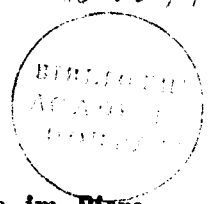
59277.

Separat-Abdruck a. d. Arch. d. Pharm. I. Bds. 4. Hft. 1874.)

D 60448



Ueber Nachweisung fremder Bitterstoffe im Biere.

Von Dragendorff, Professor in Dorpat.

Das von mir zur Abscheidung alkaloïdischer Körper angewandte Ausschüttelungsverfahren hat sich, wie aus meinen „Beiträgen zur gerichtlichen Chemie“ hervorgeht,*) und wie auch von anderer Seite anerkannt worden, auch zur Isolirung mancher stickstofffreier Pflanzenbestandtheile brauchbar erwiesen. Es lag desshalb die Frage nahe, ob nicht dasselbe bei Aufsuchung gewisser Bitterstoffe, welche hie und da in betrüglicher Absicht dem Biere beigemengt werden, Nutzen gewähren könne. Ich habe in Gemeinschaft mit den Herren Dr. Kubicki und Dr. Jundsill zur Entscheidung dieser Frage eine Anzahl von Versuchen unternommen, über welche, da sie in der That die Anwendbarkeit meiner Methode zum bezeichneten Zweck dargethan haben, ich hier einen kurzen Bericht**) vorlegen möchte.

Die ausgeführten Experimente zerfallen in 2 Gruppen, deren erstere besonders mit Herrn Kubicki und deren letztere mit Herrn Jundsill bearbeitet wurde.**) In der ersten dieser Gruppen handelte es sich zunächst um die Vorfrage, ob im

*) St. Petersburg 1871. Röttger. — cfr. p. 22 ff. und namentlich p. 282 ff.

**) Vergl. deren Doctor dissertat. Kubicki „Beitr. z. Ermittl. fremder Bitterstoffe im Biere“ u. Jundsill „Ueber die Ermittelung einiger Bitterstoffe im Biere.“ Dorpat 1873.

Malze oder dem gegohrenen Malzauszuge Bestandtheile vorhanden sind, welche, weil sie durch eine der zum Ausschütteln gebrauchten Flüssigkeiten der Wasserlösung entzogen werden, auf die Erkennung der mit ihnen isolirten Bitterstoffe störenden Einfluss ausüben können. Weiter aber und ganz besonders handelte es sich bei ihr um die Frage, welche der in praxi als Bierzusätze missbrauchten Bitterstoffe durch Ausschütteln gewonnen werden können. Als dann erkannt wurde, dass die Mehrzahl dieser Bitterstoffe sich durch Ausschütteln gewinnen lasse, dass aber bei den Identitätsreactionen einzelner gewisse, theils aus dem Malze, theils aus dem Hopfen stammende, normale Bierbestandtheile störend einwirken können, musste ferner in der zweiten Experimenten-Gruppe versucht werden, durch eine der Ausschüttelung voraufgehende Behandlung diese störenden Beimengungen zu beseitigen. Ein dazu geeignetes Mittel wurde aufgefunden und es lag nun weiter ob, zu prüfen, ob auch nach Anwendung desselben noch der Nachweis der fremden Bitterstoffe gelinge, oder ob und wie weit diese mit den normalen Bierbestandtheilen entfernt würden. Auch hier liess sich beweisen, dass für die Mehrzahl der fremden Zusätze und, wie ich hinzufügen kann, wohl für die wichtigeren derselben, der Nachweis nach Beseitigung der normalen Bierbitterstoffe gelingt. Aus dieser Thatsache ging nun endlich noch die weitere Frage hervor, bis zu welchen Quantitäten die Zuverlässigkeit des Nachweisungsverfahrens noch anerkannt werden darf.

Ich glaube zeigen zu können, dass durch die gleich näher zu beschreibende Verfahren Mengen der dem Biere in betrüglicher Absicht zugesetzten bitteren Stoffe entzogen werden, die nicht grösser sind, wie sie in der Praxis gebraucht werden, um einen bitteren Geschmack hervorzurufen. Wir haben den Eindruck gewonnen, dass die meisten selbst in sehr kleiner Quantität isolirt werden können. Wenn wir mit unseren Resultaten uns noch nicht völlig zufrieden erklären können, so liegt das vor Allem daran, dass wir nicht für alle von uns untersuchten Bitterstoffe scharfe, empfindliche Reactionen anwenden konnten, welche das, was wir isolirt zu haben

überzeugt sind, unzweifelhaft constatiren lassen. Jedenfalls glauben wir aber auch mit den Resultaten, welche wir bieten können, um einen Schritt der endlichen Lösung dieser wichtigen Frage näher gekommen zu sein. Identitätsreactionen, brauchbar zur Erkennung kleinster Mengen der fraglichen Hopfensurrogate, können auch halb durch Zufall einmal aufgefunden und dann leicht in den von mir aufgestellten Untersuchungsgang eingefügt werden. Nach solchen Reactionen zu suchen, ist augenblicklich noch, bei unserer dürftigen Kenntniss der meisten dieser Bitterstoffe, planloses Umherirren, viel Zeit in Anspruch nehmend und wenig Erfolg versprechend.

Da es sich darum handelte, womöglich ein Schema aufzustellen, nach welchem bei Bieruntersuchungen operirt werden kann, so haben wir ziemlich alle diejenigen bitteren Droguen, von denen einmal behauptet worden, dass sie von Bierbrauern missbraucht würden, in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen. Für eine Anzahl alkaloïdischer Stoffe war bereits durch meine früheren Arbeiten der Weg der Nachweisung geebnet und die Möglichkeit der letzteren bewiesen. Sie lassen sich ohne Weiteres in unser Schema einreihen. Auf Grundlage aller dieser Experimente kann ich, abgesehen von den normalen Bierbestandtheilen, augenblicklich über die bitteren Stoffe folgender Droguen Auskunft geben:

Quassia, Ledum palustre, Absinth, Menyanthes trifoliata, Cnicus benedictus, Erythraea Centaureum, Gentiana, Weidenrinde, Aloë, Pikrinsäure, Coloquinthen, Cocculi indici, Colchicumsamen, Daphne Mezereum, Capsicum, Belladonna, Bilsenkraut, Brechnuss. Auch über das Opium liesse sich auf Grundlage meiner früheren Versuche Manches sagen, indessen bin ich doch der Ueberzeugung, dass dieses Präparat nicht in der Praxis der Bierbrauer Verwendung findet. Aus letzterem Grunde verweise ich diejenigen, welche speciell Bier auf Opium untersuchen wollen, auf meine „Beiträge*) zur gericht-

*) Namentlich p. 165 ff.

lichen Chemie.“ Eine Berücksichtigung auch nur der wichtigeren Opiumalkaloïde hätte, wie ich meine, das zum Schluss dieser Arbeit zusammengestellte Schema unnöthig complicirter gemacht und der Uebersichtlichkeit desselben geschadet. Wird doch auch so schon mancher Leser mit mir darin übereinstimmen, dass noch verschiedene bittere Droguen von mir behandelt worden sind, die selten oder fast niemals zu dem angegebenen Zweck missbraucht worden sind. Nur weil mitunter durch bei den Bierconsumenten entstehende Gerüchte mit grosser Bestimmtheit auf eine der hier genannten bitteren Vegetabilien als Zusatz des Getränkes hingewiesen wird und weil dem Gerichtschemiker dann von Behörden, die nicht immer völlig sachverständig sind, der Auftrag zur Untersuchung gerade auf diese bitteren Stoffe gegeben wird, habe ich sie aufgenommen. Dem Gerichtschemiker, dem hier ein Wegweiser geboten werden soll, kommt es ja, wie in anderen Fällen, so auch hier, nicht nur darauf an, zu beweisen, dass ein betrüglicher Zusatz gemacht wurde, sondern ebenso, dass der Zusatz eines ihm namhaft gemachten Mittels nicht stattgefunden.

Möglich, dass sich auch darüber der eine oder andere Leser wundern wird, dass ich hier bittere Droguen berücksichtige, welche nicht eigentlich giftig und gesundheitsgefährlich sind, selbst solche, welche, wie z. B. der Wermuth, an einzelnen Orten mit Wissen der Consumenten ins Bier gelangen. Ihnen halte ich entgegen, dass der Bierconsument in der Mehrzahl der Fälle die Absicht hat, ein aus Malz und Hopfen hergestelltes Präparat zu trinken und dass jeder dritte ohne sein Wissen hinein gebrachte Stoff bei ihm eine Täuschung veranlasst, also eine Verfälschung ist. Und wird denn nicht der an sich unschädliche Stoff dem Biere als Ersatz des Hopfens zugemischt d. h. in der Absicht, letzteren zu ersetzen. Indem wir seine Anwesenheit constatiren, beweisen wir in den meisten Fällen, dass Hopfen, d. h. ein Bierbestandtheil, gespart worden ist, bei dem es durchaus nicht nur darauf ankommt, dass er dem Biere bitteren Geschmack ertheile.

Sehr gern hätte ich noch eine Substanz in diesem Untersuchungsgange berücksichtigt, die zwar selbst kaum dem Biere in der Absicht dieses bitter zu machen zugefügt wird, die uns aber doch als Beweismittel dienen könnte, dass dem Biere ein ungehöriger Zusatz gemacht worden. Ich meine die Cetrarsäure der als Verdickungsmittel dienenden isländischen Flechte. Leider war es aber bisher unmöglich, diese Säure durch eine der zum Ausschütteln angewendeten Flüssigkeiten zu isoliren.

Um Wiederholungen zu vermeiden, will ich diese Arbeit in 4 Abschnitte theilen und im ersten derselben eine Besprechung der benutzten Methoden und die Art, wie die geprüften Flüssigkeiten bereitet wurden, vornehmen, im zweiten über das Verhalten der normalen Bierbestandtheile bei Benutzung dieser Methoden, im dritten vom Verhalten der fremden Bitterstoffe sprechen, endlich im vierten ein Resumé und Schema aufstellen, nach welchem bei Bieruntersuchungen auf fremde Zusätze geprüft werden kann.

I. Wie ich schon zu Anfang dieser Abhandlung erwähnt habe, lag die Absicht vor, meinen Untersuchungsgang auf alkaloïdische Pflanzengifte ohne weitere Veränderung auch zur Auffindung der Bierverfälschungen zu verwerthen. Wenn nun auch für einzelne dieser letzteren sich später die Anbringung gewisser Modificationen der Methode als zweckmässig ergab, so fanden sich doch auch andererseits wieder einige wenige Bitterstoffe, bei denen die unveränderte Methode bessere Resultate gewährte, die desshalb auch für die Folge noch zur Isolirung derselben empfohlen werden kann. Aus letzterem Grunde will ich hier in der Kürze zunächst die erst bezeichnete Methode vorführen und erst dann auf eine Besprechung der angebrachten Modificationen eingehen. Auch bei den im 2. und 3. Abschnitt zu besprechenden Bitterstoffen werde ich ihr Verhalten bei Bearbeitung nach den beiden Methoden neben einanderstellen und zeigen, wo die eine oder andere den Vorzug verdient. Eine solche Vergleichung wird auch schon desshalb zweckmässig sein, weil man bei hierhergehörigen Experimenten stets darauf gefasst sein muss, nicht

nur einen, sondern mehrere Bitterstoffe verschiedener Abstammung vor sich zu haben.

Methode 1. Von dem zu untersuchenden Biere werden cc : 600 — 1000 CC. im Wasserbade zur Syrupconsistenz verdunstet, dann mit dem 3 — 4 fachen Volum möglichst fuselfreien Alkohols in eine Flasche gebracht und 24 Stunden kalt gestellt. Nach Ablauf dieser Zeit wird filtrirt, der Alkohol wieder abdestillirt und, nachdem die Flüssigkeit wiederum 12 — 20 Stunden kalt gestellt worden, aufs Neue filtrirt. Das Filtrat wird mit wenigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure gemengt und nun mit Petroleumäther in bekannter Weise ausgeschüttelt.*) Der wieder abgehobene Petroleumäther wird dann mit Wasser gewaschen und nachdem er wiederum abgetrennt worden, zur Beseitigung der letzten Antheile anhängender wässriger Flüssigkeit, durch ein trocknes Filter filtrirt; endlich auf mehrere Uhrgläser vertheilt und bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Letzteres ist zweckmässig, weil man unter solchen Umständen mitunter den einzelnen Hopfensurrogaten characteristischen Geruch am Rückstande wahrnehmen und durch denselben a priori auf das Vorhandensein eines fremden Zusatzes (oder ungewöhnlich grosser Mengen von Fusel) aufmerksam werden kann. Findet sich nach Verdunsten der Petroleumausschüttelung ein nennenswerther fester Rückstand vor, so muss versucht werden, durch mehrmalige Wiederholung der Petroleumätherausschüttelung eine Erschöpfung zu erreichen.

Es folgt dann eine Ausschüttelung der wässrigen Flüssigkeit mit Benzin, mit Chloroform und — nachdem die Reste des letzteren durch eine neue Behandlung mit Petroleumäther beseitigt worden, falls auf Alkaloïde Rücksicht zu nehmen ist, — Ausschüttelung der mit Ammoniak alkalisch gemachten wässrigen Flüssigkeit mit Benzin. Soll endlich noch das

*) Vergl. meine „Beiträge zur gerichtl. Chemie" p. 282 ff., wo die Einzelheiten noch genauer angegeben sind. Ich rathe namentlich auch auf die dort gegebenen Winke über Reinigung des Petroleumäthers zu achten.

Salicin der Weidenrinde aufgesucht werden, so gelingt dies durch eine Extraction der wässrigen Flüssigkeit mit Amylalkohol.

Wie schon angedeutet worden und wie im nächsten Abschnitte weiter ausgeführt werden soll, giebt auch normales Bier gewisse Bestandtheile, welche theils aus dem Malze, theils aus dem Hopfen stammen, an die drei zum Ausschütteln angewandten Flüssigkeiten ab. Neben dieser Unbequemlichkeit macht sich noch eine zweite und zwar die geltend, dass durch den zugemischten Alkohol kleine oder grössere Mengen Fusel in die Flüssigkeit gelangen können, welche in die Petroleumausschüttelungen eingehen und einerseits ein Urtheil darüber, ob das Bier nicht an sich ungewöhnliche Fuselmengen enthalte, erschweren, andererseits auch durch ihren Geruch das Erkennen kleiner Mengen aromatischer Pflanzenbestandtheile stören. Endlich scheint es, wenigstens für einige der zu suchenden Bitterstoffe, nicht gleichgültig zu sein, ob die sie enthaltende Lösung einmal oder zweimal eingedampft wird.

Methode 2. Knüpft an die bekannte Thatsache, welche schon W. Schmidt bei seiner Untersuchung des Bieres auf Pikrotoxin*) und die später namentlich auch Enders**) verwerthete, an, dass manche normale Bestandtheile des Bieres aus diesem durch basisch essigsaures Blei gefällt werden können, während Pikrotoxin und einige andere fremde Bierzusätze durch dasselbe nicht praecipitirt werden. 600 bis 1000 CC. Bier werden kurze Zeit erhitzt, um die grössere Menge gelöster Kohlensäure fortzuschaffen, dann wieder abgekühlt und solange mit basischem Bleiacetat versetzt, als noch durch dasselbe ein Niederschlag hervorgerufen wird, welchen letzteren man nach einigem Stehen abfiltrirt. Die durchgegangene Flüssigkeit wird vom überschüssig zugesetzten Blei durch die nöthige Menge von verd. Schwefelsäure befreit und wieder filtrirt. Bei beiden Filtrationen unterlasse man ein

*) Pharm. Ztschr. f. Russland. Ig. 1. p. 304 u. p. 414 (1862).
**) Arch. f. Pharm. 2. Reihe. B. 135. p. 209 (1868).

längeres Auswaschen mit destillirtem Wasser, weil durch dieses einzelne gefällte Stoffe in Lösung gebracht oder die Flüssigkeiten zu stark verdünnt werden. Ist das vom Bleisulfat abfiltrirte Fluidum, ohne concentrirt zu sein, bitter oder scharf schmeckend, so ist das Bier verdächtig. Man dampft nun im Wasserbade, nachdem man durch Ammoniak den grössten Theil der freien Säure neutralisirt hat, möglichst schnell bis auf cc. 180 bis 200 CC. (nicht zur Trockne) ein und führt die Ausschüttelungen der erkaltenden Flüssigkeit mit Petroleumäther, Benzin und Chloroform wie bei Methode 1 aus.

Da es beim Ausschütteln mit Petroleumäther und Benzin mitunter begegnet, dass die Flüssigkeiten in Folge vorhandener schleimiger Stoffe (Dextrin etc.) gelatinös werden und sich schlecht abtrennen, so wurde einigemale versucht, zunächst nach dem Eindampfen zur Syrupconsistenz Alkohol wie bei Meth. 1 zuzusetzen und die weitere Bearbeitung wie dort vorzunehmen. Der Erfolg entsprach den Erwartungen nicht. Auch hier blieb die gelatinöse Beschaffenheit nicht aus, die sich ohnehin besser durch Zusatz weniger Tropfen absoluten Alkohols vor dem Filtriren aufheben lässt und auch hier zeigten sich Störungen, die sich aus dem Fuselgehalt des Alkohols und dem wiederholten Eindampfen der Flüssigkeit erklären. Wir haben desshalb später diese Modification nicht mehr benutzt.

Um das Verhalten der normalen Bierbestandtheile kennen zu lernen, wurde theils mit ungegohrenen Malzauszügen, theils mit solchen nach überstandener Gährung, theils ohne Hopfen, theils nachdem sie längere Zeit mit Hopfen gekocht waren, endlich auch mit wässrigen Abkochungen des Hopfens experimentirt. Zur Anfertigung der Malzauszüge diente bei allen Versuchen dieselbe Malzsorte, welche in einer grösseren hiesigen Brauerei zur Bereitung des bayrischen Bieres gebraucht wird. Da es bei diesen und den Versuchen mit den Decocten der Hopfensurrogate auch darauf ankam, zu Controleproben etwas reichlicher Material bei der Hand zu haben, so wurden, wo nichts anderes gesagt ist, 50 g. der Drogue auf 1 Lit. Colatur ausgekocht.

Die Malzauszüge wurden stets aus 480 g. geschroteten Malzes mit 4 Lit. Brunnenwasser bei 40° C. durch etwa vierstündige Extraction hergestellt.

Den gehopften Malzauszügen wurden nach dem Coliren auf obige Menge Malz 10 g. Hopfen zugefügt und bei längerem Kochen der Mischung das verdampfende Wasser ersetzt.

Die Gährung der gegohrenen Malzauszüge wurde nach schnellem Abkühlen der Colatur durch nicht bittere Hefe, die zuvor einmal mit destillirtem Wasser gewaschen war, eingeleitet. Die gegohrenen Flüssigkeiten wurden dann, theils nachdem die Gährung bei cc. 20° C. verlaufen war, verbraucht, theils nachdem sie nach 24stündigem Stehen mit Hefe bei Zimmertemperatur einer 10tägigen Nachgährung bei cc. + 4° in geschlossenem Gefässe überlassen worden.

Der Kürze halber möge es mir gestattet sein, ersteres Präparat obergähriges, letzteres untergähriges Bier zu nennen, trotzdem bei Versuchen in diesem Maassstabe die Bezeichnung nicht für ganz correct gelten kann. Zu Versuchen mit verfälschtem Bier wurde letzteres in eben beschriebener Weise hergestellt, nur dass ausser der erwähnten Hopfenmenge noch grössere oder kleinere Quantitäten des Hopfensurrogates vor Einleitung der Fermentation zugefügt wurden.

Nachdem mit diesen selbstdargestellten Präparaten genügend Erfahrungen gesammelt waren, wir auch bereits das Verhalten der zu untersuchenden Bitterstoffe in wässrigen Auszügen kennen gelernt hatten und uns überzeugt hatten, dass die hier zu behandelnden Stoffe während der Gährung des Bieres nicht wesentlich verändert werden, wurden aus 4 verschiedenen hiesigen Brauereien (Flaschen-) Bierproben untersucht und zu weiteren Controleversuchen von derjenigen Sorte, in welcher auf keine Weise irgend etwas Fremdes nachgewiesen werden konnte, ein grösserer Vorrath angekauft. Es sind demnach alle mit künstlichen Mischungen

unternommenen Versuche mit ein und derselben Biersorte ausgeführt. Zu solchen Mischungen wurde in der Regel ein wässriger Auszug des fremden Bitterstoffes vor der Verarbeitung zugesetzt.

Was endlich die wässrigen Hopfenauszüge anbetrifft, so wurden auch sie aus der hier gebrauchten Hopfensorte durch Auskochen bereitet. Aus dem Mitgetheilten werden sich die im Verlauf dieser Arbeit zu brauchenden Ausdrücke Malzauszug, Auszug aus Hopfen oder einer andern bittern Substanz, gehopfter Malzauszug, obergähriger Malzauszug, untergähriger Malzauszug, ober- und untergähriger Malz-Hopfenauszug, gefälschtes Bier und Biermischung, derer ich mich der Kürze halber bedienen will, erklären.

II. Malzauszug und die gegohrenen Malzauszüge verhielten sich bei Bearbeitung nach Methode 1, ziemlich gleich, nur liess sich bei den letzteren im Rückstande ihrer ammoniakalischen Benzinauszüge ein Bestandtheil in geringen Mengen nachweisen, der mit Jodjodkalium, Phosphormolybdänsäure, Kaliumquecksilberjodid, Pikrinsäure, die den alkaloïdischen Körper bezeichnenden Reactionen lieferte. Dieser Rückstand zeigt bei Gegenwart von Wasser, desgl. beim Abdunsten seiner Aetherlösung Neigung zum Krystallisiren und die Krystalle sind in absolutem Alkohol schwerlöslich. Petroleumäther entnimmt der ammoniakalischen wässrigen Lösung nichts. Wir setzen voraus, hier das zuerst von Lermer*) beobachtete Alkaloïd des Bieres vor uns zu haben. Leider konnten wir bei der äusserst geringen Menge, in welcher wir es erhielten (auch durch Chloroform war es nicht reichlicher zu erlangen), keine characteristischen Reactionen dieses Körpers entdecken. Wir vermochten uns aber zu überzeugen, dass derselbe die dem Strychnin, Brucin, Atropin und Hyoscyamin zukommenden Identitätsreactionen nicht stört. Der Rückstand der alkalischen Benzinausschüttelung

*) Dinglers Polyt. Journ. 4. Reihe. Bd. 34. p. 159. 1867.

wird mit Schwefelsäure und Zucker schön roth gefärbt, ähnlich den Gallensäuren. Die Reaction wird hier und in den folgenden Fällen, wo von ihr die Rede ist, am Besten ausgeführt, indem man mit nur wenigen Tropfen reiner conc. Schwefelsäure gleichmässig benetzt, dann einige Körnchen nicht zu feinen Zuckerpulvers daraufstreut und nun stehen lässt.

Im Uebrigen fanden wir in der aus saurer Flüssigkeit dieser Objecte gewonnenen Petroleumätherausschüttelung neben fuselartigen Körpern geringe Mengen einer amorphen, wenig bitteren Substanz, die abgesehen davon, dass sie sich mit Schwefelsäure und etwas Zucker, sowie mit Schwefelsäure und wenig Galle schön roth, dann grün färbte, keine characteristischen Reactionen darbot. Drei- bis viermaliges Ausschütteln genügt, um die in Petroleum löslichen Bestandtheile fortzunehmen. Die Rückstände der folgenden Benzinausschüttelung waren etwas reichlicher, gleichfalls amorph und wenig bitter und in Aether völlig, in Alkokol ebenfalls, wenn auch nur langsam, löslich. Diese Rückstände lösten sich in conc. Schwefelsäure und Fröhde's Reagens*) bräunlich, in Salpetersäure mit blassgelber Farbe. Von Salzsäure wurden sie nur zum Theil und in der Kälte ohne Farbenveränderung aufgenommen. Erst beim Kochen wurde diese Lösung schwärzlichbraun. Sie entwickelten beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure**) keinen auffälligen Geruch. Schwefelsäure und Zucker färbte sich allmählig roth. Schwefelsäure und Galle spurweise roth. Jodjodkalium, Bromwasser, Gerbsäure, Kaliumquecksilberjodid fällten den in Wasser löslichen Theil des Rückstandes nicht, bas. Bleiacetat trübte ihn schwach und Kalilauge löste ihn nur mit blassgelblicher Farbe auf. Auch 5—6maliges Ausschütteln mit Benzin genügt nicht, um die Flüssigkeit völlig zu erschöpfen.

*) Auf je 1 CC. conc. Schwefelsäure 1 Ctgr. molybdänsaures Natron.

**) Ueberall, wo keine andere Angabe der Concentration gemacht ist, meine ich eine Mischung mit 10% Schwefelsäurehydrat.

Die Chloroformausschüttelungen lieferten reichlichere Rückstände, stark bitter, letzteres namentlich bei Verarbeitung des gegohrenen Malzauszuges. Die Rückstände sind amorph, auch aus ihrer Alkohol- und Aetherlösung lässt sich nichts Krystallinisches gewinnen; in Aether sind sie nur theilweise löslich. Der in Aether lösliche Antheil wird in Wasserlösung durch Jodjodkalium, Phosphormolybdänsäure und durch Tannin schwach gefällt. Er reducirt beim Erwärmen ammoniakalische Silberlösung. Gegen die übrigen Reagentien verhalten sich die Rückstände wie dasjenige der Benzinausschüttelung.

Eine Bearbeitung der gegohrenen Hopfenauszüge, bei der das Ansäuern mit Schwefelsäure vor dem Ausschütteln unterblieb, giebt dasselbe Resultat, wie die nach Methode 1.

Die nach Methode 1 untersuchten Hopfenauszüge, gehopften Malzauszüge und gegohrenen Malz-Hopfenauszüge liessen gleichfalls untereinander und mit den ebenbesprochenen Malzauszügen ziemlich übereinstimmendes Verhalten erkennen. Ich kann mich desshalb darauf beschränken, die geringen Abweichungen hier anzugeben, die sie von den ebenerwähnten Präparaten darboten und zu erklären, dass wenn nicht besonders das Gegentheil bemerkt wird, alle bereits angeführten Reactionen bei ihnen versucht und gleiches Resultat ergeben haben. Der Rückstand der Petroleumätherausschüttelung war etwas bitterer, als der der Malzauszüge, klebrig, in Aether und in Alkohol völlig, in warmem Wasser nur zum kleinsten Theile auflöslich. Letztere Lösung wird durch bas. Bleiacetat, aber nicht durch Tannin gefällt. Der aus Hopfendecocten gewonnene Rückstand wird durch Fröhde's Reagens roth, dann braun und grün gelöst, durch Schwefelsäure roth und dann schnell braun. Durch Schwefelsäure und Zucker färbt er sich braun und nur am Rande etwas roth, durch Schwefelsäure und Galle braun. Rauchende Salzsäure färbt auch beim Erhitzen wenig. Ammoniakalische Silberlösung wird nicht reducirt. In gehopften Malzauszügen erkennt man diese Reactionen nicht deutlich. Dreimaliges Ausschütteln erschöpft ziemlich vollständig.

Der Benzinrückstand fällt durch seinen in Wasser löslichen Antheil bas. Bleiacetat stärker, als der Petroleumrückstand, verhält sich aber im Uebrigen demselben ähnlich (der des Hopfendecoctes auch dem Fröhde'schen Reagens gegenüber). Ausserdem trübt er Tanninlösung schwach. Rauchende Salzsäure färbt ihn in der Hitze bräunlich. Sechsmaliges Ausschütteln erschöpft ziemlich vollständig.

Aehnliches gilt vom Chloroformrückstande, bei welchem nur die Reaction mit Fröhde's Reagens nicht so rein hervortritt und welcher, wenn reines Hopfendecoct genommen wird, ammoniakalische Silberlösung nicht reducirt. Fünfmaliges Ausschütteln erschöpft ziemlich vollständig.

Die ammoniakalische Ausschüttelung des Hopfens giebt keinen alkaloïdisch reagirenden Rückstand. Auch beim Hopfen macht es keinen Unterschied, ob man vor dem Ausschütteln verd. Schwefelsäure zugesetzt hat, oder nicht.

Ziehen wir aus den mitgetheilten Präliminarversuchen ein Facit, so ergiebt sich, dass bei Untersuchung normalen Bieres nach Methode 1 sich finden muss:

Im Rückstande der Petroleumätherausschüttelung

1) Eine amorphe, in Aether und Alkohol lösliche, schwach bittere Masse, die sich im Wasser nur zum Theil löst, theils aus dem Malz, theils aus dem Hopfen stammend.

2) Eine Substanz, welche durch bas. Bleiacetat gefällt wird, aus dem Hopfen stammend.

3) Eine Substanz, welche durch Fröhde's Reagens anfangs schön roth wird, aus dem Hopfen stammend.

4) Eine Substanz, welche durch Schwefelsäure und Zucker und durch Schwefelsäure und Galle anfangs roth wird, aus dem Malze stammend.

Die Substanzen 3 und 4 beeinflussen bei gleichzeitiger Anwesenheit sich in den angegebenen Reactionen etwas.

Im Rückstande der Benzinausschüttelung begegnen wir denselben Bestandtheilen, nur reichlicher, wesshalb auch der ganze Rückstand stärker bitter schmeckt. Ausserdem

5) einer Substanz, welche beim Kochen mit conc. Salzsäure diese schwarzbraun färbt und welche aus dem Malze stammt.

6) Eine Substanz, welche sich mit Tannin trübt, aus dem Hopfen.

Der Rückstand der Chloroformausschüttelung enthält gleichfalls namentlich die in 1, 2, 5, 6 bezeichneten Substanzen, zum Theil noch reichlicher, als die vorigen Extracte, ausserdem noch

7) Spuren einer Substanz, welche durch Jodjodkalium und Phosphormolybdänsäure fällbar ist, aus dem Malze.

8) Eine Substanz, welche beim Erhitzen aus ammoniakalischer Silberlösung Silber abscheidet. Sie stammt aus dem Malze.

Im Rückstande der ammoniakalischen Benzinausschüttelung kommt ausser etwas reichlicherer Menge des in 4 und in 7 erwähnten Körpers noch vor

9) ein namentlich aus Aether krystallisirender Stoff, der in Alkohol schwerlöslich ist und der bei der Gährung des Malzauszuges entstanden ist.

Bei Besprechung der mit Methode 2 erlangten Resultate kann ich mich kürzer fassen. Ich beschränke mich darauf, anzugeben, wie sich Hopfendecoct und Bier derselben gegenüber verhalten.

A. Hopfen. Ein Petroleumätherrückstand ist kaum vorhanden und schwach bitter.

Der Benzinrückstand ist gering gelbbraun, wenig bitter, in Aether und Alkohol löslich. Schwefelsäure und Fröhde's Reagens färben nur braun. Basisches Bleiacetat fällt nicht, ammoniakalische Silberlösung reducirt nicht. Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt schwachen Hopfengeruch.

Aehnliches wurde am, nur wenig reichlicheren Chloroformrückstande wahrgenommen, nur tritt mit basischem Bleiacetat ein stärkerer Niederschlag ein. Der denselben veranlassende Körper ist ein kleiner Rest des Hopfenbitters, welcher durch die Bleibehandlung nicht beseitigt wurde. Je weniger Volum der Hopfenauszug vor dieser Bleibehandlung besitzt, um so geringer wird die Reaction hier ausfallen. Schwefelsäure und Zucker lassen erst nach längerem Einwirken am Rande des Gemisches eine kaum erkennbare rothe Zone entstehen.

B. Bier. Petroleumätherrückstand fast gleich Null.

Benzinrückstand gering, nicht bitter, sonst wie der des Hopfens. Goldchlorid veranlasst in ihm keine Fällung und wird beim Erwärmen mit ihm nicht reducirt.

Chloroformrückstand gleichfalls unbedeutend. Verhalten dem vorigen ähnlich. Dass auch hier bas. Bleiacetat keinen Niederschlag bewirkt, erklärt sich wohl daraus, dass in Gemeinschaft mit anderen Bierbestandtheilen die Fällung des Hopfenbitters durch dieses Reagens noch vollständiger wird als in reinem Hopfenauszuge.

Vergleichen wir dies Resultat mit dem nach Methode 1 gewonnenen, so müssen wir dasselbe als sehr günstig bezeichnen. Es fehlen hier namentlich die in 2, 3, 4, 6, 7, 8 bezeichneten Körper, die gerade die Nachweisung anderer Bitterstoffe erschweren können. Es rechtfertigt den Rath, stets, wo nicht der zu suchende Bitterstoff selbst durch Bleiacetat beseitigt wird, die Prüfung nach Methode 2 vorzunehmen.

III. Die schon in der Einleitung genannten bitteren Substanzen zeigen bei Bearbeitung nach den beiden Methoden folgende Eigenschaften.

1) Quassia. Abkochungen aus 50 g. des geraspelten Holzes, deren Colatur cc. 1 Lit. betrug, wurden zunächst nach Methode 1 untersucht.

Der Rückstand der Petroleumätherausschüttelung war gering amorph, farblos, bitter, in Weingeist völlig, in Wasser zum kleinsten Theile löslich. In der Wasserlösung bewirkte Gerbsäure und bas. Bleiacetat keinen Niederschlag. Schwefelsäure löste braun, Fröhde's Reagens roth, dann braun und grün.

Die Benzinausschüttelung gab einen äusserst bitter schmeckenden, terpenthinartigen, gelben, amorphen, in absolutem Alkohol fast vollkommen löslichen Rückstand, der in wasserfreiem Aether sehr schwerlöslich war und auch von Wasser nur zum Theil aufgenommen wurde. In

letzterer Lösung bewirkte Tannin reichlichen weissen Niederschlag: bas. Bleiacetat trübte sie schwach; ammoniakalische Silberlösung färbte sich mit derselben gelblich, wurde aber beim Erwärmen nicht reducirt. Goldchlorid trübte die wässrige Lösung nicht und wurde auch beim Erwärmen durch sie nicht reducirt. Eisenchlorid bewirkte beim Erwärmen mit dem wässrigen Auszuge braune Färbung desselben. Conc. Schwefelsäure und Fröhde's Reagens lösen den Rückstand dunkelbraun und die Lösung in letzterem wird später grün, Schwefelsäure und Zucker färben ihn allmählig roth, Schwefelsäure und Galle gleichfalls. Kalte conc. Salzsäure löst den Rückstand grün und die Lösung wird beim Erhitzen braunschwarz, ohne getrübt zu werden. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wurde kein auffallender Geruch entwickelt. Fünfmalige Wiederholung der Ausschüttelung reicht zu fast völliger Erschöpfung aus.

Die Chloroformausschüttelung hinterlässt einen Rückstand, welcher dem der Benzinausschüttelung in seinem Verhalten gleich war und welcher wie dieser nicht krystallinisch erhalten werden konnte. Es ist auffällig, dass nachdem mit Benzin die wässrige Flüssigkeit fast erschöpft wurde, sie an Chloroform neue Mengen eines Bestandtheiles abgab, welcher in seinen Eigenschaften mit dem durch Benzin gewonnenen übereinstimmt. Etwas Aehnliches wiederholt sich fast bei allen untersuchten bitteren Droguen. Man kann in einzelnen Fällen gewiss an 2 verschiedene Körper denken, die in ihren wesentlichen Reactionen mit einander übereinstimmen, dies überall zu thun, nehme ich aber Anstand. Es scheint hiebei in vielen Fällen auf die Gegenwart dritter Substanzen anzukommen, die im Stande sind, indem sie selbst in das Benzin übergehen, ein gewisses Quantum von Bitterstoffen mit in dieses überzuführen. In anderen Fällen scheint gerade durch dritte Bestandtheile des Wasserauszuges ein Theil des wesentlichen Bitterstoffes in diesem zurückgehalten zu werden, so lange nur das minder energisch lösende Benzin einwirkt, aber abgegeben zu werden, wenn ein Conflict mit

dem reichlicher und leichter lösenden Chloroform herbeigeführt wird.

Der Rückstand der Benzinausschüttelung aus alkalischer Lösung enthielt nichts Wesentliches, namentlich nichts alkaloïdisch reagirendes. Es war gleichgültig, ob man das Decoct vor dem Ausschütteln mit Schwefelsäure angesäuert hatte, oder nicht.

Mit Quassia gefälschtes Bier d. h. ein Malzauszug, in welchem 10 g. Quassia auf 4 Lit. Flüssigkeit vor dem Gähren zugefügt waren, gaben ähnliche Rückstände der Ausschüttelungen, wie die des Quassiadecoctes, nur dass dieselben sich in Aether auflösen liessen, weil die aus dem Biere aufgenommenen Stoffe modificirend auf die Löslichkeit einwirkten. Als wesentliche Unterschiede von den Ausschüttelungen des reinen Bieres sind hervorzuheben: die so bedeutend grössere Bitterkeit des Rückstandes und der viel reichlichere Niederschlag, welcher in seiner Wasserlösung durch Tannin hervorgerufen wird.

Das Lösliche aus 1 g. Quassia 600 CC. Bier zugesetzt, lässt sich nach dieser Methode noch mit Sicherheit erkennen.

Abkochungen des Quassiaholzes der ersterwähnten Concentration gaben, nach Methode 2 untersucht, an Petroleumäther kaum durch das Auge erkennbare Mengen einer sehr bitter schmeckenden Substanz ab.

Der Rückstand der Benzinausschüttelung war farblos, nicht sehr reichlich aber fast unerträglich bitter. Sein Verhalten gegen Lösungsmittel, Tannin, bas. Bleiacetat, ammoniakalische Silberlösung, Goldchlorid, Schwefelsäure, Fröhde's Reagens etc. entsprach dem des nach Methode 1 isolirten Rückstandes. Schwefelsäure und Zucker färbten kaum spurweise roth.

Aehnliches wurde beim Rückstande der Chloroformausschüttelung wahrgenommen. Der wesentliche Unterschied bei Bearbeitung des Decoctes nach dieser zweiten Methode bestand darin, dass die Rückstände, namentlich der des Benzinextractes, reineres Quassin darboten, denn die

angegebenen Reactionen stimmen mit denen des reinen Quassins überein.

Die aus einer Abkochung von je 25 g. Hopfen und Quassia abgeschiedenen Massen entsprachen genau denen des reinen Quassiadecoctes. Es war auch nicht die geringste Störung der Quassiareactionen durch Hopfenbestandtheile bemerkbar. Namentlich muss hervorgehoben werden, dass durch die Bleibehandlung der Malzbestandtheil des Bieres entfernt war, welcher durch Tannin gefällt wird, dass hier also der durch Gerbsäure erzielte Niederschlag als reine Quassiareaction aufzufassen ist.

Biermischungen, welche das Lösliche aus 2 g. Quassia auf 600 CC. Bier enthalten, geben ein nach der Bleifällung bitter schmeckendes Filtrat, welches schon dadurch verdächtig war. In den Ausschüttelungen von Biermischungen war noch ein Zusatz des Löslichen von 0,25 g. Quassiaholz auf 600 CC. Bier erkennbar (0,04%). Es trat hier sowohl die Gerbstofffällung noch deutlich ein, wie auch die eigenthümliche Bitterkeit des Quassins noch unverkennbar war. Diese Menge Quassia erhöht die Bitterkeit des Bieres nur wenig.

2) Ledum palustre. Die Versuche, einen der im genannten Kraute vorkommenden gut characterisirten Bestandtheil nach Methode 1 aufzufinden, blieben resultatlos. Das äth. Oel liess sich in der Petroleumätherausschüttelung nicht sicher darthun, vielleicht weil ein Kraut genommen war, welches schon jahrelang in der Sammlung des pharm. Instituts vorräthig gehalten war. Das Ericolin war gleichfalls nicht aufzufinden, wahrscheinlich weil es bereits beim Eindampfen des Decoctes zersetzt war. Und auch die eisengrünende Gerbsäure, die übrigens in die 3 zum Ausschütteln angewendeten Flüssigkeiten nicht übergeht, bot gleichfalls keine genügenden Angriffspunkte dar, schon desshalb nicht, weil der Gerbstoff bei der Gährung des Bieres und bei der Verarbeitung nach Methode 1 sich ganz oder grösstentheils zersetzt, abgesehen davon, dass eine Reaction der Gerbsäure immer noch nicht sicher die Beimengung des Ledum bewiesen hätte.

Viel befriedigender fielen die Versuche mit Meth. 2 aus.

Der nach derselben hergestellte Rückstand der Petroleumätherausschüttelung war gering und präsentirte sich unter dem Mikroskope in der Form öliger Tröpfchen. Er hatte schwach bittern Geschmack und den Geruch des Ledumöles, gab aber von den durch Trapp*) bekannt gewordenen Reactionen desselben nur diejenige mit rauchender Salpetersäure (schnell vorübergehende Violettfärbung). Durch 2maliges Ausschütteln mit Petroleum war alles darin Lösliche zu extrahiren.

Benzin lieferte einen harzigen, blassgelb gefärbten Rückstand von ziemlich intensiver Bitterkeit, welcher sowohl in Alkohol wie in Aether vollständig löslich war, aber auch aus Solutionen in diesen Vehikeln sich nicht krystallinisch abschied. Auch in warmem Wasser wurde er grösstentheils gelöst und dann durch bas. Bleiacetat nicht, durch Tannin nur spurweise gefällt; die wässrige Lösung reducirte in der Wärme ammoniakalische Silberlösung nicht, sie gab in der Kälte mit Goldchlorid keine Trübung, reducirte dasselbe aber in der Wärme unter Entwickelung des characteristischen Ericinolgeruches. Derselbe Geruch wurde sehr deutlich wahrgenommen, wenn der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure gekocht wurde. Conc. Schwefelsäure löst den Rückstand gelbbraun, Fröhde's Reagens schwarzbraun, rauchende Salpetersäure gelb, rauchende Salzsäure bräunlich. Mit Schwefelsäure und Zucker wird der Rückstand allmählig schön roth.

Der Rückstand des Chloroformauszuges war bedeutender als der vorige und fast farblos, er gab auch die Ericinolreaction sehr intensiv und die Schwefelsäure-Zucker-Reaction sehr elegant, er stimmte in den übrigen Reactionen fast durchweg mit dem Rückstande der Benzinausschüttelung überein, nur entstanden in seinem Wasserauszuge durch Tannin und durch bas. Bleiacetat-Niederschläge.

*) Pharm. Ztschr. f. Russland. Jg. 7. p. 637. (1868).

Bei einem mit möglichst reinem Ericolin angestellten Gegenversuche wurden ähnliche Resultate erlangt, namentlich waren auch hier die Reactionen mit warmer verdünnter Schwefelsäure, sowie mit conc. Schwefelsäure und Zucker ganz dieselben. Auf sie und auf das Verhalten gegen Goldchlorid ist bei der Untersuchung auf Ericolin besonderes Gewicht zu legen.

Die vorhin geschilderten Versuche waren zunächst mit ungetrocknetem, frisch gesammeltem Ledumkraute ausgeführt. Eine Wiederholung derselben mit gleich grosser Menge getrockneten Krautes gab ein gleich günstiges Resultat.

Als dann eine Abkochung von je 25 g. getrockneten Ledumkrautes und Hopfens in derselben Weise nach Meth. 2 verarbeitet wurde, war auch hier keine Spur einer von Hopfenbestandtheilen veranlassten Störung zu bemerken. Die massgebenden Reactionen fielen völlig ebenso aus, wie bei Untersuchung des Porschdecoctes.

Gleiches Resultat ergab die Analyse von Biermischungen, welche 3 g. Ledum auf 580 CC. Bier enthielten. Selbst noch 1 g. des Krautes auf die gleiche Menge Bier (0,17 %) wäre zu erkennen, wenn man daneben zum Vergleich einen Controlversuch mit Ericolin oder Ledumabkochung unternehmen würde. Ein derartiger Zusatz ist am Biere durch den Geschmack nicht mehr zu beobachten.

3) Absynth. Auch hier wurde zuerst eine Abkochung von 50 g. Wermuth auf 1 Lit. Colatur bereitet und nach Methode 1 analysirt.

Der Petroleumätherauszug hinterliess geringen Rückstand in Form öliger Tropfen, welche allmählig verharzten und welche keine sonderlich characteristische Reaction darboten.

Reichlicher war der Rückstand der Benzinausschüttelung. Er war amorph, grüngefärbt, bitter mit dem für Absynthin eigenthümlichen Nachgeschmack und fast vollständig in Alkohol und in Aether, auch theilweise in Wasser löslich. Tannin gab im wässrigen Auszuge dieses Rückstandes weissen Niederschlag; bas. Bleiacetat

fällte nicht. Conc. Schwefelsäure und Fröhde's Reagens bewirkten die für Absynthin characteristische Farbenreaction: braune Färbung, die allmählig in Violettblau übergeht.

Der Rückstand der Chloroformextracte war gleichfalls ziemlich reichlich und entsprach in seinen Reactionen dem Benzinrückstande.

Dem ammoniakalisch gemachten Absynthauszuge entzog Benzin nichts.

Mit Wermuth gefälschtes Bier ergab, auch wenn er dem letzteren (10 g. auf 4 Lit. Malzauszug und 10 g. Hopfen) vor dem Gähren zugesetzt war, ein gleiches Resultat. In Biermischungen, welche das Lösliche aus 1 g. Absynth auf 600 CC. Flüssigkeit enthielten, waren die Reactionen des Absynthins noch deutlich zu erlangen.

Bei der Untersuchung eines Wermuthdecoctes nach Methode 2 extrahirte Petroleumäther eine aus öligen Tropfen bestehende, nicht bittere Masse, welche mit Schwefelsäure sehr reine Reactionen des Absynthins gab und als ein Gemenge von geringen Spuren des letzterwähnten Glycosides mit dem äth. Wermuthöl, (welches durch Schwefelsäure nicht violett wird), darstellte. Der Geruch des Oeles war am Rückstande deutlich zu erkennen.

Der Rückstand der Benzinausschüttelung war sehr reichlich, amorph, dunkelgrün und sehr bitter. In Aether und in Alkohol war er leichtlöslich und schied sich aus ihnen wieder amorph ab, Wasser löste gleichfalls und in dieser Lösung gab Tannin starken weissen Niederschlag, während bas. Bleiacetat nicht fällte. Ammoniakalische Silberlösung wurde durch die erwärmte Lösung nicht reducirt, wohl aber Goldchlorid, mit dem auch schon in der Kälte ein gelber Niederschlag entstand. Beim Kochen des Rückstandes mit verdünnter Schwefelsäure tritt geringe Trübung ein und es entwickelt sich ein schwach aromatischer Geruch, der aber zu Verwechselungen mit dem Ericinol keinen Anlass bietet. Schwefelsäure und Fröhde's Reagens lösen auch diesen Rückstand braun,

worauf allmählig beim Stehen im Uhrgläschen violettblaue Färbung eintritt. Will man diese wichtigste Reaction des Absynthins gut beobachten, so muss man nicht zuviel der Benzinausschüttelung auf dem Uhrgläschen verdunsten. Es ist ferner erwähnenswerth, dass ein Tropfen Wasser in der noch braunen Schwefelsäurelösung sofort die violette Färbung eintreten lässt und dass in dieser Weise der massgebende Versuch wohl am Besten ausgeführt wird. Conc. Salzsäure (1,135 sp. Gew.) färbt den Rückstand zuerst grün, dann schön und ziemlich hell blau, rauchende Salzsäure giebt nur blaugrüne und rauchende Salpetersäure braune Färbung. Schwefelsäure und Zucker färben nur braun. Die mit gesperrter Schrift gedruckten Reactionen treten ganz in ähnlicher Weise auch mit reinem Absynthin ein. Durch sechsmalige Erneuerung der Benzinextraction liess sich die Flüssigkeit fast erschöpfen.

Chloroform lieferte eine gleichfalls dunkelgrüne amorphe aber weniger bittere Masse, welche ähnliche Eigenschaften, wie die durch Benzin gewonnene darbot, aber bei der die Schwefelsäureprobe weit weniger rein ausfiel. Letzteres ist wohl ein Beweis, dass hier nur noch wenig Absynthin neben reichlichen Mengen eines bisher nicht näher bekannten Körpers vorlag.

Mischungen aus gleichen Theilen Hopfen und Wermuthkraut gaben bei Untersuchung mittelst Methode 2 ein gleiches Resultat. Auch hier verursachte keines der Hopfenbestandtheile eine Störung der Absynthinreactionen.

In Biermischungen war noch ein Zusatz von 0,1 g. Wermuth auf 580 CC. Bier, der auf den Geschmack des Bieres ohne Einfluss ist, erkennbar (0,017%).

4) Menyanthes trifoliata. Decocte von gleicher Concentration, wie die bei den voraufgehend besprochenen bitteren Droguen gaben bei Untersuchung nach Meth. 1 folgendes Resultat.

Der Petroleumätherauszug hinterliess geringen, amorphen, schwach bitteren Rückstand, der eigenthümlich roch

und mit conc. Schwefelsäure sich schön roth, allmählig violett färbte. Fröhde's Reagens löste schmutzig braun. Ein Theil des Rückstandes war in warmem Wasser löslich und wurde aus dieser Lösung durch Gerbstoff als Trübung niedergeschlagen.

Benzin nahm reichlichere Mengen einer Substanz auf, welche beim Verdunsten amorph und grüngefärbt hinterblieb, sich in wasserfreiem Aether nicht und in warmem Wasser nur zum Theil löste. Auch in dieser Solution bewirkte Tannin eine Trübung. Ammoniakalische Silberlösung wurde durch die wässrige Lösung beim Erwärmen reducirt. Wurde der Rückstand mit conc. Salzsäure erhitzt, so färbte sich diese braun und gab den characteristischen Geruch des Menyantholes, welcher letzterer aber bedeutend deutlicher wargenommen wurde, wenn man mit verdünnter Schwefelsäure erhitzte bis Trübung und Abscheidung öliger Tropfen erfolgte. Diese Reactionen kommen dem Menyanthin zu; eine andere ihm gleichfalls zugeschriebene, die Rothviolettfärbung durch conc. Schwefelsäure wurde nicht bemerkt, vielleicht weil andere mit abgeschiedene Körper sie verhinderten. Auch bei vorsichtigem Erwärmen mit etwas verdünnter Schwefelsäure in der Art, wie man auf Narcotin etc. reagirt,*) liess sich eine Violettfärbung nicht erkennen.

Noch reichlicher als durch Benzin wurde ein ähnlich sich verhaltender Körper durch Chloroform isolirt. Auch er war in absolutem Aether unlöslich, gab mit Tannin einen deutlichen Niederschlag und die Menyantholreaction, sowie die Silberreaction deutlicher als der Rückstand der Benzinausschüttelung.

In den Benzinauszügen des ammoniakalisch gemachten Auszuges war nichts Characteristisches aufzufinden.

Mit Bitterklee verfälschtes Bier gab im Ganzen ähnliche Resultate, nur war der Rückstand der Benzinausschüttelung fast vollständig in Aether löslich und gewann

*) Vergl. „Beitr. z. gerichtl. Chemie“ p. 140.

man gerade durch den in Aether löslichen Antheil die Menyantholreactionen. Die Chloroformausschüttelung lieferte dagegen ein in absolutem Aether nur theilweise lösliches Residuum, dessen in Aether unlöslicher Theil in sehr befriedigender Weise die ebenerwähnte Reaction darbot.

Nach der Meth. 1 konnte in Biermischungen, welche auf 600 CC. Flüssigkeit das Lösliche aus 5 g. Menyanthes trifoliata enthielten, der Zusatz dargethan werden.

Methode 2 brachte bei Untersuchung des Dreiblattdecoctes Folgendes zur Anschauung:

Der Petroleumätherauszug ergab sehr geringen Rückstand mit dem Geruche des Krautes. Derselbe wurde durch Schwefelsäure nur allmählig blass bräunlich, nicht violett gefärbt.

Der Benzinauszug enthielt reichlichere Mengen einer amorphen, hellgrün gefärbten, bitterlich schmeckenden und in Aether wie Alkohol völlig löslichen Substanz, die auch grösstentheils von warmem Wasser aufgenommen wurde. In der wässrigen Solution gab Gerbsäure weissen Niederschlag, bas. Bleiacetat nur geringe Trübung. Ammoniakalische Silberlösung wurde beim Erwärmen mit ihr reducirt, desgl. Goldchlorid, welches in der kalten Lösung keinen Niederschlag hervorrief. Gegen verd. und conc. Schwefelsäure, sowie gegen Salzsäure verhielt sich der Rückstand ähnlich dem nach Meth. 1 mittelst Benzin gewonnenen. Sechsmalige Behandlung mit Benzin genügte, um zu erschöpfen.

Der Rückstand der Chloroformausschüttelung war gleichfalls bedeutend und im Ganzen dem der Benzinauszüge ähnlich. Nur entstand in der wässrigen Lösung desselben durch bas. Bleiacetat ein starker Niederschlag und traten auch die Reactionen mit Tannin, ammoniakalische Silberlösung, verdünnte Schwefelsäure, hier viel prägnanter ein.

Alles Angegebene spricht dafür, dass hier das Menyanthin isolirt wurde und zwar durch Benzin in bedeutend geringerer Menge, wie durch Chloroform. Nur die Reaction

mit conc. Schwefelsäure trat an den Rückständen, wie bereits bemerkt, nicht so ein, wie man das nach Kromayer*) erwarten sollte. Ist aber auch wohl die Violettfärbung mit dieser Säure wirklich dem reinen Menyanthin zukommend, sollte sie nicht vielleicht von der Gegenwart dritter Körper abhängig sein? Wenn man den Chloroformrückstand mit Zucker und conc. Schwefelsäure behandelt, so wird er allmählig schön roth. Bei dem in unserm Laboratorium dargestellten Menyanthin beobachtete man dasselbe.

Die aus Mischungen gleicher Gewichtstheile Hopfen und Dreiblattkrautes dargestellten Rückstände wichen durchaus nicht von den eben beschriebenen ab.

Biermischungen aus 3 g. Bitterklee mit 600 CC. Bier hergestellt, gestatteten den Nachweis des ersteren in völlig befriedigender Weise. Bei gleichzeitiger Ausführung von Parallelversuchen liesse sich auch wohl noch ein Zusatz von 0,17 % des Krautes im Biere erkennen (1 g. auf 600 CC.). Auch diese Beimischung dürfte durch den Geschmack nicht mehr festzustellen sein.

5) Cnicus benedictus. Nach Methode 1 wurde aus dem Cardobenedictendecocte erhalten:

Ein sehr geringer Rückstand der Petroleumausschüttelung, nicht bitter und ohne besondere Reaction gegen Schwefelsäure und Fröhdes Reagens.

Ein ziemlich bedeutender grüner Rückstand der Benzinausschüttelung, amorph, bitterschmeckend, theilweise in wasserfreiem Aether, sowie in Wasser, und völlig in Alkohol löslich. Der in Aether unlösliche Theil färbte sich mit kalter conc. Salzsäure grün, mit warmer unter Abscheidung öliger Tropfen braun, mit Salzsäuredämpfen anfangs blutroth, dann braun. Conc. Schwefelsäure, ebenso Fröhde's Reagens gaben blutrothe, dann braunrothe Färbung.

Chloroform entzog noch grössere Mengen Substanz von ähnlichen Reactionen, aber geringerer Bitterkeit.

*) „Die Bitterstoffe" p. 28.

Die ammoniakalische Flüssigkeit gab an Benzin nichts Characteristisches ab.

Mit Cnicus benedictus gefälschtes Bier gab ähnliche Rückstände wie das Decoct des Krautes, doch waren die mit Benzin erhaltenen in Aether fast völlig löslich.

Bei Prüfung des Decoctes nach Methode 2 resultirten Rückstände, welche in mehrfacher Beziehung von den eben beschriebenen abweichen.

Derjenige der Petroleumätherausschüttelung war so gering, dass er nicht weiter untersucht werden konnte.

Derjenige nach Behandlung mit Benzin war gleichfalls ziemlich gering, blassgelblich, schwach bitter schmeckend, in Alkohol und in Aether völlig, in heissem Wasser grösstentheils löslich, aus allen Lösungsmitteln amorph hinterbleibend. In den wässrigen Lösungen entstand weder durch Gerbsäure, noch durch bas. Bleiacetat, noch durch Goldchlorid ein Niederschlag. Goldchlorid und ammoniakalische Silberlösung wurden durch dieselbe auch in der Wärme nicht reducirt und mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, entstand kein an Menyanthol oder Ericinol erinnernder Geruch. Die Grünfärbung mit conc. Salzsäure blieb aus, desgleichen die Rothfärbung mit conc. Schwefelsäure, an deren Stelle eine braune Färbung eintrat. Fröhde's Reagens färbte braungrünlich, Schwefelsäure und Zucker hellkirschroth. Zweimaliges Ausschütteln mit Benzin entzog alles darin Lösliche.

Der Rückstand der Chloroformauszüge war bedeutend und etwas mehr bitterschmeckend, gelbgrünlich gefärbt und gleichfalls nicht krystallinisch zu erhalten. In Alkohol und in heissem Wasser war er völlig, in Aether grösstentheils löslich. Aus seiner wässrigen Lösung wurde sowohl durch Tannin wie durch bas. Bleiacetat ein weisser Niederschlag praecipitirt. Ammoniakalische Silberlösung wurde durch die wässrige Solution beim Erwärmen gelb gefärbt, aber nicht reducirt. Goldchlorid bewirkte in ihr nur schwache Trübung, wurde aber in der Wärme nicht reducirt. Das Verhalten gegen Schwefelsäure und Zucker, conc. Salz- und Schwefelsäure entsprach dem des Benzinrückstandes. Fröhde's Reagens löste schwarzbraun. Wurde der Rückstand mit wasserhaltiger Schwefelsäure, der auf je 1 Mol. 5 Mol. Wasser zugemischt waren, langsam erwärmt, so trübte sich derselbe, wurde allmählig braunroth und entwickelte dabei einen eigenthümlichen, an Benzoësäure erinnernden Geruch.

Abkochungen aus gleichgrossen Quantitäten Hopfen und Cardobenedictenkraut zeigten ein gleiches Verhalten.

Ein Cnicin, welches aus Cardobenedictendecoct dargestellt war, nachdem aus diesem durch bas. Bleiacetat das Fällbare entfernt worden, zeigte im Rückstande seiner Benzin- und Chloroformausschüttelungen dasselbe Verhalten gegen Salz- und Schwefelsäure. Es muss demnach der Bestandtheil des Carduus benedictus, welcher die früher beschriebene Cnicinreaction giebt, durch bas. Bleiacetat fällbar sein und es ist nach der Methode 2 ein von ihm verschiedener Körper gewonnen worden.

Da der nach Meth. 1 isolirte Körper besser characterisirt ist, so würde man sich zur Nachweisung der Bier-Verfälschung mit Cardobenedictenkraut wohl dieser bedienen dürfen. Indessen reicht Meth. 2 aus, um auf einen Zusatz des Krautes zum Biere aufmerksam zu machen. Sehr gross ist die Empfindlichkeit aber nicht. Das Lösliche aus 3 g. Kraut zu 600 CC. Bier gebracht (also $^1/_2$ %), dürften das Minimum sein, welches sich noch nachweisen lässt.

6) Erythraea Centaurium. Aus Abkochungen dieses Krautes gewinnt man nach Meth. 1 durch Petroleumäther eine äusserst geringe Menge nicht bitterer Substanz, mit welcher keine weiteren Versuche sich ausführen liessen.

Der Rückstand der Benzinausschüttelung war reichlicher, grüngefärbt, amorph, bitterlich, in Alkohol und in Aether fast vollständig, in Wasser zum Theil löslich. Das in Wasser Gelöste wurde durch Tannin gefällt. Conc. Schwefelsäure und Fröhde's Reagens färbten den Rückstand braun, Salzsäure löste ihn grünlich und die Lösung wurde beim Erwämen braun und trübe.

Noch grösser waren die Rückstände der Chloroformausschüttelung, amorph, gelb, sehr bitter, in Alkohol leicht, in Aether grösstentheils löslich. Der in Aether lösliche Theil gab auch mit Wasser eine Solution, aus welcher Tannin weissen Niederschlag fällte und von welcher ammoniakalische Silberlösung reducirt wurde. Die Reactionen mit Chlorwasserstoff und mit Schwefelsäure entsprachen denen des Benzinrückstandes, waren aber deutlicher.

Bei Bearbeitung nach Methode 2 resultirte eine Petroleumätherausschüttelung, welche der nach Meth. 1 gewonnenen ähnlich war.

Die Benzinausschüttelung gab auch hier reichlicheren Rückstand, welcher in den meisten Reactionen gleichfalls mit dem des vorigen Versuches übereinkam. In seiner wässrigen Lösung bewirkte bas. Bleiacetat geringe Trübung, Gerbsäure ein starkes Präcipitat, ebenso Goldchlorid, welches in der Wärme nicht reducirt wurde. Auch ammoniakalische Silberlösung wurde bei Siedehitze nicht reducirt. Conc. Salzsäure löste braungrünlich, worauf beim Erhitzen Trübung und Schwarzwerden beobachtet wurde. Beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure entwickelte der Rückstand einen an Menyanthol erinnernden Geruch. Nahm man vorsichtig ein Erwärmen mit wasserhaltiger Schwefelsäure (1 Mol. auf 5 Mol. Wasser) vor, so liess sich zunächst gleichfalls der menyantholartige Geruch bemerken, während später ein Geruch nach Benzoësäure wie beim Cnicus benedictus eintrat. Durch 6maliges Ausschütteln mit Benzin liess sich ziemlich alles darin Lösliche entfernen.

Der Rückstand des Chloroformauszuges war noch reichlicher und stärker bitterschmeckend, von gelbbrauner Farbe und in den wesentlichen Reactionen mit dem der Benzinausschüttelung übereinstimmend. Auch bei ihm traten diese Reactionen noch deutlicher als beim Rückstande der letzteren ein. Ammoniakalische Silberlösung wurde

durch diesen Rückstand in der Wärme theilweise reducirt.

Decocte aus Hopfen und Tausendgüldenkraut verhalten sich wie die Abkochungen des letzteren.

In Biermischungen waren noch 0,33 % Zusatz des Krautes mit ziemlicher Sicherheit nachzuweisen. Man würde dabei besonders das Verhalten gegen Goldchlorid und Tannin, ammoniakalische Silberlösung und wässrige Schwefelsäure, allenfalls auch gegen Salzsäure zu berücksichtigen haben, doch ist hervorzuheben, dass die Reaction mit letzterer reiner in den nach Meth. 1 dargestellten Massen gelingt. Alle die bezeichneten Reactionen scheinen nicht dem Erythroccentaurin Méhu's, sondern einem andern, nicht näher untersuchten Bitterstoffe zuzukommen.

7) Gentiana. Es ist nicht möglich, weder mit der ersten noch mit der zweiten Methode ein sicheres Urtheil über geschehenen Versatz des Bieres mit Gentianwurzeln zu empfangen, höchstens kann man die Vermuthung eines solchen erlangen.

Meth. 1 schafft aus Enziandecocten kaum einen Rückstand der Petroleumätherausschüttelung.

Reichlich war der Rückstand des Benzinextractes, amorph, grün, bitter, in Alkohol und in Aether völlig, in Wasser theilweise löslich. Die letztere Lösung wurde durch Tannin nicht verändert. Kalilauge und Barytwasser lösten den Rückstand gelb, in der Wärme bräunlich und trübe. Eisenchlorid bewirkte in der Kälte keine Farbenveränderung. Conc. Schwefelsäure löste rein braun.

Auch die Chloroformausschüttelung ergab ein Verdunstungsresidium, an welchem die oben erwähnten Eigenschaften beobachtet wurden. Es war aber nur zum Theil in Aether löslich und es wurde durch Salpetersäure von 1,43 sp. Gew. rothbraun gelöst.

Auch bei Untersuchung nach Meth. 2 ging aus dem Enziandecocte in Petroleumäther nichts Besonderes über.

Benzin entzog etwas mehr. Das in ihm Lösliche hinterblieb beim Verdunsten als pulverförmig-amorpher, grün-

gelblicher Rückstand von geringer Bitterkeit. Auch Alkohol und Aether, welche ihn leicht lösten, hinterliessen ihn beim Verdunsten wieder amorph. Heisses Wasser löste leicht und in dieser Lösung bewirkte Gerbsäure flockiges Präcipitat, bas. Bleiacetat geringe Trübung, Goldchlorid keinen Niederschlag. Weder letzteres noch ammoniakalische Silberlösung wurden in der Wärme reducirt. Kalilauge färbt nicht gelb, Eisenchlorid erst beim Erwärmen bräunlich. Schwefelsäure, Fröhde's Reagens, auch Schwefelsäure und Zucker lösten den Rückstand braun, Salpetersäure und Salzsäure verändern ihn nicht in auffälliger Weise. Zweimalige Extraction mit Benzin erschöpfen von den in diesem löslichen Bestandtheilen.

Der Chloroformauszug hinterliess auch diesmal den reichlichsten Rückstand, der deutlich bitter schmeckte, sonst aber die Reactionen des Benzinrückstandes erkennen liess.

Dieselben Resultate traten bei Untersuchung eines aus Hopfen und Enzian bereiteten Decoctes nach Meth. 2 ein.

Man ersieht, dass weder durch die eine noch durch die andere Methode, deren Ergebnisse sich auch nicht völlig decken, einer der schärfer characterisirten Bestandtheile der Enzianwurzel isolirt worden ist. Namentlich hätte sich das Gentisin durch sein Verhalten gegen Kalilauge, Barytwasser, Eisenchlorid und Salpetersäure erkennen lassen müssen. Vom Gentianin der Autoren ist es bekannt, dass es durch bas. Bleiacetat gefällt wird, während der Bitterstoff aus frischer Gentiana durch dieses Reagens nicht präcipitirbar ist.

Biermischung, die das Lösliche aus 1 % ihres Gewichtes Enzianwurzel enthielt, gab nach Meth. 2 zwar einen Rückstand der Chloroformausschüttelung, der bitter schmeckte und die erwähnten Reactionen gegen Gerbsäure, Eisenchlorid und Goldchlorid gelingen liess. Es war also ein bitterer Bestandtheil der Gentiana isolirt, erwähnte Reactionen desselben genügen aber durchaus nicht, um ihn von anderen Bitterstoffen zu unterscheiden.

8) Weidenrinde. Ueber das Verhalten des Salicins gegenüber der Meth. 1 ist in meiner „Ermittelung von Giften“ gesprochen worden.*) Ich habe hervorzuheben, dass das Glycosid nur durch Amylalkohol, gleichgültig ob aus saurer oder ammoniakalischer Lösung, ausgeschüttelt werden könnte. Neuerdings habe ich das dort Gesagte nochmals, und zwar mit Biermischungen des Salicins controlirt. Es ergab sich dabei, dass auch hier aus dem Biere mit dem Salicin Bestandtheile isolirt werden, welche wenigstens die Farbenreactionen mit Schwefelsäure und Fröhde's Reagens stören können, während noch der Geruch der salicyligen Säure wahrgenommen werden kann. Als Minimum dessen, was auf diesem Wege noch nachgewiesen werden kann, dürfen 0,05 g. Salicin, entsprechend cc. 3 g. Weidenrinde auf, 600 CC. (0,5 %) angesehen werden.

Auch bei Benutzung von Meth. 2 ist das Resultat nicht günstiger. Der Amylalkohol nimmt eben auch hier aus der wässrigen Flüssigkeit nicht nur das Salicin, sondern noch andere fremde, gelbfärbende Bestandtheile auf, welche den Reactionen mit Schwefelsäure etc. hinderlich sind. Auch hier lässt sich kaum eine grössere Empfindlichkeit wie die bezeichnete annehmen und es muss auch hier das grösste Gewicht auf den Geruch der salicyligen Säure gelegt werden, den man beim Erwärmen des Rückstandes mit verdünnter Schwefelsäure und Kaliumbichromat beobachtet.

9) Aloë. Die Vorversuche mit diesem Körper wurden mit Abkochungen angestellt, welche auf ein Lit. Wasser 2 g. Aloë enthielten. Nach Meth. 1 gewann man durch Petroleumäther so gut wie nichts Festes.

Benzin lieferte eine Substanz, welche in gelben nur schwach bitteren Krystallen hinterblieb und in Kalilauge ähnlich der Chrysophansäure sich mit prachtvoll purpurrother Farbe auflöste. Wurde der Rückstand der Benzinausschüttelung mit rauchender Salpetersäure behandelt, so resultirte eine der

*) p. 273 Anm.

Chrysamminsäure ähnliche Substanz, welche durch Kalilauge roth und durch Schwefelammoniumviolett, dann grünblau gefärbt wurde.

Die Chloroformausschüttelung lieferte gelben amorphen Rückstand, der auch durch Auflösen in Benzin und Abdunsten nicht krystallisirt erhalten wurde und welcher mit Kalilauge gleichfalls, doch nicht so schön purpurroth wurde.

Die Benzinausschüttelung der ammoniakalisch gemachten Lösung ergab nichts Besonderes.

Auch aus mit Aloë gefälschtem Bier wurde durch Benzin der krystallinische Körper extrahirt.

Meth. 2 gab ganz ähnliche Resultate. Auch hier war bei Untersuchung der Aloëabkochungen durch Petroleumäther nichts zu gewinnen.

Die Benzinausschüttelung lieferte den schon beschriebenen krystallinischen Körper, die Chloroformausschüttelung den amorphen.

Seinen Reactionen nach muss der in Benzin übergehende Bestandtheil der Aloë Czumpelick's*) Aloëtin sein. Um zu erforschen, ob man stets bei Aloëzusätzen denselben erwarten dürfe, wurden von Herrn Jundzill 8 verschiedene Aloësorten (leider nicht Natalaloë) untersucht. 2 g. derselben wurden in 100 CC. heissem Wasser gelöst und direct der Ausschüttelung unterworfen. Aus allen entzog Benzin den krystallinischen Bestandtheil, aber es ging auch aus einigen Auszügen noch ein amorpher Körper in das Lösungsmittel über, der sich beim Verdunsten um die, früher ausgeschiedenen, Krystalle lagerte, übrigens die Reaction mit Kalilauge nicht störte. Machte man vor der Ausschüttelung die ganze Procedur der Bleifällung etc. durch, so fand sich der amorphe Körper in geringerer Menge ein, nach längerem Kochen der Aloë mit Wasser fehlte er fast vollständig, ebenso nach kurzer Einwirkung sehr verdünnter Schwefelsäure in der Wärme.

Man kann sich demnach bei Bieruntersuchungen unbedenklich an eine Nachweisung des Aloëtins halten.

*) Ch. Ctrbl. 1866 p. 29.

Als eine Abkochung aus 5 g. Aloë und 25 g. Hopfen nach Meth. 2 analysirt wurde, wurden gleichfalls wieder die erwähnten Krystalle erhalten. Sie waren geschmacklos, in Alkohol schwer aber völlig, in Aether leicht, in heissem Wasser theilweise löslich. Ihre Solution in Wasser giebt mit Gerbsäure schwache Trübung, mit bas. Bleiacetat eine allmählig röthlich werdende Trübung, Goldchlorid fällt nicht, wird aber in der Wärme völlig reducirt. Schwefelsäure färbt sich, auf die Krystalle gegossen, roth, dann orange; viermalige Behandlung mit Benzin genügte, um den krystallinischen Bestandtheil fortzunehmen.

Die Chloroformausschüttelung hinterliess auch hier amorphen, wenig bitteren Rückstand, der durch Kalilauge rothbraun wurde, mit Gerbsäure keinen Niederschlag gab, von Goldchlorid nicht gefällt wurde, wohl aber dasselbe in der Wärme reducirte.

Biermischungen, mit Aloë bereitet, gaben genau dasselbe Resultat. Die Aloëtinreaction trat noch deutlich ein, wenn auf 600 CC. Bier 0,05 g. Aloë verbraucht war (0,008 %), das ist eine Menge, welche keinen nachweisbare Einfluss auf den Geschmack des Bieres ausübt.

10) Pikrinsäure. Von dieser Säure habe ich schon früher bewiesen,*) dass sie durch Ausschütteln wässriger Lösungen mit Petroleumäther, Benzin etc., wenigstens theilweise gewonnen werden kann. Es musste demnach erwartet werden, dass auch schon bei Bearbeitung eines mit Pikrinsäure versetzten Bieres nach Meth. 1 dieselbe sich werde darthun lassen. In der That ist es mir auch gelungen, aus solchen Biermischungen durch Petroleumäther und Benzin geringe Mengen der Säure wieder abzuscheiden, merkwürdiger Weise aber auch bei vielmaligem Wiederholen der Behandlung mit diesen Lösungsmitteln immer nur einen sehr geringen Bruchtheil der zugesetzten Säure.

Ein gleiches Resultat erhielten wir nun auch, als wir ein mit 0,5 g. Pikrinsäure versetztes Decoct von

*) „Beitr. z. gerichtl. Chem." p. 284 und „Ermittl. d. Gifte" p. 342.

25 g. Hopfen nach Meth. 2 untersuchten. Trotzdem sich die Pikrinsäure noch im Filtrate nach der Bleifällung vorfand, ging doch nur ein ziemlich geringer Theil in den Petroleumäther und das Benzin über und dasselbe geschah als eine Biermischung, welche 0,1 g. Pikrinsäure auf 600 CC. enthielt, dieser Bearbeitung unterworfen wurden. Man konnte zwar sehr leicht schon am Geschmack und der gelblichen Färbung der vom Bleiüberschuss befreiten Flüssigkeit erkennen, dass sie etwas Fremdes enthalte. Der grössere Theil der Pikrinsäure liess sich aber auch hier nicht durch Ausschütteln gewinnen. Es scheint die Annahme zulässig zu sein, dass gewisse andere Bestandtheile des Bieres oder Hopfendecoctes die Pikrinsäure fester zu halten vermögen, wie reines Wasser. Der Umstand, dass ein bestimmtes Quantum dieser Säure im Bier und in Hopfenauszügen intensivere gelbe Färbung bedingt, als in gleich grossen Quantitäten Wasser, dürfte dieser Annahme zur Unterstützung dienen. Es müssen sich da chemische oder physikalische Verbindungen in der Flüssigkeit bilden, welche als letzte Ursache dieser Erscheinung gelten dürfen.

Wie dem nun auch sei, ich glaubte die Pikrinsäure gleichfalls hier mit abhandeln zu müssen, schon um auf diese unerwartete Thatsache aufmerksam zu machen. Dann aber auch, um daran die Bemerkung zu knüpfen, dass auch hier der Gang unserer Untersuchung wenigstens Anzeichen vorhandener Pikrinsäure liefern werde, welche zu weiterer Prüfung auf dieselbe einladen. Als solche Anzeichen nenne ich nochmals

1) die gelbe Farbe des vom Bleisulfat abfiltrirten Fluidums,

2) den bitteren Geschmack desselben,

3) Rückstände der Petroleumätherausschüttelung von gelber Farbe, von sehr bitterem Geschmack und mitunter von krystallinischer Beschaffenheit. Sie müssen löslich in warmem Wasser und mit der bekannten Wirkung auf Wolle ausgestattet sein.

Hat man alle oder einen Theil dieser Reactionen wahrgenommen, so hat man Ursache, die vom Petroleumäther,

resp. Benzin oder Chloroform wieder abgetrennte wässrige Flüssigkeit einer weiteren Prüfung auf Pikrinsäure zu unterwerfen und zu diesem Zweck empfehle ich die kürzlich von H. Brunner publicirte Methode:*) 24stündiges Digeriren der mit Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit mit entfetteter Wolle, Auswaschen der letzteren mit Wasser, dann Extraction derselben mit Ammoniak und Eindampfen dieses Auszuges im Wasserbade, indem man, wenn der grössere Theil des Ammoniaks abgedunstet, etwas Cyankalium zusetzt. Die im Trockenrückstande vorhandene Isopurpursäure ist nach Brunner noch erkennbar, falls ein Millig. Pikrinsäure auf 360 CC. Bier zugesetzt war (1 : 360000).

11) Auch von den Coloquinten habe ich schon früher bewiesen,**) dass ihr wirksamer Bestandtheil das „Colocynthin“ sich durch Ausschütteln mittelst Benzin isoliren lasse. Herr Kubicki hat einen Zusatz von 0,5 g. Coloquinten zu 600 CC. Bier nach Meth. 1 noch darthun können (0,08 %).

Nach Meth. 2 waren a priori nicht so günstige Resultate zu erwarten, weil bekanntlich Colocynthin durch bas. Bleiacetat gefällt wird. In der That ergab die Untersuchung eines Decoctes aus 25 g. Hopfen und 5 g. Coloquinten ebensowenig einen bitterschmeckenden Rückstand der Petroleumätherausschüttelung wie der Benzinausschüttelung und wurde die geringe Menge des letzteren auch durch Fröhde's Reagens und Schwefelsäure nicht in der für Colocynthin characteristischen Weise verändert.

Dagegen liess sich durch Chloroform, wenn auch kein Colocynthin, so doch ein anderer Bitterstoff isoliren, dessen Gegenwart man als Aufforderung ansehen kann, einen anderen Theil des fraglichen Gemisches nach Meth. 1 zu untersuchen. Der Rückstand der Chloroformausschüttelung war graugelb, unangenehm bitter, leicht löslich in Alkohol, langsam löslich in warmem Wasser, theilweise auch in Aether

*) D. Zeitschr. 3. R. Bd. 2. p. 343 (1873).

**) „Beitr. z. gerichtl. Chem.“ p. 285.

löslich. Der in Aether unlösliche Theil gab, ebensowenig wie der ganze Rückstand, oder der durch Wiederlösen in Wasser und erneuertes Ausschütteln mit Chloroform gereinigten Bitterstoff mit Schwefelsäure*) und Fröhde's Reagens Colocynthinreactionen. Aus den wässrigen Auszügen fällte Gerbsäure starken gelbweissen Niederschlag, bas. Bleiacetat trübte nicht; Goldchlorid erfuhr weder bei Erwärmen, noch in der Kälte eine Veränderung durch dieselbe.

Auch hier kann als äusserste Empfindlichkeitsgränze, welche für Biermischungen angenommen werden darf, 0,5 g. Coloquinten auf 600 CC. Bier bezeichnet werden.

12) Cocculi indici. Für das Pikrotoxin ist es gleichfalls bewiesen, dass es sich durch Ausschütteln und zwar mittelst Chloroform isoliren lasse. Als nach Meth. 1 ein Gemisch von 600 CC. Bier mit 300 CC. einer wässrigen Abkochung von 10 g. Kokkelskörnern untersucht wurde, gelang es zwar, einen sehr bitterschmeckenden Rückstand der Chloroformausschüttelung zu erlangen, welcher nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol, Krystallinität erkennen, aber nicht die Langley'sche Reaction erhalten liess. Auch mit Mischungen von Pikrotoxin mit den durch Chloroform reinem Biere entnommenen Stoffen gelang die Langley'sche Reaction nicht. Es sind hier also die mit abgeschiedenen Bierbestandtheile die Ursache des Misslingens. Um ihrem Einfluss zu begegnen, ist es zweckmässig, den zuerst erhaltenen Rückstand der Chloroformausschüttelung wieder in reinem Wasser zu lösen, die filtrirte Solution mit Chloroform auszuschütteln und dies mehrmals zu wiederholen. Es dürfte aber dann auch zweckmässig sein, mehrere Flaschen Bier der Verarbeitung zu unterwerfen.

Der Prüfung nach Methode 2 wurde zunächst eine Abkochung von 25 g. Kokkelskörnern mit ebensoviel Hopfen unterworfen. Die von Bleisulfat abfiltrirte

*) Auch auf vorsichtigen Zusatz von Wasser zur Schwefelsäurelösung trat die Rothfärbung nicht ein, die man sonst in dieser Weise sehr hübsch beobachten kann.

Flüssigkeit schmeckte unangenehm bitter. Sie gab an Petroleumäther nichts Nennenswerthes ab; auch an Benzin nur geringe Mengen einer amorphen und nicht bitteren Substanz.

Der Chloroformrückstand war bedeutend, grünlich gefärbt, harzig und intensiv bitter. Alkohol löste ihn und hinterliess darauf bei freiwilliger Verdunstung, die für Pikrotoxin characteristischen Krystallisationen, welche auch die Langley'sche Reaction in durchaus befriedigender Weise gaben. In siedendem Wasser waren sie löslich und in dieser Lösung entstand durch Gerbsäure keine Trübung. Auch Goldchlorid fällte aus derselben nichts, wurde aber in der Wärme spurweise reducirt. Schwefelsäure und Zucker färbten den Rückstand etwas röthlich.

Aber auch diesmal war das Resultat minder befriedigend, als Biermischungen, welche auf 1200 CC. das Lösliche von 6 g. Kokkelskörnern enthielten nach Meth. 2 untersucht wurden. Es gelang auch durch Umkrystallisiren mit Alkohol nicht, Krystalle des Pikrotoxin zu isoliren; ebensowenig genügte ein Ueberführen mit Wasser und Verdunsten der wässrigen Solution, um das Residuum soweit zu reinigen, dass es die Langley'sche Probe gegeben hätte.

Man muss mehrmals aufs Neue abwechselnd in Wasser und in Chloroform überführen, um das Pikrotoxin krystallisirt und für diese Probe geeignet zu erhalten. Dann aber wird es ebenfalls zweckmässig sein, mehrere Flaschen Bier (4—6) auf einmal zu verarbeiten. Ist es aber überhaupt nothwendig, auf Pikrotoxin zu untersuchen, so kann auch schon das aus einer Flasche Bier isolirte Quantum unreinen Pikrotoxins genügen, falls man es zu einem physiologischen Versuch mit einem Fische verbraucht. Nach Blas*) genügen 0,01 g. des Giftes, um einen Fisch von 200 bis

*) Chem. techn. Repert. f. 1872. p. 185 aus Journ. de Chim. méd. T. 6. p. 392 u. p. 452.

300 g. Körpergewicht in 10 Stunden zu tödten. Diese Quantität entspricht nach meiner Rechnung ungefähr 0,40 g. (Blas meint 2 g.) Kokkelskörnern, eine Menge, welche in einer Flasche Bier durch den Geschmack nicht mehr bemerkt werden kann.

Ich halte das Verfahren, Pikrotoxin nach Meth. 2 zu isoliren, wenn die Reinigung desselben später in der geschilderten Weise vorgenommen wird, für brauchbarer, wie das von W. Schmidt empfohlene.*) Schmidt kann nicht weniger als 6—8 g. Kokkelskörner, auf eine Flasche verbraucht, constatiren.

13) Semen Colchici. Nach meinen z. Th. in Gemeinschaft mit Dr. Speyer ausgeführten Versuchen**) liess sich vermuthen, dass das Colchicin aus mit Schwefelsäure angesäuerten Lösungen durch Benzin und besser durch Chloroform ausgezogen werden müsste, wenn man nach Meth. 1 arbeitet. Aber auch hier konnte ich insofern eine kleine Abweichung constatiren, als aus den Biermischungen durch Benzin nur sehr geringe Mengen des glycosidischen Alkaloïdes aufgenommen wurden, also fast die ganze Menge desselben für Chloroform übrig blieb. Im Rückstande der Chloroformauszüge wurden aber nicht selten durch mit isolirte Bierbestandtheile die Reactionen gegen Schwefel- und Salpetersäure gestört, so dass man den Rückstand einer weiteren Reinigung, wie beim Pikrotoxin, unterwerfen musste (Wiederlösen in Wasser und neues Ausschütteln durch Chloroform).

Nach Methode 2 war aus einer Abkochung von 5 g. Zeitlosensamen mit 25 g. Hopfen durch Petroleumäther nichts zu isoliren.

Benzin nahm geringe Mengen einer nicht bitteren Substanz auf, die auf Schwefel- und Salpetersäure nicht wie Colchicin reagirte.

*) a. a. O. und „Ermittl. von Giften“ p. 356.

**) „Beitr. z. gerichtl. Chem.“ p. 79. — Vergl. auch Speyer „Beitr. z. gerichtl. chem. Nachweis des Colchicins‘ Dorpat. Doct. Diss. 1870.

Der Rückstand der Chloroformausschüttelung war reichlicher, grünlich, amorph, nicht sehr bitterschmeckend. Alkohol, Aether und Wasser lösten ihn ganz oder grösstentheils. In der Wasserlösung bewirkten bas. Bleiacetat geringe Trübung, Gerbsäure und Goldchlorid resp. weissliche und gelbliche Niederschläge. Goldchlorid wurde in der Wärme durch dieselbe nicht reducirt, während bei Gegenwart von Kalilauge Kupferoxyd eine Reduction erfuhr. Schwefelsäure löste den Rückstand gelbbraun, ein Tropfen eingetragener Salpetersäure bewirkte in dieser Lösung grünliche, dann schön violette Färbung, wie sie bei Gegenwart von Colchicin erwartet werden darf. Salpetersäure (1,4 sp. Gew.) allein löste fast sogleich violet.

Biergemischen, denen auf 600 CC. das Lösliche aus 1 g. Colchicumsamen zugesetzt war, gaben bei Verarbeitung nach Meth. 2 einen Chloroformrückstand, welcher zwar in seinen übrigen Reactionen mit dem eben beschriebenen übereinstimmte, aber die Farbenreactionen mit Schwefel- und Salpetersäure nicht befriedigend anzustellen gestattete. Erst als ein Theil des Rückstandes wieder in Wasser aufgenommen und aus filtrirter Lösung nochmals in Chloroform übergeführt war, gab der Rückstand dieses letzteren die gewünschte Colchicinreactionen. Ich zweifle nicht daran, dass es so gelingen muss, auch noch geringere Colchicum-Zusätze zum Biere nachzuweisen, wenn man die Quantität des zu untersuchenden Bieres etwas grösser nimmt (1000—2000 CC.).

14) Daphne Mezereum. Abkochungen der Seidelbastrinde geben bei Untersuchung nach Meth. 1 an Petroleumäther nur geringe Mengen einer amorphen, nicht bitteren Substanz ab, welche, mit Oel aufgenommen, auf die Haut keine Reaction zeigte.

Benzin brachte geringe Mengen einer grünen, bitterscharfen Substanz, die z. Th. in feinen Nadeln krystallisirte und in absol. Aether unlöslich war. Kalilauge löste sie mit gelber Farbe, welche sich

beim Erwärmen in braun umänderte. Barytwasser nahm beim Erwärmen den Rückstand unter Trübung mit brauner Farbe auf. Man durfte hiernach auf die Anwesenheit des Daphnins schliessen; von diesem letzteren ist es aber bekannt, dass es sich mit Eisenchlorid grünfärbt, eine Reaction, welche wir mit unserem Benzinrückstande nicht erlangen konnten, vielleicht, weil das Daphnin in zu geringer Menge vorhanden war, oder weil die, bekanntlich sehr schnell vorübergehende Reaction durch fremde Substanzen verdeckt wurde.

Die Chloroformausschüttelung gab beim Verdunsten zunächst amorphe Massen von gelber Farbe und geringer Bitterkeit. Nach dem Lösen in Benzin wurden auch diese theilweise krystallinisch. Warmes Wasser nahm diesen Rückstand theilweise auf und Tannin gab in dieser Lösung weisse Fällung. Die übrigen Reactionen waren ähnlich wie beim Benzinrückstande.

Eine Abkochung von 10 g. Seidelbastrinde und 25 g. Hopfen wurde nun auch nach Meth. 2 untersucht, trotzdem erwartet werden musste, dass das Daphnin durch bas. Bleiacetat gefällt werde. Sie liess nach der Beseitigung des Bleisulfates keinen bitteren Geschmack erkennen, wohl aber bewirkte sie auf der Zunge das den Mezereumauszügen characteristische Kratzen und ein eigenthümliches Taubgefühl.

Petroleumäther liefert eine farblose, amorphe, nicht bittere Masse, welche auch nicht Wirkung des scharfen Seidelbastbestandtheiles auf die Zunge wahrnehmen liess. Kalilauge liess den Rückstand ungefärbt.

Der Rückstand der Benzinausschüttelung war gleichfalls farblos und amorph, übrigens sehr gering. Er war nicht bitter, aber bewirkte Kratzen und jenes eigenthümliche Taubgefühl der Zunge, welches lange anhaltend war. Alkohol und Aether lösten ihn vollkommen, Wasser theilweise auf. Auch aus ersteren beiden Lösungsmitteln wurde er nicht krystallinisch erhalten. In der wässrigen Solution bewirkte bas. Bleiacetat geringe

Trübung, Gerbsäure und Goldchlorid keinen Niederschlag. Auch in der Wärme wurde Goldchlorid durch dieselbe nicht reducirt. Eisenchlorid bewirkte in der wässrigen Lösung schwache Trübung und bräunliche Färbung, welche beim Erhitzen dunkler wurde. Schwefelsäure färbte den Rückstand braun, Schwefelsäure und Zucker allmählig roth. Kalilauge gab keine Reactionen des Daphnins; zweimalige Extraction mit Benzin genügt zur Erschöpfung.

Der Rückstand der Chloroformausschüttelung war gering, etwas scharfschmeckend und verhielt sich wie der ebenbesprochene Benzinrückstand, nur wurde er durch bas. Bleiacetat etwas stärker getrübt. Das durch Ausschütteln mit Chloroform Gewonnene hatte, nachdem es in Oel gelöst war, keine Reaction auf die Haut.

Biermischungen, die auf 600 CC. das Lösliche aus 3 g. Cortex Mezerei ($\frac{1}{2}$ %) enthielten, gestatteten in der angegebenen Weise noch den Nachweis der letzteren, wobei aber vor Allem Gewicht gelegt werden musste auf die eigenthümliche Reaction desselben auf die Zunge. Letzteres hat immerhin sein Missliches. Derartige subjective Empfindungen taugen nur dann in der Praxis des Gerichtschemikers, wenn sie sehr eclatant sind. Aus letzterem Grunde thut man wohl gut daran, wenn man sich erinnert, dass die beiden Methoden ungleiche Resultate geliefert haben, dass Meth. 1 auch noch das Daphnin, Meth. 2 vorzugsweise den scharfen Bestandtheil der Bierverfälschung uns vorführen. Auch hier wird es zweckmässig sein, da wo die Resultate eines nach Meth. 2 geleiteten Experimentes auf Gegenwart von Seidelbastbestandtheilen hinweisen, diese nach Meth. 1 zu bestätigen.

15) Capsicum annuum. In meinen „Beiträgen zur gerichtl. Chemie“ habe*) ich über das Verhalten eines Capsicumdecoctes bei Untersuchung nach Meth. 1 gesprochen und darauf aufmerksam gemacht, dass diese Methode bei

*) pag. 22.

Untersuchung bitterer Schnäpse etc. gute Dienste leisten könne. Als wesentliche Punkte, auf welche dabei zu achten sei, wurden folgende angegeben:

1) Petroleumäther und noch reichlicher Benzin und Chloroform nehmen aus schwefelsaurer wässriger Lösung einen amorphen, weich-harzigen Körper auf, welcher scharf schmeckt und hautröthend wirkt.

2) Amylalkohol entzieht der sauren wässrigen Lösung eine amorphe Substanz, welche sich in Schwefelsäure und in Fröhde's Reagens innerhalb einiger Stunden mit rother Farbe löst.

3) Petroleumäther entzieht (nachdem der Rest des Amylalkohols durch erneuertes Ausschütteln der noch sauren Flüssigkeit mit Petroleumäther fortgenommen worden), der ammoniakalisch gemachten wässrigen Flüssigkeit ein leicht flüchtiges Alkaloïd, welches, wenn die Petroleumlösung auf mit Salzsäure benetzten Uhrgläschen verdunstet wird, in kreuz- und dolchförmigen, mitunter auch würfel- und tetraëderförmigen Massen hinterbleibt, kurz dessen Chlorwasserstoffverbindung sogleich in Formen des regulairen Systems auftritt. Durch die gewöhnlichen Gruppenreagentien für Alkaloïde, aber nicht durch Platinchlorid und Gerbsäure, wird es schon in verdünnter wässriger Lösung angezeigt.

Als die Meth. 2 zur Untersuchung eines aus 5 g. Fructus Capsici und 25 g. Hopfen dargestellten Decoctes angewendet wurde, wurde Folgendes beobachtet.

Petroleumäther entzog der sauren wässrigen Flüssigkeit geringe Mengen einer farblosen und amorphen Substanz, welche scharf schmeckte und durch conc. Schwefelsäure rothbraun gelöst wurde.

Bedeutend reichlicher war der Rückstand der Benzinausschüttelung. Auch er war amorph, fast farblos, intensiv scharf schmeckend und wirkte, wenn man ihn in Oel gelöst auf die Haut brachte, röthend. In Alkohol und Aether löste er sich leicht, auch in Wasser theilweise. Die letztere Lösung war sowohl in der Kälte wie in der Wärme ohne Wirkung auf Goldchlorid, auch Gerbsäure und bas. Bleiacetat bewirkten keine Fällung. Mit geringen Mengen zugesetzten Eisenchlorides färbte sich die wässrige Lösung beim Erwärmen bräunlich. Conc. Schwefelsäure löste den Benzinrückstand mit braunrother Farbe, Schwefelsäure und Zucker bewirkten nur am Rande eine sehr rothe Färbung. Der scharfe Bestandtheil, welcher hier vorlag (Capsicin), liess sich auch durch siebenmalige Behandlung mit Benzin nicht vollkommen fortnehmen.

In die Chloroformausschüttelung ging der Rest dieses scharfen Stoffes neben einem andern Bestandtheil über, welcher letztere durch Gerbsäure und bas. Bleiacetat schwach getrübt wurde.

In Biergemischen konnte man nach Meth. 2 noch das Lösliche aus 0,1 g. sp. Pfeffer in 600 CC. Bier erkennen.

Für die Praxis dürfte es sich empfehlen, nachdem in angegebener Weise das Vorhandensein des Capsicum wahrscheinlich gemacht worden, einen andern Theil des zu prüfenden Bieres nach Meth. 1 zu untersuchen und dabei namentlich auch die Amylalkoholausschüttelung und die durch Petroleumäther der ammoniakalischen Lösung entnommenen Massen zu berücksichtigen.*)

*) Anhangsweise mag hier noch einer Drogue gedacht sein, von der gleichfalls behauptet wird, dass sie mitunter bei der Bierbrauerei verwendet wird, trotzdem sie dem Biere eigentlich keinen bitteren Geschmack zu geben vermag. Ich meine die Wachholderbeeren. Wird eine Abkochung derselben nach Meth. 1 untersucht, so gewinnt man durch Petroleumäther reichliche Mengen einer grünen, harzigen, bitter schmeckenden Substanz, leicht löslich in Aether, in Wasser fast unlöslich, aber in Berührung mit demselben zu grünen, in Wasser untersinkenden Tropfen zusammengehend. Dieselbe Substanz kann auch durch Benzin und Chloroform gewonnen werden, lässt sich aber bei mehrmaliger Behandlung durch Petroleumäther gleichfalls fast vollständig ausziehen. Sie löst sich in Schwefelsäure braun, dann orange, bei Gegenwart von Zucker prachtvoll roth, in Fröhde's Reagens grün-schwarz. Natronlauge löst farblos. Beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure zeigt sich schwacher Wachholdergeruch. Ammoniakalische Silberlösung bewirkt starke, käsige Trübung, aber auch in der Wärme keine Reduction. Goldchlorid und Gerbsäure sind ohne Wirkung auf die isolirte Substanz, bas. Bleiacetat gleichfalls, oder es trübt doch nur schwach. Meth. 2 isolirt

16—18. In Betreff der Belladonna, des Bilsenkrautes und der Brechnuss kann ich mich kurz fassen. Es genügt hier anzugeben, dass sie sämmtlich sowohl nach Meth. 1, wie nach Meth. 2 zu constatiren sind, falls man noch die Ausschüttelungen der sauren Auszüge ammoniakalisch macht und aufs Neue mit Benzin behandelt. Die in ihnen vorhandenen Alkaloide Atropin, Hyoscyamin, Strychnin und Brucin gehen in dieses über und es hinterbleiben von ihnen Atropin und Strychnin meistens krystallinisch. Alle geben mit den wichtigeren Gruppenreagentien alkaloidische Reactionen, die beiden ersteren sind leicht*) durch ihre physiologische Reaction, Strychnin durch sein Verhalten gegen Schwefelsäure und Kaliumbichromat, Brucin durch Schwefelsäure und Salpetersäure nachzuweisen. Sind Strychnin und Brucin gemeinschaftlich vorhanden, was der Fall ist, wenn wirklich Brechnüsse oder Auszüge aus demselben dem Biere zugemischt sind, so kann man sie auch in ein und derselben Portion nachweisen. Wenn man zuerst mit einem Gemenge von Schwefelsäuretrihydrat und einem Tropfen Salpetersäure übergiesst, wobei die rothe Färbung des Brucins eintreten muss, so braucht man, nachdem diese in Gelb übergegangen, nur eine Spur Kaliumbichromat zuzufügen, damit sich die Blaufärbung des Strychnins zeigt.**) Sollte einmal die Strychninreaction ohne die des Brucins erhalten werden, so würde sie beweisen, dass nicht Brechnüsse, sondern Strychnin oder seine Salze dem Biere zugesetzt wurden.

Die Empfindlichkeitsgränze für die verschiedenen Alkaloide dürfte allermindestens ungefähr folgende sein: Bei Verarbeitung von je 600 CC. Bier würde man Reactionen

---

gleichfalls diese Substanz aber nur spurweise, so dass eigentlich nur die Reaction mit Schwefelsäure und Zucker, sowie die Silberreaction damit befriedigend erlangt wird, diese aber auch dann, wenn man Abkochungen aus Hopfen und Wachholderbeeren oder Biermischungen untersucht. Die Trübung mit Silberammoniak wird hier beobachtet, namentlich so lange die Flüssigkeit kalt ist.

*) Vergl. „Beitr. z. gerichtl. Chemie“ p. 226.

**) Vergl. ibid p. 188 und p. 204.

Tabelle zur Nachweisung fremder Bitterstoffe im Biere.

Von Dragendorff, Professor in Dorpat.

Zu Band I, Seite 409.

Name der bitteren Drogue.	Methode.	Mittelst welchen Lösungsmitteln isolirt.	Name des isolirten Bitterstoffes.	Form.	Verhalten gegen: Goldchlorid.	Tannin.	Bas. Bleiacetat.	Ammoniak. Silberlösung.	Conc Schwefelsäure.	Fröhde's Reagens.	HSO^4H^2 und Zucker.	HSO^4H^2 und $5H^2O$ beim Erhitzen.	Erwärmte verdünnte Schwefelsäure.	Kalilauge.	Eisenchlorid beim Erwärmen	Geschmack.	Bemerkungen.
Quassia.	I und II.	Benzin und Chloroform.	Quassia.	Amorph.	Keine Trüb. Keine Reduct.	Niederschlag.	Schwache Trübung.	Keine Reduction.	Dunkelbraun.		Allmähliche rothe Färbung.		Kein Geruch		Braune Färbung.	Sehr bitter.	Die Rothfärbung mit SO^4H^2 und Zucker weniger deutlich bei Meth II.
Ledum palustre.	II.	Benzin und Chloroform.	Ericolin.	Amorph.	Keine Trüb. In der Wärme Reduction.	Spurenweise Trüb. Stärker i. Chloroform-Rückstand.	Kein Niederschlag oder Trübung.	Keine Reduction.	Gelbbraun.	Schwarzbraun.	Allmähliche schön rothe Färbung.		Geruch nach Ericinol.			Ziemlich bitter.	
Absynth.	I und II.	Benzin und Chloroform.	Absynthiin.	Amorph.	In der Kälte Niederschl. In der Wärme Reduction.	Niederschlag.	Kein Niederschlag.	Keine Reduction.	Braun, dann violett blau.	Braun, dann violett blau.			Kein besonderer Geruch.			Bitter.	Salzsäure von 1,135 färbt grün, dann blau.
Menyanthes trifoliata.	I und II.	Benzin und reichliches Chloroform.	Menyanthin.	Amorph.	Keine Niederschläge in der Kälte, Reduct. in der Wärme.	Niederschlag.	Trübung oder Niederschlag.	Wird reducirt.	Braune Färbung.		Schön rothe Färbung.		Geruch nach Menyanthol.			Wenig bitter.	
Cnicus benedictus.	I.	Benzin und reichliches Chloroform.	Cnicin?	Amorph.					Blutrothe Färbung.							Bitter.	Salzsäure färbt grün und braun, HClgas roth und braun.
	II.	desgl.	?	Amorph.	Kein Niederschlag. Keine Reduction.	Nur in der Chloroformausschüttelung Niederschläge.		Keine Reduction.	Braune Färbung.	Braungrüne Färbung.	Hellkirschrothe Färbung.	Geruch nach Benzoesäure.	Kein Geruch.			Bitter.	Salzsäure färbt nicht.
Erythraea Centaur.	I.	Benzin und reichliches Chloroform.	?	Amorph.		Niederschlag.		Wird reducirt.	Braune Färbung.							Bitter.	Salzsäure färbt grün, dann beim Erwärmen braun.
	II.	desgl.	?	Amorph.	In der Kälte Niederschlag. Keine Reduct.	Niederschlag.	Trübung.	Der Chloroformrückstand reducirt.	desgl.			Geruch nach Benzoesäure.	Geruch an Menyanthol erinnernd.				Salzsäure löst braun, dann schwarz.
Gentiana.	I.	desgl.	?	Amorph.		Kein Niederschlag.			Braune Färbung.					Löst gelb, dann braun.	Keine Färbung.	Bitter.	Salpetersäure von 1,43 löst rothbraun.
	II.	desgl.	?	Amorph.	Kein Niederschlag. Keine Reduction.	Flockiger Niederschlag.	Trübung.	Keine Reduction.	Braune Färbung.					Keine gelbe Färbung.	Braune Färbung beim Erwärmen.	Der Benzinrückstand wenig, d. Chloroformrückstand stark bitter.	
Weidenrinde.	I und II.	Amylalkohol.	Salicin.	Amorph.	Kein Niederschlag.				Rothe Lösung. NB.	Violette Lösung. NB.					Braune Färbung schon in der Kälte.	Bitter.	Verd Schwefelsäure und Kaliumbichromat beim Erwärmen Geruch nach salicyliger Säure.
Aloë.	I und II.	Benzin.	Aloëtin.	Kryst.	Kein Niederschlag in der Kälte. Reduct. in der Wärme.	Schwache Trübung.	Röthliche Trübung.		Rothe Lösung, dann orange werdend.					Prachtvoll rothe Lösung		Geschmacklos.	Rauchende Salpetersäure giebt Chrysamminsäure.
	desgl.	Chloroform.	?	Amorph.	desgl.	Kein Niederschlag.								Rothbraune Lösung.		Wenig bitter.	
Pikrinsäure.	I und II	Petrol.	Pikrinsäure.	Kryst.													Wolle wird gefärbt. KCy giebt Isopurpursäure.
Coloquinten.	I.	Benzin.	Colocynthin.	Amorph.		Niederschlag.			Rothe Färbung.	Rothviolette Färbung.	Rothe Färbung.					Sehr bitter.	
	II.	Chloroform.	?	Amorph.	Kein Niederschlag. Keine Reduction.	Niederschlag.	Keine Trübung.		Diese Färbungen bleiben aus.							Unangenehm bitter.	
Cocculi indici.	I und II.	desgl.	Pikrotoxin.	Amorph, aber aus Alkohol krystallin.	Kein Niederschlag. In der Wärme geringe Reduct.	Kein Niederschlag.			Gelbe Färbung.		wenig röthliche Färbung.					Bitter.	Betäubt Fische. Giebt, gereinigt, die Langley'sche Reaction.
Semen Colchici.	I und II.	desgl.	Colchicin.	Amorph.	Niederschlag. Keine Reduction.	Niederschlag.	Geringe Trübung.		Gelbbraune Färbung.							Bittr.	Salpetersäure violette Färbung.
Daphne Mezereum.	I.	Benzin und Chloroform.	Daphnin etc.	Kryst.		Niederschlag.	Niederschlag.		Braune Färbung.		Allmähliche rothe Färbung.			Gelbe Lösung.	Färbte nicht grün.	Scharf	Barytwasser wirkt wie Kali.
	II.	desgl.	Scharfe Bestandtheile des Seidelbastes.	Amorph.	Kein Niederschlag. Keine Reduction.	Kein Niederschlag.	Geringe Trübung.							Nicht gelbe Färbung.	Trübung und bräunliche Färbung.	Scharf.	
Capsicum.	I und II.	desgl.	Capsicin.	Amorph.	Kein Niederschlag. Keine Reduction.	Kein Niederschlag, höchstens schwache Trübung.			Braunrothe Färbung.		Geringe Röthung.				Beim Erwärmen bräunlich.	Scharf.	Wirkt hautröthend.
	desgl.	Amylalkohol.	?	Amorph.					Rothe Färbung.								Petroleum entzieht der ammoniakalischen Lösung flüchtiges Alkaloid.
Belladonna.	I und II.	Benzinalkohol.	Atropin.	Kryst.	Niederschlag. Keine Reduction.	In conc. Lösung Niederschlag.			Löst farblos b. Erwärmen eigenthümlich. Geruch.							Bitterlich.	Erweitert die Pupille.
Hyoscyamus.	I und II.	desgl.	Hyoscyamin.	Amorph.	desgl.	desgl.			desgl.							desgl.	Desgl, Platinchlorid fällt u. löst im Ueberschuss wieder.
Brechnuss.	I und II.	desgl.	Strychnin.	Kryst.	desgl.	desgl.			desgl.							Sehr bitter.	Schwefelsäure und Kaliumbichromat blaue Färbung.
	desgl.	desgl.	Brucin.	Amorph.	desgl.	desgl.			desgl.	desgl.						desgl.	Salpetersäure löst roth.
Baccae Juniperi.	I.	Petrol.	Wahrscheinlich das diuretische Harz.	Amorph.	Kein Niederschlag.		Höchstens Trübung.	Käsiger Niederschlag keine Reduct.	Löst braun, dann orange.	Löst grünschwarz.	Schönroth.		Schwacher Geruch nach Wachholderbeeren.	Keine Färbung.		Bitterlich.	
	II.	desgl.	Dieselben Reactionen nur weit geringer.														

bekommen können von 0,0005 g. Atropin (gegen 0,06 g. Belladonnablätter d. h. 1 : 60000), ebensoviel Hyoscyamin (gegen 0,25 g. Bilsenkraut d. h. 1 : 2400), 0,0003 g. Strychnin und 0,0005 g. Brucin (gegen 0,03 g. Brechnuss d. h. 1 : 12000).

IV. Die besprochenen Hopfensurrogate lassen sich nach dem Mitgetheilten in 4 Gruppen bringen.

1) solche, aus denen bei Bearbeitung nach den beiden Methoden dieselben Bestandtheile gewonnen werden und bei denen es dennoch ziemlich gleichgültig ist, nach welcher man untersucht.

2) solche, bei denen Meth. 1 andere oder besser characterisirte Bestandtheile vorführt, als Meth. 2, und bei denen wenigstens die weitere Bestätigung des Vorhandenseins mittelst jener Methode geliefert werden muss.

3) solche, bei deren Aufsuchung Meth. 2 den Vorzug verdient.

4) solche, zu deren Feststellung beide Meth. nicht völlig ausreichen.

In die erste Gruppe würden wir stellen können Absynth, Weidenrinde, Aloë, Capsicum, Belladonna, Hyoscyamus, Brechnuss (resp. Strychnin).

In die zweite Gruppe wäre zu verweisen: Cnicus benedictus, Erythraea Centaureum, Coloquinten, Daphne Mezereum.

Zur dritten Gruppe gehören: Quassia, Ledum palustre, Menyanthes trifoliata, Cocculi indici, Colchicum.

Zur vierten Gruppe: Gentiana, Pikrinsäure.*)

Die anliegende Tabelle recapitulirt die wesentlichsten Resultate, die nach den beiden Methoden mit Biermischungen erzielt worden sind und berücksichtigt zugleich das Verhalten der isolirten Bitterstoffe gegen die wichtigeren Reagentien.

Ich lasse weiter ein Schema folgen, welches vorläufig bei Untersuchung des Bieres zu Grunde gelegt werden kann. Dasselbe ist zusammengestellt in der Voraussicht, dass das

*) Von der nochmals bemerkt werden muss, dass sie nur mitunter abgeschieden wird.

Bier nach Meth. 2 verarbeitet worden und dass die aus mindestens einer Flasche Bier erhaltenen Ausschüttelungen auf cc. 6 Uhrgläsern vertheilt und verdunstet worden sind.

Ausschüttelung in saurer Lösung.

Petroleumrückstand.

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

Spuren des Absynthin's.

b) Er ist amorph, farblos, scharfschmeckend und hautröthend; Schwefelsäure färbt ihn braunröthlich.

Spuren des Capsicin's.

c) Er ist amorph, grün, färbt sich mit Schwefelsäure und Zucker roth und giebt mit ammoniakalischer Silberlösung keinen Niederschlag. Harz der Wachholderbeeren.

d) Er ist krystallinisch, gelb und wird beim Erwärmen mit Cyankalium blutroth; Pikrinsäure.*)

Benzinrückstand.

A. Hinterbleibt krystallinisch.

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

B. Hinterbleibt amorph.

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

α) Tannin fällt die Wasserlösung nicht: Rückstand scharfschmeckend.

1) Schwefelsäure färbt ihn rothbraun Capsicin**)

2) Schwefelsäure färbt ihn braun Daphnebitter***)

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

*) Wird aber mitunter von der wässrigen Flüssigkeit so fest gehalten, dass in den Petroleumäther nichts übergeht und muss dann später nach Brunner's Methode aufgesucht werden.

**) Man versuche das flüchtige Alkaloid nachzuweisen.

***) Man versuche nach Meth. 1 Daphnin aufzufinden.

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

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

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

II. Basisches Bleiacetat fällt stark, Schwefelsäure und Zucker färben allmählig schön kirschroth. Schwach bitterlich. Cnicin.*)

b) Der in Wasser gelöste Rückstand trübt in der Kälte nicht, aber reducirt in der Wärme Goldchlorid.

α) 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 Menyanthols. Trifoliumbitter.

c) Der in Wasser gelöste Rückstand fällt in der Kälte Goldchlorid, welches er in der Wärme nicht reducirt.

Mit verdünnter Schwefelsäure (1 Mol. auf 5 Mol. Wasser) erhitzt, giebt er schwachen Benzoësäuregeruch. 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 von Wasser schnell schön violett. Salzsäure von 1,135 sp. Gewicht färbt ihn zuerst grün, dann schön blau. Absynthin.

*) Man untersuche in einem anderen Theile des Bieres nach Meth. 1.

**) Desgl.

Chloroformrückstand.

A. Goldchlorid fällt nicht und wird nicht reducirt.

a) Gerbsäure fällt nicht. Der Rückstand schmeckt scharf. Schwefelsäure färbt ihn dunkelbraunroth. Er wirkt hautröthend. Capsicin.

b) Gerbsäure fällt.

α) Basisches Bleiacetat fällt deutlich.

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

β) Basisches Bleiacetat trübt schwach oder nicht.

I. Schwefelsäure färbt braun.

1) Rückstand bitter.

aa) Stark bitter. Quassin.

bb) Rückstand bitterlich Gentianabitter.

2) Rückstand scharfschmeckend Daphnebitter.

II. Schwefelsäure färbt wenig gelb oder nicht 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 oder wenig bitter; 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 Ericinolgeruch. Ericolin.

C. Goldchlorid fällt in der Kälte und wird in der Wärme nicht reducirt. Salpetersäure färbt violett. Colchicin.*)

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 Benzoësäure ähnlich Centaureabitter.

D. Goldchlorid fällt in der Kälte und reducirt in der Wärme. Schwefelsäure färbt braun, dann allmählig wird die Lösung schmutzig violett. Wermuthbitter.

Ausschüttelungen ammoniakalischer Lösung.

I. Rückstand der Benzinausschüttelung.

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. Hyoscyamin.

2) Er wirkt nicht pupillenerweiternd.

a) Die Schwefelsäurelösung wird mit Ceroxyd oder Kaliumbichromat blau Strychnin.

b) Die Schwefelsäurelösung wird mit Salpetersäurelösung roth Brucin.

II. Rückstand der Amylalkoholausschüttelung.

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

Erwärmen mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat entwickelt Geruch nach salicyliger Säure. Salicin.

*) Man suche nach Meth. 1. Colocynthin auf.

**) Man reinige, um die Langley'sche Probe anstellen zu können, und suche den Bitterstoff aus Alkohol zu krystallisiren.

*) Auch hier Reinigung nöthig.

Halle, Buchdruckerei des Waisenhauses.