

Aus dem Institut für gerichtliche und soziale Medizin der Universität Neapel
(Direktor: Prof. Dr. V. M. PALMIERI).

Versuch einer Systematisierung der Mikrokristallographie von Spermaflecken.

Von

V. M. PALMIERI.

(Eingegangen am 9. November 1954.)

I.

Im Rahmen der gerichtlich-medizinischen Untersuchungstechnik zum Nachweis von Spermasuren kommt den mikrokristallographischen Reaktionen eine gewisse Bedeutung zu. Es sei an die Arbeiten von FLORENCE, BARBERIO, DE DOMINICIS, PURANEN, GUARINO und NIEDERLAND erinnert. Immerhin sei festgestellt, daß man auf diesem Gebiet noch nicht aus der rein empirischen Phase herausgekommen ist.

FLORENCE glaubte z. B. die für das menschliche Sperma spezifische Virispermkristalle erhalten zu haben, während man heute weiß, daß es sich um eine Jodverbindung des Cholins handelt. BARBERIO identifizierte die von ihm erhaltenen Kristalle mit Sperminpikrat, während PURANEN die seinen dem Spermindiflavianat zuschrieb usw. Eine chemische Identifizierung auf Grund morphologischer Ähnlichkeiten von Kristallen ist, wie bekannt, aber nicht möglich.

Die in dieser Richtung vorgeschlagenen Untersuchungsmethoden lassen immer wieder Stickstoffbasen auffinden.

Wir wissen, daß die Samenflüssigkeit vor allem folgende Stickstoffbasen enthält:

- a) Das Cholin (Trimethoxyethylammoniumhydroxyd).
- b) Spermine (aliphatisches Tetramin).

Das $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ wurde durch SCHREINER isoliert. Die chemische Formel und die Synthese stammen von DUDLEY. Es existiert in Form eines Diphosphates:



Nach PURANEN soll es die BÖTTCHERSchen Kristalle bilden.

- c) Spermidin (aliphatisches Triamin) $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$.

Mit diesen Basen reagieren die zur Spermaidentifizierung vorgeschlagenen Proben. Eine Ausnahme bildet das NIEDERLANDSche Reagens, bei welchem verdünnte Salzsäure eine Verbindung mit anorganischem Calcium eingeht.

In bezug auf ihre chemische Konstitution können die anderen Reagentien grosso modo in folgende Gruppen eingeteilt werden:

1. Reagentien, die Halogene enthalten.
2. Reagentien, die Schwermetalle enthalten.
3. Aromatische Stickstoffverbindungen.

Zur ersten Gruppe gehört das FLORENCESche Reagens, während jenes von DE DOMINICIS (AuBr_3) sowohl zur ersten wie zur zweiten Gruppe gehören kann.

Zur dritten Gruppe wird man folgende Reagentien zählen:

a) Das Reagens von BARBERIO (Pikrinsäure, 2,4,6-Trinitrophenol). Wegen ihrer negativen Gruppen ist die Pikrinsäure eine starke Säure. Im Verlaufe der ersten Nitrierung verdrängt die OH-Gruppe das NO_2 in Ortho- und Metastellung.

b) Die von PURANEN gebrauchten nitrierten Farbstoffe:

b') Das Naphtholgelb S bzw. das saure oder neutrale Natriumsalz der 2,4-Dinitro-1-naphthol-7-sulfonsäure;

b'') das Marsgelb, d. h. das Natriumsalz des 2,4-Dinitro-1-naphthols.

In der Praxis zieht PURANEN das erste vor, da die Kristallisierung genauer ist.

c) Das Reagens von GUARINO: Styphninsäure (2,4,6-Trinitroresorcin).

In bezug auf dieses Reagens kann bemerkt werden, daß die Kristallisierung besser ist, wenn man eine Mischung von 4 Teilen einer gesättigten Styphninsäurelösung und 1 Teil einer gesättigten Pikrinsäurelösung verwendet. Es werden aber schon mit Styphninsäure allein zufriedenstellende Ergebnisse erzielt.

Welcher Art auch die verwendete Styphninsäure sein mag, so beobachtet man in einer ersten Phase die Bildung von Kristallisationsflecken, die sich dann, nach der einen oder anderen der zwei, von GUARINO in meinem Laboratorium beschriebenen Formen entwickeln.

Versuche mit einer anderen aromatischen Nitroverbindung (Pikrolonsäure oder Phenyl-nitromethylnitropyrazolon) wurden aufgegeben, da der Niederschlag keine zufriedenstellende Kristallisierung ergab.

II.

Die Analogie der Reaktionsbereitschaft zwischen Samenflüssigkeit und Alkaloiden beruht auf ihrem Gehalt an Stickstoffbasen.

Auch die Ptomaine, die früher bei der generellen Identifizierung der Alkalioide zu Unsicherheiten Anlaß gaben, wurden in der Folge als aliphatische Polyamine identifiziert, d.h. sie müssen in die gleiche Gruppe wie das Spermin und das Spermidin eingereiht werden.

Demgemäß sollten die allgemeinen Reagentien für die Alkalioide im Grunde genommen auch für die Identifizierung von Spermaflecken brauchbare Reaktionen ergeben. Auch sie können nach Gruppen eingeteilt werden: Die eine enthält Halogene (z. B. LUGOLSche Lösung),

die andere enthält Schwermetalle in Form von einfachen (z. B. Hg) oder komplexen Kationen (z. B. $\text{Fe}[\text{Cn}_6]$); oder noch eine andere, die aromatische Nitroverbindungen enthält (z. B. Pikrin-, Styphnin- oder Pikrolonsäure).

Es besteht immerhin noch eine vierte Gruppe allgemeiner Alkaloidreagentien, die geeignet wäre, Samenflecken zu identifizieren. Wir haben wäßrige Extrakte von Samenflecken auf Stoffen zubereitet und dieselben vorerst mit einer Lösung von Phosphormolybdsäure, hierauf mit einer Phosphotungstenlösung behandelt. Mit beiden Reagentien, die nach der Methode von KAHLBAUM hergestellt wurden, haben wir nur amorphe Niederschläge erhalten.

Mit einer kalten, gesättigten HgCl_2 -Lösung erhielten wir das gleiche Ergebnis, d. h. einen amorphen Niederschlag, ähnlich demjenigen, den man bei der Reaktion von GOLSE und JEAN erhält, wenn man HgCl_2 mit NaJ und Stryoninsulphat einwirken läßt.

III.

Trotz der bisher geleisteten Arbeit befindet sich die Mikrokristallographie des Spermias noch in einer rein empirischen Phase.

Unseres Wissens hat einzige PURANEN versucht, die erhaltenen Kristalle wenigstens teilweise mit Hilfe der Mikroanalyse und des Schmelzpunktes näher zu untersuchen.

Es ist einleuchtend, daß die morphologischen Feststellungen allein nicht imstande sind, die Konstitution der in Frage stehenden Kristalle zu klären. Man sollte viel eher physikochemische Versuche anstellen, wie z. B.

- a) die Mikroanalyse zur Ermittlung der Bruttoformeln;
- b) die Bestimmung physikalisch-chemischer Eigenschaften, wie Schmelzpunkt, Lösungskoeffizient in verschiedenen Lösungsmitteln usw.
- c) Röntgenspektrogramme für die Klärung der Kristallnetzstruktur.

Literatur.

GUARINO, S.: Una nuova reazione cristallografica per la diagnosi di sperma. Boll. Soc. ital. Biol. sper. **22**, Nr. 6 (1946). — INFANTINO, S.: Ricerche comparative sul valore dei metodi cristallografici usati in Medicina Legale per la dimostrazione dello sperma. Arch. di Antrop. crimin. **63**, 3, II (1942). — PALMIERI, V. M.: An attempt to classify the cristallography of sperm-stains. Sci. med. ital. **1**, Nr. 4 (1950). — TARSITANO, F.: Sulla tecnica del nuovo metodo micro-cristallografico di Puranen, per la diagnosi generica di sperma. Zaccchia **1**, Nr. 2 (1937). — Ulteriori ricerche sul metodo Puranen per la diagnosi generica di sperma. Diagnostica e Tecnica di Laboratorio. 1942.

Alle obengenannten Arbeiten gehören der Schule von PALMIERI (Institut für gerichtliche und Versicherungsmedizin der Universitäten Bari und Neapel).

Prof. Dr. V. M. PALMIERI, Istituto di medicina legale e delle Assicurazioni dell'Università Napoli, Via Luciano Armanni 5.