfte 0,5 Grm. Coloquinten auf eine Flasche Bier anzunehmen sein.

Colchicum autumnale. 1)

Wegen ihrer mehr giftigen, als bitteren Eigenschaft dürfte diese Substanz zur Verfälschung des Bieres an Stelle des Hopfens nur selten angewandt werden. Nur weil gerade in der letzten Zeit Fälle vorgekommen sein sollen, wo dieselbe von Bierbauern versucht war, habe ich die Zeitlose in die Reihe meiner Untersuchungen aufgenommen. 2)

Zu meinen Versuchen habe ich 5 Grm. Samen colchici genommen, denselben in einem Mörser zerstoßen und mit 25 Grm. Hopfen gemischt. Nach der gewöhnlichen Vorbereitung habe ich schliesslich die Colatur im Wasserbade bis auf 230 C. C. verdunstet. Sie war dann geschmacklos.

Der *Petroleumäther* hat von der wässrigen Lösung nichts aufgenommen.

Der *Benzinrückstand* war sehr spärlich, grau gefärbt und nicht bitter; in Schwefelsäure aufgelöst und dann mit Salpetersäure behandelt, ergab derselbe keine Reaction des Colchicin's.

Der *Chloroformrückstand* war viel bedeutender, grünlich und nur sehr wenig bitterschmeckend. In Schwefelsäure löste sich derselbe braun und die schwefelsaure Lösung wurde nach dem Zusatz von Salpetersäure zuerst grünlich

1) Beiträge zur gerichtlichen Chemie einzelner organischer Gifte von Dr. G. Dragendorff. pag. 80. St. Petersburg 1872.

2) Ueber diese Fälle der Verfälschung wurde während des vergangenen Sommers in der Süddeutschen Journalistik geschrieben.

und dann schön violett; eine Reaction, welche das Colchicin charakterisirt. Goldchlorid trübt die wässrige Lösung dieses Rückstandes, wird aber nicht reducirt. Kupferlösung wird bei Anwesenheit von Kalilauge etwas reducirt. Gerbsäure bewirkt einen Niederschlag; basisches Bleiacetat nur geringe Trübung.

Im Biere liess sich diese Substanz zwar etwas schwieriger, aber doch sicher erkennen. Auch hier erweisen sich die fremden Beimengungen sehr störend. Ich versuchte eine Auskochung von einem Gramm Colchicumsamen einer Flasche Bier zuzusetzen. Im Chloroformrückstande suchte ich das Colchicin zu entdecken; dies misslang mir anfänglich und erst nachdem ich diesen Rückstand mit destillirtem heissem Wasser zum Theil aufgelöst und die Lösung wieder mit Chloroform ausgeschüttelt hatte, konnte ich in diesem zweiten Chloroformrückstande das Colchicin erkennen.

Pikrinsäure.

Zu Versuchen mit dieser Substanz habe ich zuerst 25 Grm. Hopfen genommen und mit destillirtem Wasser ausgekocht, zum wässrigen Decocte ferner 0,5 Grm. Pikrinsäure zugesetzt. Dasselbe färbte sich sofort intensiv gelb. Nach der Fällung des Hopfenbitters mit basischem Bleiacetat und Coliren war das wässrige Filtrat intensiv gelb gefärbt, so dass ich schon dadurch überzeugt sein konnte, dass die Pikrinsäure durch Bleiessig nicht gefällt war. Ein weisser, wollener Faden, zuerst mit Aether ausgewaschen, färbte sich in diesem Filtrate intensiv gelb. Dieser mit Ammoniak ausgewaschen, hinterliess nach Verdunsten des

letzteren einen Rückstand, welcher im Wasser aufgelöst auf Zusatz von Cyankalium blutroth sich färbte, entsprechend der Isopurpursäure.

Im Biere habe ich die Untersuchung mit 0,1 Grm. auf eine Flasche begonnen. Diese Quantität liess sich in den aus Ausschüttelungen erhaltenen Rückständen nicht sicher erkennen, dagegen konnte auf dem directen Wege der Nachweis mit grosser Leichtigkeit geliefert werden. Dr. H. Brunner ¹⁾ giebt in seinen „Beiträgen zur gerichtlichen Chemie an, dass es ihm wiederholt auf diese Weise gelungen sei, noch einen Mgrm. Pikrinsäure in einem Schoppen bairischen Bieres nachzuweisen.

Cocculi indici.

Bei der Untersuchung dieser Substanz handelte es sich darum, das Pikrotoxin im wässrigen Filtrate nachweisen zu können. Dass ein solcher Nachweis geliefert werden kann; ist schon aus den Beobachtungen von Magister W. Schmidt ²⁾ und Prof. Dragendorff ³⁾ bekannt und mein Versuch beschränkt sich demnach darauf zu ermitteln, ob nicht vielleicht das Pikrotoxin bei diesem schnellen Verfahren sich erkennen liesse, so dass ich den systematischen Gang der Untersuchung auch für dieses beibehalten konnte.

1) Archiv der Pharmacie. 3 Reihe. 2 Band. 4 Heft. pag. 343.

2) Pharmaceutische Zeitschrift für Russland. Beilage zu Nr. 11. pag. 304. I. Jahrgang 1862/3.

3) Ibidem pag. 414. vergl. ferner Ermittlung von Giften. pag. 355 und Köhler Pharmc. Zeitschrift für Russland 1868. VII. Jahrg. pag. 522.

Zu Versuchen damit habe ich ein Gemisch von 25 Grm. Kokkelskörner und ebenso viel Hopfen zusammengesetzt. Nach der Vorbereitung dieser Mischung habe ich die schliessliche Colatur im Wasserbade bis auf 180 C. C. verdunstet. Die Kokkelskörner wurden vordem zerstoßen, da bekanntlich das Pikrotoxin nur in den Samen und nicht in den Schalen enthalten ist.

Die wässrige Colatur schmeckte nach der Vorbereitung unangenehm bitter.

Die *Petroleumausschüttelung* brachte keinen bemerkbaren Rückstand.

Der *Benzinrückstand* war sehr spärlich, amorph, fast farblos und schmeckte kaum bitter.

Der *Chloroformrückstand* war sehr bedeutend, von grünlicher Farbe, harziger Beschaffenheit und intensiv bitterem Geschmack. In Alcohol aufgelöst und bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, hinterliess dieses Lösungsmittel einen krystallinischen Rückstand aus zahlreichen fächerförmig ausgebreiteten Nadeln und Blättchen bestehend, welche für Pikrotoxin charakteristisch sind. Nach Langley'scher Methode mit Schwefelsäure und Salpeter, dann mit concentrirten Alkalien behandelt, gab es eine reine Reaction. Goldchlorid trübt die wässrige Lösung nicht, wird aber beim Erwärmen mit derselben spurweise reducirt. Gerbsäure verursacht keine Trübung. Schwefelsäure und Zucker färbten etwas röthlich.

Trotz des Beibehaltens der charakteristischen Kennzeichen des Pikrotoxins, welche weder durch Beimischung des Hopfens noch durch die Procedur selbst zerstört werden, lässt sich dieser Bitterstoff im Biere in geringer Quantität

schwierig nachweisen. Ich versuchte die Auskochung von 6 Grm. Kokkelskörner zwei Flaschen Bier beizumengen und in den erhaltenen Rückständen konnte ich nur den bitterlichen Geschmack aber keine anderen charakteristischen Kennzeichen wahrnehmen. Es gelang mir nicht die Krystalle von diesem Körper aus dem Chloroformrückstande zu bekommen, trotz der Reinigung mit Wasser und mit Alkohol, und die Langley'sche Reaction ist auch ausgeblieben. Kubicki hat noch die Krystalle beobachtet, er hat aber die Auskochung von 10 Grm. Kokkelskörner einer Flasche Bier beigemengt, experimentirte also mit einer viel grösseren Quantität. Das Ausbleiben der Langley'schen Reaction giebt auch Kubicki in seiner Arbeit an, indem er sogar beim Versuche mit reinem Pikrotoxin im Biere dieselbe nicht erhalten konnte. Es erklärt sich dies gewiss durch die fremden Beimengungen, welche zuvor beseitigt werden müssen. Dazu wäre die Methode von Mag. W. Schmidt wohl am besten geeignet, da sie auch am meisten dem von mir angenommenen Untersuchungsgange nahe steht. Dieselbe besteht darin, dass man das verdächtige Bier zuerst bis zur Syrupconsistenz eindampft und dann mit so viel warmem Wasser verdünnt, dass es nicht zähe oder klebrig erscheint, worauf es erwärmt und mit 5—6 Grm., pro Flasche Bier frischgebrannter Thierkohle geschüttelt wird. Nach einigem Stehen wird abfiltrirt, leicht erwärmt und mit basischem Bleiacetat versetzt, bis kein Niederschlag entsteht. Jetzt wird wieder colirt und die Colatur muss eine klare weingelbe Lösung darstellen. Ist dies nicht der Fall, so muss dieselbe noch einmal durch Thierkohle filtrirt werden.

Jetzt wird die Flüssigkeit mit 5–10 % Amylalkohol tüchtig ausgeschüttelt und an einen warmen Ort gestellt. Nach der Trennung des Amylalkohols wird dieses Fluidum zum langsamen Verdunsten gestellt. Der erhaltene Rückstand wird jetzt in schwachem Weingeist gelöst, der Weingeist wieder abgedampft und der Rückstand in kochendem schwach schwefelsäurehaltigem Wasser aufgelöst. Die Lösung wird einige Zeit mit geringem Zusatz von Thierkohle gekocht und wieder filtrirt, das klare farblose Filtrat wird bis zum deutlich bitteren Geschmacke eingedampft und jetzt mit Aether ausgeschüttelt, welcher das Pikrotoxin aufnimmt. Der Aether wird jetzt abgeschieden und mit ein wenig Weingeist versetzt, diese Lösung wieder langsam verdampft und der Rückstand in schwachem Alkohol gelöst, aus welchem das Pikrotoxin herauskrystallisirt.

Das Ausbleiben der Krystallisation des Pikrotoxin bei meinen Versuchen kann auch der geringen Quantität dieses Stoffes, mit welcher ich experimentirte, zugeschrieben werden. Herr Mag. W. Schmidt giebt in seinem letztcitirtem Aufsätze als geringste Mengen, welche sich in einer Flasche Bier nach seiner Methode nachweisen liessen 6–8 Grm. Kokkelskörner an. Ich habe aber kaum die Hälfte dessen genommen. Nach seiner Angabe liefern 13 Grm. Kokkelskörner mit Alcohol extrahirt nur 0,05 Grm. Pikrotoxin und die Extraction mit Wasser liefert noch viel weniger, folglich arbeitete ich bei meiner Untersuchung höchstens mit 0,023 Grm. Pikrotoxin in einer Flasche Bier. Solche Quantität soll nach Blas ¹⁾ im Biere zwar nach seiner

1) Chemisch-technisch Repertorium 1872 pag. 185.

Methode noch nachweisbar sein, er stützt sich aber hauptsächlich nur auf die physiologische Wirkung dieses Stoffes auf Fische.

Es kann nicht geleugnet werden, dass die Ermittlung der meisten von mir untersuchten Substanzen bei dieser vervollkommneten Procedur viel präciser und viel sicherer geschieht als es früher der Fall war. Diese Manipulation kann um so mehr als sehr zweckmässig betrachtet werden, da sie gerade die Ermittlung fast aller eigentlich bitteren Substanzen gestattet und nur einzelne mehr giftige Körper entweder garnicht oder nur schwierig nachzuweisen waren, weil sie wahrscheinlich bei der Vorbereitung mit basischem Bleiacetat gefällt werden. Die Zahl dieser letzteren ist in meiner Untersuchungsreihe aber nur klein, dagegen lassen sich die meisten in viel geringerer Quantität ermitteln, als es Kubicki vermochte. Zu den in meiner Untersuchung durch basisches Bleiacetat fällbaren Substanzen kann ich vor allem Daphne, Gentiana und vielleicht Cnicus benedictus rechnen, die elf übrigen aber werden durch basisches Bleiacetat entweder gar nicht oder vielleicht nur theilweise gefällt. — Um meine Beobachtungen in Kürze zusammenzufassen und sie übersichtlich zu machen, will ich dieselben hier tabellarisch zusammenstellen und damit zugleich versuchen einen systematischen Gang der Ermittlung der meisten von mir untersuchten Substanzen zu entwerfen, bei welchem vorausgesetzt wird, dass das Ausschütteln mit den 3 Lösungsmitteln womöglich bis zur Erschöpfung fortgesetzt wird.

Die Ausschüttelung geschieht in saurer Lösung.

Petroleumrückstand.

a. Er ist amorph, mit Schwefelsäure färbt er sich zuerst braun, dann violett und schliesslich rothviolett.

Spuren des Absynthin's.

b. Er ist amorph, farblos, scharf-schmeckend und haut-röthend; Schwefelsäure färbt ihn braunröthlich.

Spuren des Capsicin's.

c. Er ist krystallinisch, gelb und wird beim Erwärmen mit Cyankalium blutroth. Pikrinsäure.¹⁾

Benzinrückstand.

A. Hinterbleibt krystallinisch.

Er ist nicht bitter, Kalilauge färbt ihn purpurroth, Schwefelsäure zuerst roth, dann orange. Aloëtiu.

B. Hinterbleibt amorph.

a. Der in Wasser gelöste Rückstand trübt und reducirt Goldchlorid nicht.

α. Tannin fällt, die Wasserlösung nicht: Rückstand scharf.

1. Schwefelsäure färbt ihn roth. Capsicin.

2. Schwefelsäure färbt ihn braun. Daphnebitter.

β. Tannin fällt, die Wasserlösung Rückstand bitterlich oder bitter.

I. Basisches Bleiacetat trübt schwach, Schwefelsäure und Zucker röthen kaum.

1. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung beim Erwärmen braungrün; schmeckt kaum bitterlich. Gentianabitter.

2. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung braun; schmeckt eigenthümlich fast unerträglich bitter. Quassin.

1) Wird aber mitunter von der wässrigen Flüssigkeit so fest gehalten, dass in den Petroleumäther nichts übergeht.

- II.** Basisches Bleiacetat fällt stark, Schwefelsäure und Zucker färben allmählich schön kirschroth; schwach bitterlich. Cnicin.
- b.** Der in Wasser gelöste Rückstand trübt in der Kälte nicht, aber reducirt in der Wärme Goldchlorid.
- a.* Tannin trübt die Wasserlösung schwach; ammoniakalische Silberlösung wird nicht reducirt.
- Mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, entwickelt sich Ericinolgeruch, Fröhde's Reagens färbt schwarzbraun; Schwefelsäure und Zucker schön roth.
- Ledumbitter.
- β.* Tannin fällt die Wasserlösung, ammoniakalische Silberlösung wird reducirt.
- Mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, entwickelt sich schwacher Geruch des Menyanthol's.
- Trifoliumbitter.
- c.** Der in Wasser gelöste Rückstand fällt in der Kälte Goldchlorid, welches er in der Wärme nicht reducirt.
- Mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, giebt schwachen Benzoessäuregeruch. Centaureabitter.
- d.** Der in Wasser gelöste Rückstand fällt in der Kälte Goldchlorid, welches er in der Wärme reducirt. Schwefelsäure löst ihn zuerst braun, dann allmählig violett; nach dem Zusatze vom Wasser schnell schön violett. Salzsäure von 1,135 spec. Gewicht färbt ihn zuerst grün, dann schön blau. Absynthiin.

Chloroformrückstand.

- A.** Goldchlorid fällt nicht und wird nicht reducirt.
- a.** Gerbsäure fällt nicht. Der Rückstand schmeckt scharf. Schwefelsäure färbt ihn dunkelroth. Capsicin.
- b.** Gerbsäure fällt.
- a.* Basisches Bleiacetat fällt deutlich.

Mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, trübt es sich
zuerst, dann wird es braunroth und entwickelt
schwachen Benzoessäuregeruch. Cnicin.

β. Basisches Bleiäcfat trübt schwach oder nicht.

I. Schwefelsäure färbt braun.

1. Rückstand bitter.

aa. Stark bitter.

Quassin.

bb. Rückstand bitterlich.

Gentianabitter.

2. Rückstand scharf-schmeckend.

Daphnebitter.

II. Schwefelsäure färbt roth.

Coloquintenbitter.

B. Goldchlorid fällt in der Kälte nicht, wird aber in der Wärme reducirt.

a. Gerbsäure fällt nicht.

1. Wirkt auf Fische betäubend; schmeckt bitter.

Pikrotoxin.

2. Ist geschmacklos; Kalilauge färbt ihn rothbraun.

Aloëbestandtheil.

b. Gerbsäure fällt.

α. Ammoniakalische Silberlösung wird reducirt.

Mit verdünnter Schwefelsäure, sowie Fröhde's Reagens erhitzt, giebt starken Geruch des Menyanthol's.

Menyanthin.

β. Ammoniakalische Silberlösung wird nicht reducirt.

Mit concentrirter Schwefelsäure und Zucker färbt sich nach längerem Stehen prachtvoll carmoisinroth; mit verdünnter Schwefelsäure, sowie Fröhde's Reagens erhitzt, entwickelt intensiven Ericinogeruch.

Ericolin.

C. Goldchlorid fällt in der Kälte und wird in der Wärme nicht reducirt.

a. Gerbsäure fällt nicht.

Salpetersäure färbt violett; schmeckt kaum bitter.

Colchicin.

b. Gerbsäure fällt.

Mit Schwefelsäure erhitzt entwickelt es zuerst einen an Trifolium erinnernden Geruch, dann wird die Lösung rothbraun und mit dem Rothwerden wird der Geruch demjenigen der Benzoesäure ähnlich. Centaureabitter.

- D. Goldchlorid fällt in der Kälte und reducirt in der Wärme.**
 Schwefelsäure färbt braun, dann allmählich wird die Lösung schmutzigviolett. Wermuthbitter.

Die wässrige Flüssigkeit kann schliesslich mit Wolle behandelt und letztere, wenn sie gelb gefärbt erscheint, nach Brunner's Methode auf Pikrinsäure untersucht werden.



Thesen.

1. Die Erkennung der Natur eines pleuritischen Exudates ist nur mittelst der Probepunction sicher möglich und diese muss im Interesse des Kranken möglichst früh ausgeführt werden.
2. Die Ausführung der prophylactischen Tracheotomie mit gleichzeitiger Tamponade des Kehlkopfes ist immer bei allen grösseren Operationen in der Nähe der Mundhöhle zu empfehlen.
3. Wenn ein Bier nach der Fällung mit basischem Bleiacetat noch bitter schmeckt, so ist dasselbe mehr als verdächtig anzusehen.
4. Die Prognose bei den Schädelfracturen muss sehr vorsichtig gestellt werden.
5. Der Werth der Desinfectionsmittel bei der Cholera-Verbreitung ist noch nicht wissenschaftlich festgestellt.
6. Die Bedeutung der Obermeyerschen Spiratrics im Blute der Recurrenkranken ist augenblicklich räthselhaft.
7. Die Diagnose eines Aortenaneurysma ist nur in seltenen Fällen möglich.
8. Die Tracheotomie bei croupkranken Kindern ist immer indicirt.

