Ermittelung des Bitterstoffs der Kockelskörner (Pikrotoxins) im Biere;

von W. Schmidt in Petersburg.

Grosse Mengen (mehr denn 400 Ctr. per Jahr) in Russland eingeführter Kockelskörner, über deren Verwendung Nichts bekannt war, gaben zu Gerüchten Veranlassung, dass dieselben unerlaubten und schädlichen Zwecken dienten und zu bitteren Bierern und anderen Getränken verwendet würden. Es wurde deshalb eine gerichtliche Untersuchung angeordnet, da die betäubenden Eigenschaften der bitteren Biere und deren eigenthümliche Bitterkeit obigen Gerüchten Voranschub leistete. In Wahrheit hat diese Untersuchung auch ergeben, dass besagte Kockelskörner wirklich zu gesetzwidrigen und schädlichen Zwecken (Verfälschen von Getränken, Vergiften von Fischen) gedient haben und die Einfuhr dieses Artikels ist in Folge dessen, so wie jedwede Verwendung der Kockelskörner in ganz Russland streng verboten und wurden die vorhandenen Vorräthe vernichtet. Es war wohl natürlich, dass die Ermittlung der Kockelskörner dadurch eine Wichtigkeit erhielt, und dies um so mehr, als es an einer sichern Methode zur Bestimmung des in den Kockelskörnern enthaltenen Bitterstoffes, des Pikrotoxins, fehlte. W. Schmidt ist es gelungen, dasselbe in sehr geringen Dosen und in jeder Beimischung rein auszuscheiden und seine Gegenwart nachzuweisen, und eben dieses Verfahren werde ich versuchen so kurz als möglich wiederzugeben, nachdem ich bemerkt, dass der von Herepath in London 1855 zur Entdeckung des genannten Stoffes vorgeschlagene Weg sich insofern als unbrauchbar erwies, als er nur da genügt, wo die Beimischung eine in der Praxis wohl nicht vorkommende ist. Sein Verfahren gründet sich auf die vermeintliche Eigenschaft der Kohle, das Pikrotoxin aus seinen Lösungen zu absorbiren. Dies geschieht aber nur sehr unvollkommen, weil die Kohle den Bitterstoff nur in sehr geringen Mengen aufnimmt und die durchgehenden Flüssigkeiten dieselben in reichlicher Quantität beibehalten. Derselbe kann aber verwandt werden, um dem Biere eine Menge Extractiv- und Farbstoff, auch Harze u. s. w. zu entziehen. Dagegen bedient sich W. Schmidt des Amylalkohols. Dieser löst das Pikrotoxin mit Leichtigkeit und entzieht es seinen wässerigen Lösungen, von denen es leicht zu trennen ist.

Zu den Versuchen wurden theils Lösungen von Pikrotoxin, theils Aufgüsse von Kockelskörnern in Wasser (10 — 12 Grm. auf 2 Gläser Wasser), theils Beimischung von Kockelskörnern zum Bier und Erhitzung desselben verwandt. Das Bier wurde dann zur Syrupsdicke eingedampft, mit so viel Wasser verdünnt, dass es eben nur flüssig und nicht zähe oder klebrig erscheint, dann erwärmt und mit 5—6 Grm. frisch ausgeglühter Thierkohle geschüttelt. Nach einigen Stunden wurde das Bier von der Kohle abfiltrirt, leicht erwärmt und mit basisch-essigsauerm Bleioxyd versetzt, bis kein Niederschlag mehr entstand, die Lösung abfiltrirt und so etwa ein Drittheil vom ursprünglichen Volum des Bieres erhalten. Sind diese Operationen richtig ausgeführt, so erhält man eine vollkommen klare und reine Lösung von weingelber Farbe. Ist dies nicht der Fall, so ist abermalige Kohlebehandlung nöthig. Zu dieser Lösung nun werden etwa 5—10 Proc. Amylalkohol, je nach der Menge der zu behandelnden Flüssigkeit, gesetzt, mit demselben wiederholt geschüttelt und ruhig hingestellt. Nach 24 Stunden hat sich die Schicht vom Amylalkohol von der unteren Schicht abgeschieden und in ihr ist der grösste Theil des Pikrotoxins enthalten, während man, um die letzten Spuren davon zu bekommen, die Behandlung mit Amylalkohol wiederholen muss. Bei gut geführter Arbeit erhält man eine wasserhelle klare Lösung von Amylalkohol, man hebt diese mit einer Pipette ab, giesst sie in ein Porcellanschälchen und stellt dieses an einen mässig erwärmten Ort, erhöhte Temperatur vermeidend. Im Schälchen bleibt nun ein gelber Rand zurück, welcher aus Pikrotoxin, Amylalkohol, harzigen und ätherischen Theilen besteht. Man löst ihn erst in schwachem Weingeist, dampft bis zur Trockne ab, löst darauf in kochendem Wasser, dem man ein Paar Tropfen sehr schwacher Schwefelsäure zusetzt, kocht die Lösung einige Zeit, um die flüchtigen Bestandtheile auszutreiben, setzt ein wenig Thierkohle zu, um die letzten Reste von Harz und Extractivstoff abzuschcheiden und filtrirt. Das kleine farblose Filtrat wird eingedampft, bis es einen deutlich bitteren Geschmack zeigt, dann giesst man es in ein Probirfläschchen, fügt Aether zu, schüttelt und wenn der Aether, welcher das Pikrotoxin aufgelöst enthält, vollkommen von der unteren Flüssigkeit sich getrennt hat, hebt man ihn mit der Pipette ab, behandelt die Flüssigkeit nochmals mit Aether, giesst allen Aether in ein Porcellanschälchen, fügt ein wenig Alkohol hinzu und lässt verdampfen. Es bildet

sich ein weisser oder schwach gelblich gefärbter Ring von Pikrotoxin, welchen man in schwachem Weingeist löst, denselben langsam verdunsten lässt und nun die charakteristischen Krystalle von Pikrotoxin im Rückstande findet. Um diese Krystalle deutlich zu erhalten, muss die Lösung eine vollkommen reine sein. Ist daher der Aether gelblich gefärbt, so entsteht ein glänzend gelber Ring oder eine klebrige harzige Masse, aus welcher sich die Krystalle ausscheiden, und in diesem Falle muss man entweder von Neuem den Rückstand in Wasser lösen, durch Kohle filtriren und wie oben mit Aether behandeln, oder die harzigen Theile des Pikrotoxins durch wiederholtes Auflösen des Rückstandes in Wasser entfernen. Zuletzt krystallisirt man das Pikrotoxin aus schwachem Alkohol.

Die in dem Bierrückstande und der Kohle zurückgebliebenen Reste des Pikrotoxins können, analog der obigen Vorschrift, auch noch gewonnen werden, doch ist die Quantität derselben sehr unbedeutend.

Die Extraction des Pikrotoxins aus weingeistigen Lösungen ist viel einfacher. Der Weingeist wird verdampft, der Rückstand mit kockendem Wasser ausgezogen, durch etwas Kohle filtrirt, etwas eingedampft und wie oben mit Aether behandelt.

Auf diese Weise hat W. Schmidt 6 bis 8 Grm. Kockelskörner in einer Flasche Bier deutlich nachgewiesen. 0,04 Grm. Pikrotoxin wurden mit grosser Deutlichkeit in einer Flasche Bier aufgefunden.

13 Grm. Kockelskörner mit Alkohol extrahirt gaben 0,05 Grm. Pikrotoxin, und so scheinen die Angaben von Pelletier und Couerbe über den Gehalt des Pikrotoxins in den Kockelskörnern übertrieben zu sein und sie müssen mit sehr unreinem Material gearbeitet haben.

Um das Pikrotoxin von den Alkaloiden zu unterscheiden, kann man sich der Fehling'schen Zuckerprobe bedienen. Von den übrigen Bitterstoffen des Pflanzenreiches sind die meisten, wie z. B. Lupulin, Gentianin*), Cathartin, Pinipikrin, Ericolin, Menyanthin, Digitalin etc. nicht krystallisirbar, die übrigen aber, wie Salicin, Aesculin, Columbin, Phloridzin, Santonin, Quassiin, Aloin, schon in ihrer Form mit dem Pikrotoxin nicht zu verwechseln, wie überhaupt von den letzteren nur etwa Aloin,

*) Gentianin stellte mein Assistent Dr. Kromayer in farblosen Krystallen dar (siehe Archiv der Pharmacie, Aprilheft 1862, II. R. Bd. 110 S. 27).

H. Ludwig.

Quassiin, Absynthiin, Santonin und Pikrinsäure im Biere vorausgesetzt resp. gesucht werden können, die sich aber vom Pikrotoxin leicht unterscheiden lassen. (*Journ. für prakt. Chem. Bd. 87. S. 344.*) Bkb.

Ueber die Entstehung der Essigsäure bei der Alkoholgährung.

Béchamp hat gefunden, dass das Destillat des Weines immer sauer reagire, dass diese saure Reaction von Essigsäure und kleinen Mengen anderer flüchtigen Fettsäuren herrühre und dass die Bildung der Essigsäure nicht einer nachträglichen Oxydation des Alkohols zuzuschreiben sei, sondern dass diese Säure bei der Gährung direct aus dem Zucker gebildet werde, weil sie sich selbst bei der unter vollständigem Abschluss der Luft vor sich gehenden Gährung von reinem Candiszucker bildete.

Diese Beobachtungen Béchamp's bestätigt Pasteur, doch findet derselbe, dass das Vorhandensein der Essigsäure nicht der Gährung des Zuckers, sondern einer Zersetzung der Hefe zuzuschreiben sei; dass jedoch auch oft Essigsäure zufällig durch Einwirkung von Sauerstoff und Bildung von Mycodermeen oder durch andere Hefenpilze entstehen könne. (*Compt. rend. T. 56. p. 969 u. 989. — Polyt. Centralbl. 1863. Lief. 17. S. 1172.*) Bkb.

Darstellung der krystallisirten Essigsäure.

Tillman's Methode beruht darauf, dass wasserhaltige Essigsäure, der Kälte ausgesetzt, Krystalle von wasserfreier Säure giebt. Man lässt 6 Th. essigsäures Natron im Krystallwasser schmelzen, verdampft zur Trockne und schmilzt bei verstärkter Hitze die trockne Masse noch einmal. Der blättrige Rückstand beträgt die Hälfte des angewandten krystallisirten Salzes und wird mit 5 Th. gewöhnlicher Schwefelsäure destillirt. Die erhaltene Säure enthält oft Schwefelsäure oder Salzsäure und wird in diesem Falle noch einmal destillirt. Die jetzt reine Säure setzt man einige Stunden an einen kalten Ort. In einem verschlossenen Gefässe bleibt sie oft lange flüssig, durch Oeffnen oder Schütteln desselben erfolgt sogleich Krystallisation.

6 Theile krystallisirtes essigsäures Natron geben $2\frac{1}{2}$ Theile krystallisirte Essigsäure. (*Journ. de Pharm. et de Chim. Janv. 1863.*) Dr. Reich.