ARCHIV DER PHARMACIE.

~~~~~  
22. Band, 14. Heft.  
~~~~~

A. Originalmittheilungen.

Die neuesten Studien über Ptomaine und ihre Bedeutung für die gerichtliche Chemie und Toxikologie.

Von Prof. Th. Husemann in Göttingen.

Mit dem Tode Francesco Selmi's sind die Arbeiten auf dem von ihm zuerst erschlossenen Gebiete der Ptomaine weder in dem Vaterlande des der Wissenschaft zu früh entrissenen Forschers noch in andern Ländern zu Grabe getragen. Die auf Selmi's Anregung vom italienischen Justizminister eingesetzte wissenschaftliche Commission zum Studium des Nachweises von Vergiftungen und der dabei durch die Fäulnisbasen möglichen Irrthümer hat die ihr zugewiesene Aufgabe mit Fleiss und Geschicklichkeit zu lösen sich bestrebt, und auch ausserhalb dieser Commission ist innerhalb und ausserhalb Italiens den Ptomainen die Aufmerksamkeit verschiedener Forscher zu Theil geworden, welche theils die chemische Natur derselben aufzuklären versuchten, theils neue Beziehungen zu der Lehre interessanter Krankheiten klarzustellen bemüht waren.

Der wichtigste Fortschritt in Bezug auf die Kenntniss des chemischen Verhaltens der in Frage stehenden Stoffe ist offenbar in der Isolirung einzelner Ptomaine und in der Ausführung der Elementaranalyse gegeben. Die in dieser Richtung ausgeführten Arbeiten sind zwar zum Theil nicht von directer Bedeutung für die gerichtliche Chemie, insofern das zur Erzeugung der analysirten Stoffe benutzte Material nicht direct dem Thierkörper entnommen war und insofern die bei gerichtlichen Untersuchungen vorkommenden Ptomaine nur in solchen Mengen angetroffen werden, um damit Reactionen auszuführen, nicht aber in zur Elementaranalyse ausreichender Quantität; aber für die richtige Auffassung der Ptomaine als durch den Fäulnisprozess bedingte Derivate von Eiweiss und eiweissähnlichen Stoffen, welche ja von einzelnen Seiten bezweifelt wurde, sind auch diese Analysen künstlicher Ptomaine von entscheidender Wichtigkeit.

Die erste hiehergehörige Elementaranalyse hat 1876 Nencki¹ in Bezug auf eine Base veröffentlicht, welche sich bei Fäulniss von Leim mit Pankreas nach 5tägiger Erhaltung auf einer Temperatur von 40° bildete. Derselbe war von öartiger Beschaffenheit, zog aus der Luft Kohlensäure an und lieferte krystallinisches, in der Kälte wenig lösliches Chlorplatinsalz. Nencki betrachtet die Base als dem Collidin isomer, jedoch durch Geruch, leichtere Löslichkeit in Wasser und verschiedene Krystallform des Platinsalzes und die Entwicklung eines Xylol oder Cymol ganz ähnlichen Geruches beim Erhitzen des Platinsalzes vom Collidin specifisch verschieden. Für Nencki's Hypothese, dass die Verbindung wahrscheinlich ein Isophenyläthylamin $= C^6H^5-CH<\begin{smallmatrix} CH^3 \\ NH^3 \end{smallmatrix}$ und aus dem Tyrosin nach der Gleichung $C^9H^{11}NO^3 = C^6H^{11}N + CO^2 + O$ entstehe, sind factische Stützpunkte neueren Datums nicht vorhanden.

Es ist wohl kaum in Zweifel zu ziehen, dass diese Fäulnissbase identisch ist mit einer von Gautier und Étard² aus faulendem Makrelenflesche vermittelst Chloroform ausgezogenen Base, welche diese mit Hydrocollidin $C^8H^{13}N$ wegen ihres mit dieser von Cahours und Étard aus der Nicotin gewonnenen Base übereinstimmenden Siedepunktes (210°) und Geruches identificiren; denn die bei der Elementaranalyse gefundenen Zahlen entsprechen weit besser der Formel des Collidins als derjenigen des Hydrocollidins.

In den ersten Chloroformauszügen des faulenden Makrelenflesches constatirten Gautier und Étard übrigens eine zweite flüchtige Base mit den Eigenschaften der Ptomaine, die sie als eine isomere Verbindung des Parvolins $C^9H^{13}N$ erklären. Aber ihre bei der Elementaranalyse gefundenen Zahlen stimmen für diese Formel nicht besonders. Nencki³ vindicirt diesem Ptomaine die Formel $C^9H^{11}N$ und vermuthet eine nahe Beziehung derselben und seines Fäulnissalkaloïdes zum Scatol und Indol. Das bleibt natürlich vorderhand reine Hypothese.

Wenn Nencki betont, dass unter den verschiedenen aromatischen Fäulnissproducten bisher keines aufgefunden sei, das mehr als 9 Koh-

1) Ueber die Zersetzung der Gelatine und des Eiweisses bei der Fäulniss mit Pankreas. Bern 1876. Vgl. auch Journ. pract. Chem. N. F. XXVI. 47. 1882.

2) Compt. rend. de l'Acad. XCIV. 1601. 1882.

3) Journ. pract. Chem. N. F. XXVI. 47. 1882.

lenstoffatome (Tyrosin) enthalte, so lässt sich dies nach der Elementaranalyse eines Ptomain's aus faulendem Fibrin, welches Prof. Guareschi in Turin im Laufe seiner mit Prof. Mosso als Mitglieder der vielbesprochenen Italienischen Commission unternommenen Untersuchungen erhielt, nicht festhalten, vorausgesetzt dass dieses Ptomain den aromatischen Verbindungen angehört. Nach der bis jetzt nur theilweise publicirten gemeinschaftlichen Arbeit Guareschi's und Mosso's¹ lässt sich aus faulendem Fibrin mittelst Chloroform eine Base $C^{10}H^{13}N$ oder $C^{10}H^{15}N$ extrahiren, und zwar als bräunliches, nach Scatol und Pyridin oder Coniin schwach riechendes Oel, dessen Lösung in mit HCl sauer gemachtem Wasser mit Sublimat, Mayers Reagens, und Tannin weisse, mit Jodjodkalium und jodirter Jodwasserstoffsäure kermesbraune, mit Platinchlorid, Kaliumbichromat, Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure, Pikrinsäure, Goldchlorid gelbliche oder gelbe, grösstentheils krystallinische Niederschläge giebt; der mit Phosphorwolframsäure erhaltene Niederschlag löst sich schwierig und ohne blaue Färbung in Ammoniak. Der mit Goldchlorid erhaltene Niederschlag wird rasch reducirt. Kaliumferri-cyanid erzeugt einen bläulichen Niederschlag, der bei Zusatz von Eisenchlorid sofort Berlinerblau giebt. Das Hydrochlorat dieser Base bildet farblose, bisweilen rectanguläre, cholesterinähnliche, etwas hygroskopische Platten, das Platinsalz einen leichten, krystallinischen, fleischfarbenen, in Wasser, Aether und Alkohol unlöslichen Niederschlag, der sich bei 100° nicht zersetzt. Gegen Alkaloid-Farbenreagentien verhielt sich die Base in keiner Weise charakteristisch; von den meisten (Fröhde's Reagens, Kaliumbichromat und Schwefelsäure, Bromdämpfe etc.) wird es braun gefärbt; in Schwefelsäure gelöstes Kaliumpermanganat färbt vorübergehend blauviolett.

Wenn diese einzige Fäulnissbase aus Fibrin $C^{10}H^{15}N$ ist, so würde dieselbe isomer mit dem zu den Pyridinbasen gehörigen Coridin aus Theer sein, welches Eulenberg und Vohl auch im Tabaksrauche gefunden haben wollen; desgleichen mit dem von R. Schiff 1880 durch Destillation einer salzsauren Lösung von Amidocampher im Wasserströme dargestellten Camphymid, das bei 241° destillirt. Als Base von der Formel $C^{10}H^{13}N$ würde das Ptomain dem Tetra-

1) Les ptomaines. Recherches chimiques, physiologiques et médico-légales. Première partie. Turin 1883. Abdr. aus den Archives de Biologie. T. II. F. 3. p. 367. T. III. F. 2. p. 241. Vgl. auch Rivista di Chim. med. e farmac. Vol. I. Fasc. 2. 3. 4. 1883. Vol. II. F. 2. 1884.

hydromethylchinolin von Jackson, das auch in seinen Eigenschaften Aehnlichkeiten zeigt, nahestehen.

Verschieden von allen diesen Basen sind Ptomaine aus faulendem Pferdeffleische, welche von Brieger¹ isolirt wurden. Diese müssen von einem besonderen Bestandtheile des Fleisches abgeleitet werden, da sie aus Eiweiss oder Fibrin nicht zu erhalten waren. Der Fäulniss unterworfenen Kreatin lieferte dieselben ebenfalls nicht. Die erste Basis hat die elementare Zusammensetzung $C^5H^{14}N^2$, scheint jedoch nicht als Amylendiamin aufgefasst werden zu dürfen, und bildet, durch Behandeln des Hydrochlorats derselben mit feuchtem Silberoxyd erhalten, eine gelatinöse, frischem menschlichen Sperma ähnlich riechende, in Aether und absolutem Alkohol unlösliche, in Amylalkohol schwer, in Wasser sehr leicht lösliche Masse, deren Solutionen mit Quecksilberchlorid und neutralem und basischen Bleiacetat weisse, mit Kaliumcadmiumjodid gelbe und mit Kaliumwismuthjodid rothe Niederschläge geben, während andere Alkaloidreagentien weder Präcipitate noch Farbenveränderungen erzeugen. Das Hydrochlorat dieser Base krystallisirt in langen Krystallnadeln, auch das Platinsalz bildet schöne Nadeln, die sich leicht in Wasser lösen. Daneben fand Brieger noch eine in Aether und Alkohol leicht lösliche Base, die er als dem Piperidin isomer ($C^5H^{17}N$) anspricht; doch scheint sie schwer von einer anderen kohlenstoffreicheren Base zu trennen zu sein. Ob letztere das von Brieger sogen. Peptotoxin ist, welches er mittelst Amylalkohol aus mittelst Magensaftes peptonisirtem Eiweiss und ebenso aus faulendem Eiweiss, jedoch stets nur in dem ersten Studium der Eiweissfäulniss erhielt, steht dahin; auch ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt, ob letzteres eine einheitliche Substanz oder selbst ein Gemenge ist. Auch die Base $C^5H^{14}N^2$ verschwindet schon nach etwa 8 Tage anhaltender Fäulniss von Fleisch bei 40°, während sie am 5. Tage sehr reichlich vorhanden ist.

So haben wir jetzt mehrere nicht bloss durch chemische Reactionen, sondern durch die Elementaranalyse von einander vollkommen geschiedene Fäulnissalkaloide, deren Trennung, wie wir weiter unten sehen werden, auch die physiologischen Reactionen in jeder Hinsicht bestätigen, und von einem einzigen Sepsin, auf welches die

1) Ber. der deutsch. chem. Gesellsch. XV. H. 8. p. 1186. XVI. H. 10. pag. 1405.

Wirkung putrider Stoffe zu beziehen ist, kann heutzutage die Rede nicht mehr sein. Dass das Fäulnissmaterial auf die Bildung der einzelnen Basen einen Einfluss ausübt, dass der Dauer des Fäulnissprocesses ebenfalls ein solcher zukommt, lehren namentlich die Brieger'schen Untersuchungen. Zweifelsohne aber ist eine Ausdehnung der Zahl der reinen Ptomaine in den nächsten Jahren zu gewärtigen.

Ob andererseits alle Stoffe, welche bei forensischen Analysen als Ptomaine angesehen sind, wirklich der Fäulniss ihren Ursprung verdanken, ist eine andere Frage, die gewiss nicht bejaht werden kann, wenn wir die Arbeit von Guareschi und Mosso ins Auge fassen.

Ein aus diesen hervorgehendes, für den Gerichtschemiker sehr beherzigenswerthes Factum ist die Möglichkeit, Stoffe mit Alkaloidreaction in die Untersuchungsobjecte durch die Flüssigkeiten zu bringen, welche theils zur Aufbewahrung, theils zur Extraction von Leichentheilen dienen. Die übrigens zum Theile bereits seit einem Decennium bekannte Thatsache, dass Alkohole des Handels basische Stoffe einschliessen, ist allerdings von weit bedeutenderer Wichtigkeit für die wissenschaftliche Erforschung der Ptomaine, als für die Frage der Verwechslung von Ptomainen mit eingeführten Giften in gerichtlich chemischen Analysen. Indessen macht sie es auf alle Fälle gerathen, die hauptsächlichsten in Betracht kommenden Solventien auf das Vorhandensein organischer Basen zu untersuchen, wie das Guareschi vor einigen Jahren in Siena in einem Vergiftungsfalle that, wo er in der That in einer Probe des Alkohols, welcher zur Conservirung der Leichentheile gedient hatte, einen Stoff mit Alkaloidreactionen entdeckte. Auch neuerdings hat Guareschi sowohl in Alkohol des Handels als in über Kalk destillirtem Aethylalkohol wiederholt eine flüchtige Basis constatirt, die ihrem Verhalten gegen Gold- und Platinchlorür und ihrem Geruche nach Pyridin oder eine homologe Verbindung desselben war. Dieselbe schliesst sich somit an das von Kraemer und Pinner¹ in dem sogen. Vorlaufe der Branntweinbrennereien aufgefundene Gemenge von Basen der Picolinreihe, unter denen Collidin vorwaltete, an; während die früher von Oser² als Product der Weingährung constatirte sauerstofffreie Base $C^{13}H^{20}N^4$ nicht flüchtig war und deshalb auch nicht

1) Ber. der deutschen chem. Ges. II. 401. 1869. III. 75. 1870.

2) Journ. pract. Chem. CIII. 192. 1868.

mit Guareschi's Base, noch, wie dies Wittstein¹ gethan hat, mit der von Lermer² im Biere aufgefundenen, welche Wittstein mit dem Namen Trigin belegte, identificirt werden kann. Zu diesen kommt noch als weitere organische Base des Trimethylamin, welches E. Ludwig³ 1868 als constanten Bestandtheil österreichischer Weissweine nachwies und neben welchem er darin noch andere Basen vermuthet.

Das Vorhandensein von Pyridin in Amylalkohol (von Kahlbaum) wurde zuerst 1882 von Haitinger⁴ dargethan, und zwar fand er dasselbe mitunter im Verhältnisse von 1 : 1000. In Amylalkohol von Tromsdorff fand Guareschi 0,45 — 0,5 ‰, was gewiss hinreicht, um störend auf die Untersuchungen über Ptomaine einzuwirken. Eine zweite Base wurde von ihm nicht ermittelt; dagegen constatirte er im Petroleumäther (von Tromsdorff) eine organische Basis, die einen dem Trimethylamin ähnlichen Geruch, der aber auch an Pyridin erinnerte, hatte und mit Platinchlorid ein in prachtvollen gelben Octaëdern krystallisirendes Doppelsalz gab. Die erhaltene Menge reichte zur Elementaranalyse nicht. Petroleumbenzin aus vier verschiedenen Bezugsquellen lieferte Guareschi und Monari⁵ unzweifelhaftes Pyridin, während Ligoïn von Schuchard keinen Rückstand lieferte, der Alkaloïdreaction gab.

Es bleiben somit nur Aether und Chloroform als Auszugsmittel, welche in das Untersuchungsobject keine ptomainähnliche Körper einführen können, und wenn man auch nicht absolut die Nichtigkeit aller mit Benzin oder Amylalkohol gemachten Untersuchungen über Ptomaine aussprechen will, wie dies Guareschi thut, so wird man in der That eine absolute Sicherheit nur den Arbeiten zusprechen, bei denen Chloroform und Aether als Solventien dienen.

Noch weit wichtiger für die forensische Chemie ist der weitere von den Turiner Forschern gelieferte Nachweis, dass auch andere bei der chemischen Abscheidung der Alkaloïde benutzten Stoffe vermöge ihrer Einwirkung auf das Untersuchungsmaterial zum Auftreten organischer Basen Anlass werden können. Guareschi und Mosso haben

1) Vierteljahrsschr. für. Pharm. XVII. 440. Wiggers-Husemann, Pharm. Jahresber. 340. 1868.

2) Vjschr. für Pharm. XVI. 442. Wiggers-Husemann, Jahresb. 340. 1868.

3) Journ. pract. Chem. CIII. 46. 1868.

4) Monatsbl. für Chem. III. 688. Riv. di Chim. I. 1. p. 29.

5) Riv. di Chim. Vol. II. F. 3. p. 190. 1884.

mit vollkommener Sicherheit constatirt, dass insbesondere die Schwefelsäure in dieser Richtung wirkt und dass das Verfahren von Dragendorff, bei welchem dieselbe, noch dazu in relativ grossen Mengen, zur Anwendung kommt, durch das von Stas-Otto mit Anwendung der Weinsäure ersetzt zu werden verdient. Dass die ursprünglich in der Abscheidung der Alkaloide zum Ansäuern benutzten organischen Säuren der Schwefelsäure namentlich in gewissen Fällen vorzuziehen sind, kann gar keinem Zweifel unterliegen. Schon Stas fürchtete, als er in Process Bocarmé seine Abscheidungsmethode construirte, die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Nicotin, und bei Aconit ist es ja eine nicht wegzuleugnende Thatsache, dass wir erst der Ersetzung der unorganischen Säuren durch die Weinsäure die Kenntniss jener starkwirkenden Aconitine verdanken, die das Aconitin von Geiger und Hesse ganz in Schatten gestellt haben. In Bezug auf die Erzeugung von Ptomainen sind selbst die organischen Säuren nicht ganz ohne Einfluss, vielleicht selbst von nicht geringerem als verdünnte Salzsäure, die mit den meisten Alkaloiden die leichtstlöslichen Salze bildet, oder die von Palm vorgeschlagene Phosphorsäure; aber derselbe ist, wie Guareschi betont, kaum von Bedeutung, wenn man sich auf die unumgänglich nothwendige Quantität beschränkt, um der Mischung saure Reaction zu ertheilen, und wenn man mässig erwärmt oder noch besser im Vacuum abdampft. Die grosse Menge Schwefelsäure, wie sie Dragendorff empfohlen hat, steigert natürlich noch die Bildung der Ptomaine.

Die Nachtheile der Schwefelsäure wurden von Guareschi und Mosso bei Studien über das Vorhandensein von Ptomainen in frischen Leichentheilen erkannt, wovon die vorliegende Partie ihrer Arbeiten indessen nur die auf Fleisch und Gehirn bezüglichen bespricht, von denen sie ersteres auch bei der auf der freien Milchsäure und den Phosphaten beruhenden, an sich sauren Reaction frischen Fleisches ohne Benutzung irgend einer Säure der Extraction unterwarfen. Bei dieser letzten Procedur, wobei als Auszugsmittel übrigens nur Aether benutzt wurde, entdeckten sie als Muskelbestandtheil das Methylydantoin, das möglicher Weise das Mittelglied der Umbildung des Kreatins und Kreatinins in Harnstoff und Sarkosin darstellt; ausserdem erhielten sie nach Verdunstung des Aethers einen sehr weissen krystallinischen Rückstand, der auch in concentrirter Lösung keine Alkaloidreactionen gab, beim Auswaschen mit kaltem Aether dagegen diesem einen Stoff abtrat, der beim Verdunsten als

sehr schwach saurer Rückstand von gelblicher Farbe hinterblieb, der mit den meisten Alkaloidreagentien, jedoch nicht mit Platinchlorid Niederschläge gab. Was übrigens an Ptomainen bei Extraction frischen Fleisches oder Gehirns unter Anwendung des Verfahrens von Stas-Otto oder von Dragendorff resultirt, halten die italienischen Forscher theils für Product der Säureeinwirkung, theils für ein solches der Veränderungen, welche die Albuminate während des Abdampfens auf dem Marienbade erleiden, wenn solches durch Anwendung beträchtlicher Massen (in einzelnen Versuchen wurden 50 Kgm. Kalbfleisch verarbeitet) nothwendig wird. Wie sehr die Schwefelsäure übrigens einwirkt, davon giebt das Auffinden nicht unbeträchtlicher Mengen Bernsteinsäure neben relativ vielen Ptomainen selbst in Versuchen den Beweis, in denen nur die Hälfte der von Dragendorff angegebenen Schwefelsäure zur Anwendung kam.

Dass in frischen Leichentheilen Ptomaine an sich nicht vorhanden sind, bestätigen auch Untersuchungen von F. Marino-Zuco,¹ der vergleichende Studien über die Methoden von Stas und Dragendorff an Lungen, Eiern, Leber, Milz und Blut anstellte. Es wurde bei den 35 Extractionen, die der Autor anstellte, allerdings eine Base ausgezogen, aber nach der Analyse des Golddoppelsalzes handelte es sich mit Bestimmtheit um Neurin; in einem Falle wurden Spuren sogen. „animalischen Chinins“ constatirt. Die Anwendung der genannten Methoden auf Lecithine, welche nach der Methode von Strecker aus Eidotter extrahirt waren, lieferte das nämliche Resultat, während das dabei rückständige Eiweiss negatives Resultat gab. Die Einwirkung der Säuren oder Alkalien in den genannten Alkaloid-Extractionsverfahren bezieht sich nach Marino-Zuco deshalb nicht sowohl auf die Eiweissstoffe als auf die Lecithine. Die Trennung des Neurins von Alkaloiden und Ptomainen ist übrigens nicht schwer, da chlorwasserstoffsäures Neurin nicht durch Natriumbicarbonat zersetzt wird. Man löst das chlorwasserstoffsäure Salz der vermeintlichen Alkaloide oder Ptomaine in Wasser, macht die Flüssigkeit mit Natriumbicarbonat alkalisch und schüttelt mit dem zu benutzenden Lösungsmittel, in welches Alkaloide resp. Ptomaine übergehen, während das Neurin im Wasser als Hydrochlorat gelöst zurückbleibt.

1) Sulle così dette ptomaine in relazione collo ricerche tossicologiche. Atti della R. Accademia dei Lincei. Gino 1883. Riv. di Chim. med. e farm. Vol. I. Fasc. 9. p. 348.

Von der Zuverlässigkeit dieses Verfahrens hat sich Marino-Zuco durch Parallelversuche an Strychnin-Eiweissgemengen überzeugt.

Wir haben bereits oben betont, dass für die forensische Chemie die Elementaranalyse reiner Ptomaine direct weniger Bedeutung hat als das Studium der Reactionen derselben, und zwar sowohl der vielfach in den Vordergrund gezogenen physiologischen als der eigentlich chemischen. Was von ersteren in der Neuzeit vorliegt, ist allerdings insofern von besonderen wissenschaftlichen Werthe, als es zum Theil die Ptomaine betrifft, deren elementare Zusammensetzung feststeht. Die aus faulendem Fibrin erhaltene Base $C^{10}H^{13}N$ oder $C^{10}H^{15}N$ wirkt nach den Versuchen von Mosso curareähnlich, wenn wir diesen von Mosso selbst beanstandeten Ausdruck als allgemein gebräuchlichen beibehalten dürfen. Ganz in gleicher Weise wirkte ein aus faulendem Gehirn nach dem Stas-Otto'schen Verfahren extrahirtes Ptomain, das von Guareschi und Mosso jedoch aus 36 Kgm. faulendem Menschenhirn nicht in solcher Menge erhalten werden konnte, dass eine Elementaranalyse vorgenommen wurde. Für die gerichtliche Medicin ist die weitere Beobachtung von Werth, dass diese beiden Ptomaine nicht im Stande sind, mit Curare oder einer andern nach Art dieses Pfeilgiftes lähmend wirkenden Giften, z. B. Coniin oder gewissen Alkylbasen verwechselt zu werden, da die Effecte der Ptomaine nur sehr geringe sind und einerseits eine sehr grosse Dose (z. B. von dem Ptomaine aus faulendem Fibrin 12 Mgm.) nöthig ist, um überhaupt beim Frosch paralisirend zu wirken und andererseits selbst bei intensiver Vergiftung die Wiederherstellung weit rascher erfolgt, als dies bei der Curarevergiftung der Fall ist. Ein curareartig wirkendes Ptomain ist auch das Peptotoxin von Brieger, über dessen Wirkungsintensität genauere Daten nicht vorliegen.

Dass die Wirkungsintensität der Ptomaine eine sehr verschiedene ist, ergibt sich ja schon aus früheren Untersuchungen. Guareschi und Mosso geben an, dass sie weit activere und die Nervencentren stark herabsetzende Ptomaine gewonnen haben, behalten aber das Nähere darüber späteren Mittheilungen vor. Von den durch Brieger analysirten Ptomainen erwies sich dasjenige von der Formel $C^5H^{14}N^2$ als nicht giftig; erst Gaben über $\frac{1}{2}$ g. brachten Effecte nach Art der Ammoniaksalze bei Kaninchen hervor. Dagegen bewirkte die dem Piperidin isomere Fäulnissbase „in minimaler Menge“ subcutan bei Kaninchen eingespritzt, ebenso bei Meer-

schweinchen, Speichelfluss, vermehrte Secretion der Nasenschleimhaut, heftige Darmperistaltik, so dass ununterbrochen Flüssigkeit abgeht, bei Katzen ausserdem reichliche Absonderung von Pfotenschweiss. Die Athmung der Thiere ist sehr beschleunigt; nach grösseren Dosen erfolgt der Tod nach vorausgehenden kurzdauernden tonischen und klonischen Krämpfen. Das Gift wirkt auch bei Einführung in den Magen in gleicher Weise, doch sind zur Erzielung gleicher Effecte 10mal grössere Mengen erforderlich.

Brieger hat in seinen ersten Aufsätze darauf hingewiesen, dass die durch dies Fäulnisspiperidin, das ja von dem die peripheren Endausbreitungen der sensiblen Nerven lähmenden Piperidin¹ ganz verschieden wirkt, hervorgerufenen Erscheinungen eine Analogie mit solchen, welche öfters bei der Fischvergiftung vorkommen, begründen. Obschon die möglichen Beziehungen der Fischvergiftung überhaupt zu Ptomainen bereits früher hervorgehoben wurden, so möchten wir doch, wie dies von uns an einem anderen Orte² betont wurde, nicht die auf bestimmte Species von Fischen allein zurückzuführenden Symptomencomplexe, sondern nur die nach allen möglichen im Zersetzungsstande befindlichen Fischen beobachteten als von Ptomainen ableitbar betrachten. Die häufigste Form des Ichthyismus hat kaum ein anderes Gepräge als die Käsevergiftung und die choleraähnliche Form der Vergiftung durch Muscheln, Garnelen u. a. Seethiere. Vermuthlich ist dies die von Brieger gemeinte, bei uns vorwaltend vorkommende, die sogen. Barbencholera, und eine gewisse Analogie ist dem Brieger'schen Symptomencomplexe nicht abzustreiten, und vielleicht wäre eine solche noch stärker bei Benutzung von Hunden als Versuchsthiere hervorgetreten. Wäre dies Fäulnisspiperidin aber das Agens bei der unter choleriformen Symptomen verlaufenden Intoxication durch verdorbene Nahrungsmittel, so müsste sich dasselbe aus verschiedenen Albuminaten bilden können. Im fauligen Fischflesche ist es aber bisher nicht nachgewiesen, die Gautier-Étard'schen Basen sind davon bestimmt verschieden, und das mit Aether aus dem Innern von Austern und Muscheln durch Schlagdenhauffen² extrahirte Ptomain zeigte nichts von einer choleriformen Wirkung, sondern erzeugte bei

1) Vgl. Fliess, Arch. für Anat. und Physiol. 1882. p. 111. Das Piperidin als Anästheticum und die Beziehungen desselben zu seinen Homologen Coniin. Berl. 1883.

2) Journ. de Pharm. et de Chim. VI. 126. 1882.

Fröschen, subcutan eingeführt, Stupor, jedoch nicht den Tod, scheint somit der schwachwirkenden curarisirenden Base oder dem Peptotoxin viel näher zu stehen, wenn es nicht überhaupt als ein vorwaltend aus dem Magen extrahirtes Ptomain mit letzteren identisch ist.

Dass mit der curarisirenden und choleraerzeugenden Action die Wirkungsweise der einzelnen Ptomaine nicht erschöpft ist, haben wir bereits in unseren früheren Aufsätzen über diese Stoffe nachgewiesen. Zur Evidenz erhellt dies auch aus neueren Versuchen von H. Maas,¹ der aus dem mit Weinsäure und Aethylalkohol gemachten Auszuge faulenden Materials, der auf Frösche rasch tödtlich unter Lähmungserscheinungen war, auf Kaninchen tetansirend wirkte, durch Schütteln der wässrigen alkalischen Lösung mit Aether bzw. Amylalkohol 4 verschiedene Basen erhielt, von denen eine, in Form öligler Tropfen mit Aether erhalten, bei Fröschen und Kaninchen die Wirkung des Morphins zeigte, während ein anderes mit Amylalkohol extrahirtes Ptomain und dessen stark hygroskopisches Hydrochlorat auf Frösche und Kaninchen rasch lähmend wirkte und Zerstörung der Blutkörperchen bewirkte. Ein weiteres Ptomain zeigte die Effecte des Strychnins.

Diese Ptomaine sind wohl kaum als neue zu betrachten. Neu dagegen scheint ein von L. Giacomelli² bei einer medicolegalen Untersuchung beobachtetes Ptomain zu sein, das die wesentlichsten Reactionen des Pikrotoxins, dagegen nicht dessen physiologische Wirkungen besitzt. Es wurde unter Anwendung des Otto'schen Verfahrens aus Magen und Mageninhalt, sowie aus anderen Organen erhalten und krystallisirte aus Aether in gruppenweise zu Bündeln und Sternen vereinigten Nadeln. Wie es nach Art des Pikrotoxins aus saurer wässriger Flüssigkeit in Aether übergieng, glich es diesem auch in seinem Verhalten gegen Salpetersäure und Natron, gegen kaustisches Natron, gegen Kupferacetat und Natron, gegen Pikrinsäure und Natron und gegen ammoniakalisches Silbernitrat. Dagegen wich es ab in seinem Verhalten gegen neutrales Kupferacetat, das zu einigen Tropfen zu der wässrigen Lösung des Ptomains gesetzt dieselbe nicht verändert, während in Pikrotoxinlösung ein schwarzer Niederschlag unter Entfärbung des Liquidum entsteht.

1) Fortschr. der Medic. I. 115. Mod. Centrbl. p. 715. 1883.

2) Lo Sperimentale, Ottobre 1883. Riv. di Chim. med. e farm. Vol. II. F. 2. p. 123. 1884.

Neu sind vermuthlich auch einige der von A. Poehl¹ in Petersburg in mutterkornhaltigem, in fauliger Zersetzung begriffenem Roggenmehle aufgefundene Ptomaine, welche zum Theil von v. Anrep² physiologisch untersucht sind, doch müssen wir die specielle Erörterung derselben und die neuen Gesichtspunkte, welche dieselben für die Auffassung der durch den Genuss mutterkornhaltigen Brodes erzeugten Krankheiten (Kriebelkrankheit, Mutterkornbrandseuche) eröffnen, einem besonderen Artikel vorbehalten. Wir erlauben uns heute noch darauf hinzuweisen, dass die von Boutmy und Brouardel³ angegebene allgemeine Reaction der Ptomaine (oder richtiger der aus sauren und alkalischen Lösungen in Aether übergehenden Ptomaine) eine Vervollkommnung durch H. Wefers Bettink und W. J. L. Van Dissel⁴ erfahren haben, durch welche die gegen die Reaction von Gautier⁵ erhobenen Bedenken beseitigt werden. Bettink und Van Dissel haben gefunden, dass der Zusatz von etwas Chromsäure zur Eisenchloridlösung das Zustandekommen der Reduction des rothen Blutlaugensalzes durch Ptomaine nicht verhindert, dagegen fast vollständig bei allen Alkaloiden, ausgenommen das Morphin, das sich den Ptomainen gleich verhält, und das Nicotin, das nach 5 Minuten eine schwache Reduction bewirkt. Von Glycosiden geben Aesculin und Arbutin die Berlinerblau-Reaction trotz der Chromsäure in 1 Min., Coniferin, Ditamin, Gentianin und Quassiin in 5 Min., während die Reaction bei Aloin, Amygdalin, Cantharidin, Digitalin, Elaterin, Helleborein, Pikrotoxin, Jalapin, Scillitin u. a. ausbleibt. Letzteres ist auch beim Chinolin der Fall, während für Anilin, Diphenylamin und Paratoluidin der Zusatz der Chromsäure das positive Resultat der Reaction nicht modificirt.

Die Art und Weise, in welcher die holländischen Chemiker die Reaction anwenden, ist folgende. Man bringt auf ein Uhrglas eine geringe Menge des qu. Alkaloids oder Ptomains (+ 1 Mg.) in 1 Tropfen verdünnter Chlorwasserstoffsäure (erhalten durch Verdünnung von 2,5 g. reiner Säure mit Wasser zu 100 C.C.), fügt ein Körnchen Ferricyankalium hinzu und nach Lösung (bzw. feiner Ver-

1) Petersburger med. Wochenschr. No. 30. 31. 1883.

2) Vratsch. No. 28. 29. 1883. Riv. di Chim. p. 498. 1883.

3) Ann. d' Hyg. publ. Juin. 1881.

4) Nieuw Tijdschr. voor Pharm. Nederl. Apr. 1884. S. 95.

5) Bull. de l'Acad. de méd. 1881. No. 20. p. 620.

theilung) einen Tropfen Eisenchloridlösung + Chromsäure. Erstere bereiten sie durch Auflösen von 2,0 g. krystall. Eisenchlorid in 2 C.C. verdünnter Salzsäure (11 Proc. HCl haltig) und Verdünnen mit destillirtem Wasser zu 100 C.C. und versetzen 15 C.C. dieser Solution mit 0,075 Acidum chromicum.

Der Zusatz anderer oxydirender Mittel (Salpetersäure, Kaliumpermanganat u. s. w.) liefert kein so günstiges Resultat wie derjenige der Chromsäure.

Mittheilungen über Gesundheitspflege.

Von E. Reichardt in Jena.

Waschen und Walken von Wolle und Tuch.

Die Reinigung der Wolle vor der Verwendung zu Geweben soll nicht nur die Schmutztheile der Rohwolle beseitigen, sondern auch das der Aufnahme der Farbstoffe namentlich entgegenwirkende Fett; als äusserst werthvoller Bestandtheil der Rohwolle ist der bedeutende Gehalt an Kali zu bezeichnen, so dass demselben eine besondere Berücksichtigung bei der Beurtheilung der Wollabfälle zugewendet werden muss.

Das Fett der Rohwolle ist in Aether löslich und wird durch Behandeln mit demselben bestimmt, wenn die Menge ermittelt werden soll; jedoch löst sich stets auch etwas seifenähnliche Verbindung mit auf, weshalb die ätherische Lösung wiederholt mit Wasser ausgeschüttelt werden muss, um dann durch Verdunsten des Aethers möglichst reines Fett zu gewinnen. (E. Schulze und M. Maerker, Journal f. pract. Chemie **108**. 193 u. f.) Im Durchschnitt beträgt das Fett gegen 7 Proc. der nicht getrockneten Rohwolle, jedoch findet sich oft auch mehr, bis zu 14 Proc. und darüber.

Dieses Fett kann der Wolle ebensogut durch Schwefelkohlenstoff oder Benzin u. dergl. entzogen werden, jedoch hat diese Verarbeitung mehr bei den mit den Schmierfetten der Spinnereien versehenen Wollabfällen Anwendung gefunden, als bei der unmittelbaren Reinigung der Rohwolle für die Spinnereien.¹ Für diese

1) Siehe namentlich: J. de Hall, deutsche Industriezeitung 1873. p. 35. Wagner, Jahresber. 1873. Bd. 19. S. 752.