

41. Leo Liebermann: Beitrag zur forensischen Untersuchung auf Alkaloide.

(Eingegangen am 31. Januar.)

Bis jetzt sind in der Literatur nur wenige Fälle von Auftreten eines alkaloïdartigen Körpers, namentlich in faulen Leichentheilen, verzeichnet, der bei forensischen Untersuchungen leicht zu Irrthümern Veranlassung geben könnte. Bence Jones¹⁾ war der erste, der in thierischen Geweben einen alkaloïdartigen und zwar dem Chinin ähnlichen Körper fand. Am reichsten an dieser Substanz sollen nach seiner Angabe die Nieren sein²⁾. Doch schon vor Bence Jones soll, nach einem von H. Hager veröffentlichten Brief des Medicinal-Assessors Marquardt in Stettin, derselbe einen solchen alkaloïdartigen Körper (Septicin) genannt haben³⁾.

Später hat Selmi⁴⁾ eine ähnliche Beobachtung gemacht. Er erhielt sowohl aus frischen, als auch aus faulen Leichentheilen, nach dem von Otto modificirten Verfahren von Stas zur Auffindung von Alkaloïden, einige Male einen Körper, der sich gegen Jodjodkaliumlösung, Goldchlorid, Platinchlorid, Nessler's Reagens, Phosphormolybdänsäure ähnlich verhält wie ein Alkaloid. Selmi hat sich auch überzeugt, dass jene Reactionen weder von Tyrosin, noch von Leucin, Glycin, Kreatin oder Kreatinin herrühren. Angeregt durch Selmi's Mittheilung haben dann auch Rörsch und Fassbender⁵⁾ angegeben, dass sie bei Gelegenheit einer gerichtlich-chemischen Untersuchung einen alkaloïdähnlichen Körper fanden, der sich gegen die früher genannten Reagentien wie Selmi's Substanz verhielt. Dieser Körper ging (bei der Stas-Otto'schen Methode) sowohl aus sauer, als auch aus alkalischer Lösung in Aether über und wurde aus der ätherischen Lösung von saurem Wasser aufgenommen. Die genannten Autoren sind der Ansicht, dass dieser Körper aus der Leber stamme, denn sie konnten ihn aus frischer Ochsenleber darstellen. Auch wurde er bei Gelegenheit einer Vergiftung mit Leberwurst in derselben gefunden.

Einen alkaloïdartigen Körper, dessen salzsaure und Platinverbindung krystallisirt erhalten wurde, beschreibt W. Schwanert⁶⁾. Der Körper resultirt nach dem vorsichtigen Verdunsten des Aetherauszugs aus alkalischer Lösung als gelbliches, nicht fest werdendes Oel, das

¹⁾ Zeitschrift f. Chemie u. Pharmacie 1866, S. 348.

²⁾ Wie A. Dupré in einer Notiz in diesen Berichten VII, S. 1491 mittheilt, haben Bence Jones und er diesen Körper zuerst aufgefunden und mit dem Namen „animalisches Chinoidin“ belegt.

³⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 1875, S. 231.

⁴⁾ Diese Berichte VI, S. 142.

⁵⁾ Diese Berichte VII, S. 1064.

⁶⁾ Diese Berichte VII, S. 1332.

eigenthümlich (an Propylamin erinnernd) riecht, etwas widerlich, aber nicht bitter schmeckt, rothes Lackmuspapier stark bläut, schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher aber und vollständig beim Erwärmen verdampft. Diesen Körper, dem die allgemeinen Reactionen der Alkaloide gleichfalls zukommen, konnte Schwanert nur aus alkalischer, nicht wie Rörsch und Fassbender auch aus saurer Lösung mit Aether ausschütteln.

Bei der chemischen Untersuchung eines schon ziemlich faulen Magens und einigen Mageninhalts, der mir übergeben wurde, da der Verdacht einer Vergiftung vorlag, traf ich einen Körper an, der in mancher Beziehung sich einem Alkaloïd ähnlich verhielt, jedoch kein solches war. Mit Schwanert's Substanz konnte er jedoch auch nicht identisch sein, da selbe flüchtig ist, meine nicht.

Ich lasse nun die Beschreibung des Versuchs und der erhaltenen Substanz folgen.

Da keine Vermuthung ausgesprochen wurde, welches Gift hier möglicher Weise gefunden werden könnte, musste ich auf sämmtliche häufigeren Gifte Rücksicht nehmen, und so wurde die vorher mit Weinsäure angesäuerte und erst auf Blausäure geprüfte Masse zur Untersuchung auf Alkaloïde nach Stas-Otto's Verfahren benutzt. Der Aetherauszug aus alkalischer Lösung in einem Uhrglase am Wasserbade verdunstet, zeigte während des Verdunstens gelbe, ölige Tropfen, die sich zum Rand hinaufzogen und wieder hinabrannen. Diese Tropfen blieben nach dem vollständigen Verdunsten des Aethers als harzige, bräunliche Masse zurück, die sich in Wasser zu einer trüben Flüssigkeit löste. Die Trübung schien beim Erwärmen noch stärker zu werden. Diese Erscheinungen stimmten auffallend mit denjenigen, die man an Coniin beobachtet. Ich habe daher einen Parallelversuch mit reinem Coniin (von Carl Buchner in München) vorgenommen und habe gefunden, dass sich beide Körper gleich verhielten, bis auf den Geruch, der deutlich verschieden war.

Die wässrige Lösung der aus dem Magen gewonnenen Substanz reagirte stark alkalisch, und diese, sowie die mit einem Tropfen verdünnter Salzsäure aus ihr erzeugte, wässrige Salzlösung, gaben folgende für Alkaloïde überhaupt und für Coniin insbesondere charakteristische Reactionen:

1. Wässrige Tanninlösung: weisse Fällung;
2. Jodjodkaliumlösung: gelbbraune, später dunkelbraune Fällung
3. Chlorwasser: starke, weisse Trübung;
4. Phosphormolybdänsäure: gelbe Fällung;
5. Jodquecksilberkalium: weisse Fällung;
6. Sublimat: weisse Trübung;
7. Concentr. Schwefelsäure: anfangs nichts, bei längerem Stehen schwach röthlich-violette Färbung;

8. Concentr. Salpetersäure: anfangs nichts; nach dem Verdunsten bleibt ein gelblicher Fleck.

Gold- und Platinchlorid gaben sowohl hier, als auch bei reinem Coniin sehr undeutliche Reactionen, vielleicht darum, weil Gold- und Platinchloridlösungen schwer neutral zu erhalten sind.

Die eben angeführten, sowie andere mit negativem Resultat vorgenommene Reactionen, liessen mich alle, oder doch die wichtigsten Alkaloide, mit Ausnahme des Coniin, ausschliessen. Auch Nicotin konnte der Körper nicht sein, da er eine trübe wässrige Lösung und eine weisse Trübung mit Chlorwasser gab. Gegen Coniin sprach bisher nur der Geruch der Substanz. Es blieb nun zur Entscheidung, ob der Körper Coniin sei oder nicht, nichts übrig, als 1) die Flüchtigkeit zu constatiren, 2) entweder eine Elementaranalyse desselben, oder einen Vergiftungsversuch an einem kleinen Thiere vorzunehmen. Ich entschloss mich, da es mir sicherer schien, zu letzterem.

Um zu constatiren, ob der Körper flüchtig sei, wurde ein Theil des ätherischen Auszugs aus alkalischer Lösung mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgeschüttelt, das saure Wasser dann mit Kali alkalisch gemacht und in einem kleinen Kolben der Destillation am Wasserbade unterworfen. Es ging jedoch in die Vorlage keine Spur des Körpers über. Ebensowenig konnte bei der Destillation am Oelbade bei 200° C. etwas in die Vorlage gebracht werden und konnte erst durch Ausziehen des trocknen Rückstandes mit Aether der Körper wieder erhalten werden. Ich will jedoch darauf aufmerksam machen, dass ich reines Coniin, welches so behandelt wurde, wie dies oben für die Substanz aus dem Magen angegeben wurde, auch erst am Oelbade bei 135° C. überdestilliren konnte.

Der Versuch ergab nun mit Evidenz, dass hier kein flüchtiges Alkaloid, also kein Coniin vorliege. Trotzdem wollte ich noch constatiren, ob der Körper überhaupt giftig sei. Der Rückstand vom verdunsteten aetherischen Auszug wurde mit etwas Weizenmehl zu einem Teig geknetet. Aus diesem Teige wurden Pillen geformt und diese an eine Taube verfüttert. Obwohl die Menge der verwendeten Substanz doch ziemlich ansehnlich war, wohl einige Decigramme betragen haben mochte und auch keine Pille verstreut wurde, blieb die Taube doch ganz gesund und konnte an ihr auch nach längerer Zeit keine Veränderung wahrgenommen werden.

Ich will nun zur Uebersicht die wichtigsten Eigenschaften der von mir gefundenen Substanz aufzählen.

Die Substanz geht sowohl aus alkalischer, als auch (wie ich mich später bei der Untersuchung des Aetherauszugs aus saurer Lösung überzeugt habe) aus saurer Lösung in Aether über. Sie bildet beim Verdunsten des Aethers gelbliche, ölige Tropfen und bleibt schliesslich als bräunlich-gelbe, harzige Masse von eigenthümlichem

Geruch zurück, die sich in Alkohol leicht löst, jedoch aus dieser Lösung nicht krystallisirt. Mit Wasser giebt sie eine trübe Flüssigkeit, die alkalisch reagirt. Sie schmeckt etwas säuerlich, schwach brennend. Sie wird von saurem Wasser aufgenommen, giebt alle Reactionen des Coniins, ist jedoch nicht flüchtig. Soviel bis jetzt festgestellt werden konnte, ist sie nicht giftig. Erwähnen will ich, dass im selben Magen, der diese Substanz enthielt, Spuren von Arsen gefunden wurden.

An dieser Stelle möchte ich noch auf eine Eigenthümlichkeit der Jodreaction des Coniins aufmerksam machen. Eine wässrige Coniinlösung giebt mit Jodjodkaliumlösung am Uhrglase anfangs neben braunen und gelben, deutliche violette Streifen.

Innsbruck, med.-chem. Laboratorium.

42. J. Kallen: Ueber Helenin und Alantkampher.

(Eingegangen am 31. Januar.)

In einer früheren Mittheilung (d. B. VI, 1506) hatte ich gezeigt, dass das Helenin Gerhardts kein reiner Körper sei, sondern ein Gemenge von wenigstens zwei verschiedenen, von denen ich den einen das Helenin, rein darstellte und nach der Formel $C_6 H_8 O$ zusammengesetzt fand. Weitere Versuche ergaben nun, dass die durch Ausziehen der Alantwurzel mit Alkohol und Fällen des Auszugs mit Wasser erhaltene Krystalle ausser dem Helenin noch zwei Körper enthält. Den einen, der ebenso wie das Helenin und in sehr geringer Menge vertreten ist, konnte ich bis jetzt nicht vollständig rein erhalten, doch ist derselbe nach den damit angestellten Versuchen unzweifelhaft isomer mit dem Laurinnenkampfer. Ich habe denselben in Folgendem mit dem Namen Alantol bezeichnet.

Den weitaus grössten Theil der Krystallmasse dagegen bildet ein Körper, der nach der Formel $C_{15} H_{20} O_2$ zusammengesetzt und als das Anhydrid einer Säure, der Alantsäure, zu betrachtet ist.

I. Alantol.

Durch Destillation der Alantwurzel mit Wasserdämpfen erhält man eine weisse Krystallmasse, ein Gemenge von Alantol mit Alantsäure-Anhydrid. Presst man diese zwischen Filtrirpapier, so wird das Alantol aufgesaugt und kann durch Destillation des Papiers mit Wasserdämpfen ziemlich rein erhalten werden. Das so dargestellte Alantol ist eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit von aromatischem Geschmack und pfeffermünzähnlichem Geruch, welche bei ca. 200°