

E 16/1

Különlenyomat a «Kísérletügyi Közlemények» XVI. (1913.) 5. füzetéből.



Alkaloidok kimutatása szeszes italokban.

Írta: Bodnár János dr.

Keserű avagy kesernyés ízzel bíró szeszes italoknál — így a sörnél és keserű likőröknél — a nekik megfelelő ízt kölcsönöző anyagok között olyanok is szerepelnek, melyeknek használata egyrészt az illetéktelen nyereszkedés szempontjából, másrészt pedig a szervezetre gyakorolt mérgező hatásuk miatt, nem tartható megengedhetőnek.

Sörnél a komló keserű anyagainak a pótlására használhatók: aloe, abszintin, kvasszin, meniántin, pikrotoxin, kolocintin, pikrinsav, az alkaloidok közül pedig főleg a brucin, kolchicin és sztrikhnin, mely anyagokat — jelen esetben — közös összefoglaló néven komlószurrogátumoknak nevezik. A komlószurrogátumok közül leginkább az abszintin, kvasszin és meniántin szolgálnak a komló keserű anyagainak pótlására,¹ az alkaloidok használata igen ritka esetek közé tartozik.

Idegen — nem komlóból származó — keserű anyagoknak a sörben való kimutatásánál legelső teendő, azoknak a sör természetes keserű anyagaitól való elválasztása. E célra szolgál a bázisos ólomacetát oldat, mely a sör természetes keserű anyagait kicsapja, a nem komlóból eredő keserű anyagok pedig az oldatban maradnak. Tehát, ha egy sörhöz addig adunk bázisos ólomacetátot, míg csapadék válik ki, úgy a nyert csapadékról leszűrt folyadéknak nem szabad keserű ízűnek lennie. Ezen egyszerű — Dietschtól származó — módszer természetesen csak előzetes tájékoztatást nyújthat, a sörhöz adott idegen keserű anyag közelebbi természete felől nem ad felvilágosítást.

Georg Dragendorff és iskolája² foglalkozott behatóbban az idegen természetű keserű anyagoknak — így az alkaloidoknak is — a sörben való kimutatásával. Dragendorff e célra szolgáló módszere J. König «Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger

¹ Így pl. Hoffstedt Upsalából származó bajor sörökben abszintint, stockholmi sörben kvasszint s ezenkívül valamennyiben meniantint is talált.

² Kubicki, Jundzill és Meycke.

Stoffe 1906» című — az élelmiszervizsgálatokkal foglalkozó laboratóriumokban igen nagy elterjedésnek örvendő — kézikönyvében a következőképen van leírva: ¹ «2 liter sört vízfürdön mintegy felére bepárologtatunk s addig adunk hozzá bázisos ólomacetát oldatot, míg csapadék keletkezik. A csapadékot leszűrjük (nem szabad kimosni), a szűrletből kénsavval kicsapjuk a felesleges ólmot, ammoniával csaknem közömbösítjük és 250—300 cm³-re bepárologtatjuk. A maradékot erős alkohollal keverjük, 24 óráig hűvös helyen állani hagyjuk s aztán megsűrjük. A szűrletet besűrítjük s a visszamaradt vizes oldatot többször kirázzuk 80°-on forró benzinnel. A benzines kivonatot háromrészre osztjuk, a benzint alacsony hőmérsékleten elpárologtatjuk s a kapott maradékok tartalmazhatják a brucint, kolhicint (őszikikerics használatánál) sztrikhnint, kolocintint ² és lupulint ³ (kómló). Az egyik részlethez 1:33—1:40 fjs. salétromsavat adunk, ha brucin van jelen, akkor piros színeződés keletkezik, viola színeződés kolhicinra mutat (lupulin hasonló reakciót ad). A második részlethez tömény kénsavat cseppentünk, piros színeződés kolocintin mellett bizonyít, a harmadik porcióban tömény kénsavval és káliumbikromáttal sztrikhninre vizsgálunk».

Ezen leírás egyszери átolvasása elegendő ahhoz, hogy megakad-jon szemünk a «80°-on forró benzin» kifejezésen. Benzinnek, az amerikai petroleumnak azt a részét nevezik, mely 60°—80° között párolog át s amely főtömegében hexán és heptán keverékéből áll. Tehát a «80°-on forró benzin» egyszerűen nem létezik, mert a benzin nem egy vegyület, hanem többnek a keveréke, már pedig határozott forráspontról csakis az önálló vegyületeknél lehet beszélni.⁴

¹ Mivel csak az alkaloidok kimutatásáról akarok szólni, azért Dragendorff módszerének azt a részét, mely a többi kómlószurrogátum kimutatásával foglalkozik, itt mellőzöm.

² ³ A kolocintinról és lupulinról — melyek nem tartoznak az alkaloidok közé — azért teszek itt említést, mert az alkaloidokkal együtt oldódnak ki benzóllal s a színreakciók — melyeknek alapján az alkaloidok mellett kimutathatók — közösek.

⁴ Dragendorff módszere részletesen olvasható a «Chemisches Centralblatt» 1881. évfolyamának 285—288.; 299—303. lapjain. Itt Dragendorff szintén beszél benzinnel, de jegyzetben megemlíti, hogy ezalatt «Steinkohlenbenzin mit dem Siedep. 80—81°» értendő, tehát a König könyvében közölt leírásban említett 80°-on forró benzin nem más, mint benzól. Ugy látszik, hogy még az időben, mikor Dragendorff módszerét kidolgozta, nem volt szabatosan megállapítva a különbség benzin és benzól elnevezések között. Dragendorff későbbben (1895. évben) megjelenő «Die gerichtlich-chemische Ermittlung von Giften etc.» c. munkájában, ahol szintén részletesen tárgyalja alkaloidoknak sörben való kimutatását, benzin (kőszén benzin) elnevezést elhagyja s helyette mindenütt benzól olvasható. A König könyvében a «80°-on forró benzin» kifejezés használata, benzól helyett, mivel tévedésre ad alkalmat, helytelennek minősítendő.

Egy sörmintában, sztrikhnin, brucin és kolkhicin alkaloidokból annyit oldottam fel, mint amennyi körülbelül elegendő volna belőlük egyenként ahhoz, hogy a sörnek — a komló keserű anyagai helyett — a megfelelő fokú keserű ízt adják. A König könyvében közölt Dragendorff-féle eljárással, szorosán alkalmazkodva az előíráshoz, a nevezett alkaloidok kimutatását az alábbi eredménnyel végeztem.

A benzól elpárologtatása után kapott maradék egyik részletéhez, 1·38 fjs. salétromot adva, a keletkező ibolya színeződés (mely azonban nem állandó) kolkhicin jelenlétére látszott mutatni. Mivel König szerint a kolkhicin ezen reakcióját a lupulin is adja, ellenőrzésképen néhány speciális reakcióval is meggyőződtem a kolkhicin jelenlétéről. Így az 1·38 fjs. salétromsavval kezelt maradékhoz feleslegben adva kálilúg vizes oldatát, sárgás-vörös folyadékot kaptam (Kubél-féle reakció). Egy másik részletet néhány csepp tömény sósavval melegítettem, lehűlés után kevés vízzel felhígítottam s egy csepp 1⁰/₀-os ferriklorid oldatot adva hozzá, halványzöld színeződést észleltem (Zeissel-féle reakció). Mindezek a reakciók kolkhicin jelenléte mellett bizonyítanak. A másik két alkaloidára való vizsgálat nem vezetett pozitív eredményre, mert azoknak legcsekélyebb nyomait sem tudtam kimutatni.

Mielőtt az alkaloidák kimutatását tovább tárgyalnám, szükségesnek tartom megjegyezni, hogy a König szerint közölt Dragendorff-féle eljárásnál, az előzetesen ólomacetáttal kezelt sörből, benzól lupulint is old ki, még pedig olyan mennyiségben, hogy az 1·33—1·40 fjs salétromsavval megcseppentve, ibolyára színeződik.

Ezzel ellentétben saját vizsgálataim alapján arra az eredményre jutottam, hogy több természetes sörmintából — az ólomacetáttal való kicsapás után nyert folyadékból — benzól nem old ki olyan anyagot, mely salétromsavval ibolya színeződést adna. Állításom mellett szól Dragendorffnak az észlelete is.

Dragendorff szerint, az előzetesen bázisos ólomacetáttal kezelt természetes sörből, benzól kiold ugyan igen kis mennyiségű gyengén kesernyész ízű anyagot, de az tömény salétromsavval legfeljebb csak sárgára színeződik s híg kénsavban feloldva, az általános alkaloid-kémszerekkel nem ad csapadékot.

Ha König könyvében leírt Dragendorff-f. módszert összehasonlítjuk az eredetivel,¹ úgy kisebb-nagyobb különbséget találunk a kettő között. Az eredeti Dragendorff-f. módszer a következőképen írja elő alkaloidoknak sörben való kimutatását:

¹ Chemisches Centralblatt 1881. 285. vagy Dragendorff: Die gerichtlich-chemische Ermittlung von Giften etc. 1895. munkájában a «Bitterstoffe als Bierbeimengungen» című fejezet.

1000—2000 cm³ sört vízfürdőn addig melegítünk, míg körülbelül a felére besűrűsödik. Ezután a még forró folyadékhoz addig adunk bázisos ólomacetát oldatot,¹ amíg csapadék keletkezik. A csapadékot gyorsan leszűrjük, a szűrletben levő felesleges ólmot kénsavval kicsapjuk, s hogy az ólomszulfátot gyorsan tudjuk leszűrni, 40 csepp gelatinoldattal (1 : 20) keverjük. Az ólomszulfátról leszűrt folyadékhoz addig adunk ammoniát, míg az összes szabad kénsav és a szabad ecetsavnak egyrésze telítődik (metilibolya oldatnak a keverék egy-néhány cseppjével nem szabad kékre színeződnie). Ezután besűrítjük körülbelül 300 cm³-re, a maradékhoz négyszerannyi abszolút alkoholt adunk, többször jól összerázzuk vele, s miután 24 óráig hűvös helyen állott, leszűrjük. A szűrőn visszamaradt dextrint mozsárban jól összedörzsöljük alkohollal, s ezt is hozzá öntjük az imént kapott szűrlethez. A szűrletből az alkoholt lepároljuk, s a maradékot kirázzuk petrolméterrel, benzóllal.

Dragendorff különös súlyt fektet arra, hogy az ólomszulfátról leszűrt oldatnak ammoniával való közömbösítését oly módon végezzük, hogy a jelenlevő kénsav teljesen leköttődjék, az ecetsavnak pedig csak egy része, tehát az oldat kémhatása még savanyú maradjon. Erre a célra felhasználja Dragendorff a metilibolyát, melynek híg vizes oldata, olyan organikus savtól, melyben ásványi savnak csak nyomai vannak, — jelen esetben kénsav az ecetsavban — világoskékre színeződik.

König a kénsavas-ecetsavas oldatnak ammoniával való kezelésénél csak azt írja elő, hogy addig adjunk hozzá ammóniát, míg csaknem közömbösítjük, vagyis az oldat kémhatása igen gyengén savanyú maradjon. Ily módon eljárva, — dacára annak, hogy metilibolyát nem használunk — többnyire sikerül az összes kénsavnak a lekötése, feltéve ha ügyelünk arra, hogy az oldat csak igen gyengén adja a savi reakciót. Hogy miért van ez így, erre vonatkozólag a savak reakcióképességéről szóló megállapítások adhatnak felvilágosítást. Ha egy oldatban két különböző erősségű sav van jelen pl. kénsav, ecetsav s a telítésre elégtelen mennyiségű lúgot öntünk hozzája, akkor a savak erősségük szerint fognak megosztzkodni a bázison. A kénsav, mivel jóval erősebb sav, a lúgból többet fog igénybe venni, mint a gyengébb ecetsav, vagyis egyidejűleg a kénsavnak sokkal nagyobb mennyisége fog leköttődni, mint az ecetsavnak. Azt a számot, mely megmutatja, hogy két sav miként osztozkodik meg a bázison, az illető savak megosztlási hányadosának nevezzük. A megosztlási hányadost kifejezi az illető savak diszociáció fokának viszonya. Pl. a triklórecetsav és tejsav megosztlási hányadosa 0·97, ami azt jelenti, hogy ugyanazon

¹ Vagy még jobb az ammoniás ólomacetát oldat.

bázisnak egy egyenértékéből 0·97 részt a triklórecetsav, 0·03 részt pedig az ecetsav vesz igénybe, vagyis a triklórecetsav (0·97: 0·03 = 32·3) harminckétszer erősebb, mint az ecetsav. Hasonló viszony áll fenn a kénsav és ecetsav között, ezeknél is igen közel áll a megoszlási hányados az egyhez.

Tehát ha egy olyan oldathoz, melyben sok a kénsav s kevés az ecetsav, valamivel kevesebb lúgot adunk, mint amennyi a teljes neutralizáláshoz volna szükséges, akkor a kénsav teljesen lekötődik s a folyadék savanyú reakciója az ecetsavtól ered.

Szolgáljon erre például a következő eset: 50 cm³ 0·02% ecetsavat tartalmazó hígított kénsav teljes közömbösítéséhez elhasználtam 87·5 cm³ $\frac{n}{10}$ ammoniát, ha nem az összes ammoniát adtam hozzá, hanem csak 87 cm³-t, akkor az oldatom gyengén savanyú maradt, s mivel az ilyen módon nyert oldat metilbolyával nem reagál, csakis az ecetsavtól eredhet a savanyú reakció.

Kénsav nyomainak az oldatban azért nem szabad maradni, mert savanyú oldatból az alkaloidok — kivéve a kolkhicint — nem rázhatók ki benzóllal.

De nézzük már mostan, hogy mi történik a szabadon maradt ecetsavval. Az ammóniával kezelt oldat besűrítésénél visszamaradt savanyú kémhatású folyadékot (tehát a besűrítésnél az ecetsav nem egészen párologott el) alkohollal keverjük s 24 órai állás után megszűrjük. König előírása szerint az alkoholos szüredéket az alkohol elhajtása végett besűrítjük (vízfürdőn), s a visszamaradt vizes oldatból rázzuk ki az alkaloidokat. Az alkohol elhajtása után nyert oldat azonban ugyancsak savanyú reakciót mutatott — tehát az ecetsavnak egy része még az alkohol elhajtása után is visszamaradt — s így ez volt az oka annak, hogy a sztrikhnin és brucin alkaloidák kioldása, illetőleg a benzólos kivonat maradékában való kimutatásuk, nem sikerült. Egy esetben, az ammóniával való kezelés után kapott igen gyengén savanyú oldatban meghatároztam az ecetsavnak a mennyiségét — kiadódott 0·015% — s ezen oldatnak, illetőleg ennek a bepárolási maradékából nyert alkoholos oldatnak — besűrítésekor visszamaradt folyadék még igen gyengén savanyú kémhatással bírt.

Ha ezen savanyú folyadékot benzóllal kirázzuk, — amint azt König előírja — úgy a benzólos kivonat maradékában az alkaloidokat nem lehet kimutatni, mert azok savanyú oldatból benzóllal nem oldhatók ki.¹ Tehát mielőtt az alkohol elpárologtatása után nyert vizes oldatot benzóllal kiráznók, gondoskodnunk kell a jelenlevő ecetsavnyomok eltávolításáról s az alkaloidoknak a sóikból való felszabadításáról, amiket ammónia oldat hozzáadásával könnyen elérhetünk.

¹ Kloroformmal savanyú oldatból, a brucin nyomai kioldhatók.

Dragendorff az alkoholos szűrletből az alkoholt desztillálással távolítja el. Kérdés, hogy az alkohol lepárlása után nyert vizes oldatban maradnak-e vissza ecetsavnyomok.

Ezen kérdés eldöntésére a következő kísérletet végeztem: 400 gr. 70%-os, 0.040 gr. ecetsavat (0.01%) tartalmazó alkoholból ledesztilláltam 300 cm³-t.

A párlatban levő ecetsav neutralizálásához kellett 1.5 cm³ n/10 Na(OH). Az ecetsavnak tehát csak egy része desztillálódott át, a többi a frakcionáló lombikban visszamaradt vizes oldatban volt megtalálható. Tehát ha az alkoholt desztillálással távolítjuk el, akkor is maradnak ecetsavnyomok a vizes oldatban. Dragendorff eredeti közleményében nem is mondja — a mint ezt König könyvében találtuk — hogy az alkohol elhajtása után kapott vizes oldatból az alkaloidok közvetlenül kioldhatók benzollal. Dragendorff a kohlászurrogátumoknak — köztük az alkaloidoknak — a kimutatását nem tárgyalja összefoglalóan, hanem mindeniket külön fejezet alatt, elősorolván, hogy milyen kémhatású oldatból, milyen oldószerrel rázhatók ki. Így a sztrikhnin kimutatásáról a következőket írja:¹ «Sztrikhnin savanyú oldatból nem, hanem csak ammóniákos oldatból oldható ki, petróleuméterrel benzollal és kloroformmal könnyebben». A brucin² petróleuméterrel,³ kloroformmal és benzollal ammóniás oldatból kioldható. Tehát ha Dragendorff eredeti közleményei alapján végezzük a sztrikhnin és brucin alkaloidoknak sörben való kimutatását, akkor azokat — ha tényleg jelen vannak — minden bizonnyal megtaláljuk.

Következőkben a kolkhicin kimutatásáról fogok kissé bővebben szólni. Ecetsavas oldatból a kolkhicin benzollal kioldható s a benzol elpárologtatása után kapott maradékban a már emített reakciókkal mutatható ki. Könnyebben oldható ki a kolkhicin kloroformmal, de viszont ennek megvan az a hátránya, hogy a kloroform egyéb olyan idegen anyagokat is kiold, melyek a kolkhicin színreakcióit zavarhatják. Ennek elkerülésére Dragendorff azt ajánlja, hogy a kloroform elpárologtatása után kapott maradékot oldjuk fel forró vízben, a kihűlt oldatot rázzuk ki kloroformmal s ezen műveletet többször ismételjük meg. Eljárhatunk még olyan módon is, hogy az először nyert kloroformos kivonatot vízben oldjuk, csersavval kicsapjuk s a kiváلتt csapadékban levő csersavas kolkhicinből ólomoxiddal felszabadítjuk a kolkhicint, melyet aztán — a mellette lévő egyéb csersavas vegyületek közül — kloroformmal oldunk ki.

¹ Untersuchung des Bieres auf fremde Bitterstoffe. Chem. Centralbl. 1881. 301.

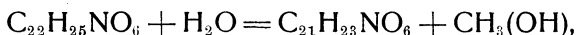
² Die gerichtlich-chemische Ermittlung etc. von Dragendorff. 1895. 183.

³ Petróleuméterrel igen nehezen oldható ki, ha csak nyomokban van jelen a brucin akkor petróleuméter semmit sem old ki.

Keserű likőröknél a megfelelő ízt adó anyagok között szerepel a kolkhicin is, melyet König¹ szerint úgy mutathatunk ki, hogy a likőr szirupsűrűségű maradékából 80°-on forró benzóllal² oldjuk ki. Saját vizsgálataim alapján egy — igen kevés kolkhicint tartalmazó — likőr benzólos kivonatának maradéka mutatta a kolkhicin jellemző színreakcióit.

A kolkhicin híg savakkal főzve átalakul egy rokon összetételű, de tőle részben eltérő tulajdonságokkal bíró, kolkhicinnek nevezett alkaloiddá.

Ezen átalakulásnál a kolkhicinből egy metoxi csoport hasad le:



tehát a kolkhicein egy metoxicsoporttal kevesebbet tartalmaz.

A kolkhicin és kolkhicein között létező fontosabb különbségek — Dragendorff szerint — a következők: 1. a kolkhicin amorf s vízben jól oldódik, a kolkhicein kristályos és vízben igen nehezen oldódik; 2. a kolkhicin benzóiban nem oldódik, savanyú oldatból benzóllal nem rázható ki. Ezzel szemben a kolkhicein oldódik benzóiban s savanyú oldatból benzóllal kirázható. Dragendorff ezen két alkaloid között a legfőbb megkülönböztető jelnek tartja a benzóiban való oldhatósági viszonyokat. Épen azok a különbségek, melyek a benzóiban való oldhatóságra vonatkoznak, ellentétben állanak: 1. Dragendorff ama korábbi nézetével,³ hogy benzóllal a kolkhicin, valamint a kolkhicein is kioldható; 2. saját észlelettemmel, mely szerint ecetsavas (tehát savanyú) közegből és egy likőr besűrített maradékából a kolkhicin benzóllal kirázható.

Azon vizsgálataimnak az eredményéről, a melyek a kolkhicin és kolkhicein között lévő ellentmondó különbségek tisztázását célozzák, legközelebb megjelenő «A Colchicum autumnale (őszi kikerics, őszike) alkaloidjának — a kolkhicinnek — analitikai és biokémiai tanulmányozása» című sorozatos közleményekből álló tanulmányomban fogok majd beszámolni.

E. Dannenberg⁴ egy sörmintának kolkhicinre való vizsgálatánál olyan anyagot talált, melynek sajátságai megegyezni látszottak a kolkhicinéval s csak a salétromsavval kapott reakcióban mutatkozott a kettő között némi eltérés. Későbbi vizsgálatok arra az eredményre vezették Dannenberget,⁵ hogy a sörben talált, a kolkhicinhez hasonló tulajdonságokkal bíró anyag nem rokon a kolkhicinnel s a sör készítéséhez használt malátából s komlóiból került a sörbe.

¹ König már említett című munkájának 693. oldalán.

² König itt is «80°-on forró benzín»-ről beszél.

³ «Benzin nimmt geringe Mengen von Colchicin und Colchicein auf» (Chemisches Centralblatt 1881. 299.) Dragendorff ezen állításának helytelen voltáról sehol sem tesz említést.

⁴ ⁵ Arch. Pharm. (3) 8. 411. és (3) 10, 238.

Legutóbb R. Fasbender és R. Schoep¹ írtak le egy alkaloidszerű vegyületet, melyet normális összetételű sörből a lupulin kicsapása után nyert szűrletből kloroformmal oldottak ki. Nevezett szerzők által előírt módszer menete röviden a következő: Fele térfogatra besűrített sörből a komló keserű anyagait ólomacetátoldattal távolítják el. A csapadékról leszűrt folyadékból kénsavval kicsapják az ólmot s az ammoniával neutralizált szűrletet, besűrítik. A besűrített oldatból alkohollal leválasztják a dextrint, az alkohol elhajtása után kapott maradékot vízben feloldják, meglúgosítják s kloroformmal kirázzák. A kloroform elpárologtatása után nyert alkaloidot még oly módon tisztítják, hogy hígított kénsavban oldják, meglúgosítják és éterrel oldják ki. Az új söralkaloid világossárga, alaktalan tömeg, meleg vízben könnyen, hidegben nehezen oldódik. Kénsavas és sósavas sója jellemző formákban kristályosodik.² A szulfát olvadási pontja kb. 143°. Ezen söralkaloidának a reakcióit összehasonlították a kolkhicinével s arra az eredményre jutottak, hogy azok nem azonosak.³

Nekem kőbányai márciusi és kolozsmonostori Czell-sörökből nem sikerült az említett tulajdonságokkal bíró alkaloidnak az izolálása. A kloroform elpárologtatása után kapott sárgásszínű maradék az általános alkaloidkémszerekkel nem adott számbavehető reakciókat s nem bírt különösebb jellemző szaggal. Meglehet, Fasbender és Schoep bizonyos speciális sörfajtából nyerték ezen alkaloidát. Én, mivel a «Nederl. Tijdschr. vor Pharmazie en Toxicologie 4.», hol az ő közleményük eredetileg megjelent, nem állott rendelkezésemre, csakis a «Chemisches Centralblatt»-ban közölt referátumot olvashattam, ottan pedig egyszerűen csak «sörről» van említés téve.

*

Ha az alkaloidoknak gyengén savanyú vizes oldatát a megfelelő mennyiségű csontszénnel összerázzuk, a csontszén abszorbeálja az alkaloidokat s a csontszénről leszűrt oldatban az alkaloidoknak nyomait sem lehet kimutatni.

Arra nézve, hogy a csontszén az alkaloidokat milyen tökéletesen és könnyen abszorbeálja, álljon itt a következő példa: Brucin és sztrikhnin alkaloidákból 0·5—0·5 gr.-ot 100—100 cm³ sósavval meg-

¹ Chemisches Centralblatt 1892 (2) 238.

² Ezen alkaloida, valamint a kénsavas és sósavas sója is jellemző penetráns szaggal bír.

³ Megjegyzendő, hogy mintegy tízféle reakcióval döntötték el a nem azonoságot, de azok közül hiányzik a kolkhicin néhány speciális reakciója (pl. Zeissel-féle reakció, platinkloriddal kapható reakció).

savanyított vízben s kolkhicinből ugyancsak 0·5 gr.-ot tiszta vízben oldottam fel. Mindenik oldatba 5 gr. csontszén¹et tettem, többször jól összeráztam őket s rövid idei állás után leszűrtem. A szűrletben a nevezett alkaloidoknak legcsekélyebb nyomait sem lehetett kimutatni.¹

Graham és A. W. Hoffmann² sztrikhninnek sörben — általában folyadékokban — való kimutatására a csontszénnek alkaloidokat abszorbeáló sajátosságát használják fel s az alábbi módon járnak el. A sztrikhninre vizsgálendő gyengén savanyú folyadékba csontszén¹et adnak (1 liter folyadékhoz 30 gr.-ot vesznek), 12—24 óráig állani hagyják vele s közben többször jól összerázzák. Ezután leszűrlik, a szűrőn lévő csontszén¹et, miután hideg vízzel kétszer kimosták, 80—90%-os alkohollal (négyszer annyi alkohol veendő, mint a mennyi a csontszén¹) $\frac{1}{2}$ óráig főzik, gondoskodva az elpárolgó alkohol pótlásáról. A csontszén¹ről forrón leszűrt alkoholt ledesztillálják, a visszamaradt vizes oldatot, kevés kálilúggal meglúgosítva, éterrel vagy kloroformmal kirázzák; az oldószer elpárologatása után nyert maradékban a sztrikhnin közvetlenül kimutatható.

Ezen módszer a sörnél — a mint azt saját vizsgálataimmal megállapítottam — nemcsak a sztrikhnin, hanem a brucin és kolkhicin kimutatására is előnyösen használható.

Összefoglalás.

1. Alkaloidoknak, általában a kohlószurrogátumoknak sörben való kimutatására szolgáló Dragendorff-féle módszernek a König könyvében közölt leírásához a következő észrevételeket fűzöm:

a) benzol helyett a 80°-on forró benzín kifejezés használata tévedésre adhat okot;

b) lupulin (kohló keserű anyaga) az előzetesen bázisos ólomacetáttal kezelt sörben kísérleteim szerint nem marad vissza olyan mennyiségben, hogy benzollal kioldva, az ennek elpárolgatása után kapott maradékban 1·33—1·40 fajsúlyú salétromsavval ibolyaszíneződés kimutatható lenne;

¹ Kolkhicinnél a leülepedett csontszén¹ről leszűrt folyadék zavaros (a szűrőn átmenő igen finom eloszlású szénrészecskéktől), de ha előzőleg a kolkhicin vizes oldatát sósavval megsavanyítjuk s az így nyert élénksárga színű oldatot (a kolkhicinnek egyik jellemző reakciója, hogy híg vizes oldata savakkal vagy lúgokkal sárgára színeződik) rázzuk össze csontszén¹nel, akkor a szűrlet kristálytiszta s egészen színtelen. Ezen utóbbi körülmény már mutatja, hogy a csontszén¹ről leszűrt folyadékban nincsen kolkhicin.

² Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse etc. von Dr. Remigius Fresenius. 1904. 618.

c) az alkohol elpárolgatása után kapott vizes oldatból a sztrikhnin és brucin nem rázhatók ki közvetlenül benzóllal, hanem szükséges előbb az oldathoz kevés ammóniát adni, hogy a jelenlevő ecetsavnyomokat lekössük s sóikból felszabadítsuk az alkaloidokat.

2. A kolkhicin és kolkhicein között Dragendorff szerint létező ama különbségek, hogy benzóiban a kolkhicin nem, a kolkhicein pedig oldódik s savanyú oldatból benzóllal az utóbbi kirázható, az előbbi nem, ellenkeznek saját észleleteimmel.

Azon vizsgálataimnak eredményéről, a melyeknek célja ezen ellentétek tisztázása, legközelebb megjelenő «A Colchicum autumnale (őszi kikerics) alkaloidjának — a kolkhicinnek — analitikai és biokémiai tanulmányozása» című sorozatos közleményekből álló tanulmányomban fogok majd beszámolni.

3. Két hazai sörben — kőbányai márciusi sör és kolozsmonostori Czell-sör — olyan alkaloidjának a kimutatása, a milyenről R. Fasbender és R. Schoep tesznek említést, nekem nem sikerült.

4. Nemcsak a sztrikhnin, hanem — a mint azt saját vizsgálataimmal megállapítottam — a brucin és kolkhicin alkaloidok is kimutathatók sörben csontszén segítségével, Graham és A. W. Hoffmann módszere szerint.

Referat.

Über den Nachweis einiger Alkaloide in Getränken

v. Dr. J. Bodnár.

(Aus dem Laboratorium der unter der Leitung des chemischen Instituts der F. J. Universität stehenden kgl. ungar. chem. Versuchstation zu Kolozsvár.)

I. Zu der zum Nachweis der Alkaloide, besonders der im Bier vorhandenen Surrogate des Hopfens durch König veröffentlichten Dragendorff'schen Methode möchte ich folgendes bemerken:

1. Unter dem im König'schen Buche vorgeschriebenen «bei 80° siedenden Benzin» wird wohl Benzol gemeint sein.

2. Lupulin, der bittere Stoff des Hopfens, bleibt in dem vorher mit basischem Bleiacetat behandelten Bier nach meinen Versuchen nicht in solcher Menge zurück, dass der mit Benzol ausgeschüttelte, nach dem Verdunsten der Lösung zurückbleibende Rest mit Salpetersäure eine violette Färbung ergeben würde.

3. Von der nach dem Verdunsten des Alkohols Verbleibenden wässrigen Lösung kann das Strychnin und Brucin mit Benzol nicht unmittelbar ausgeschüttelt werden, sondern man muss vorher zur

Flüssigkeit etwas Ammoniak zusetzen, um die stets vorhandene Essigsäure zu binden um so die Alkaloide aus ihren Salzen frei zu machen.

II. Nach Dragendorff soll der Unterschied zwischen Kolchicin und Kolchiceïn darin bestehen, dass sich Kolchiceïn in Benzol löst, während Kolchicin unlöslich ist und auch aus saurer Lösung mit Benzol nicht ausgeschüttelt werden kann, Kolchiceïn dagegen ins Benzol übergeht. Diese Annahmen widersprechen der Ansicht Dragendorff's.

Über meine eigenen Beobachtungen und deren Ergebnisse werde ich demnächst unter dem Titel «Die analytische und biochemische Untersuchung des Kolchicins des Alkaloids der *Kolchicum autumnale* (Herbstzeitlose)» berichten.

III. In zwei inländischen Biersorten im Kőbányaer Märzenbier und im Kolozsmonostorer Czell-bier ist mir der Nachweis eines Alkaloids von dem R. Fasbender und R. Schoep Erwähnung tun, nicht gelungen.

IV. Durch meine Arbeiten konnte ich feststellen, dass man nicht nur das Strychnin, sondern auch das Brucin und Kolchicin im Bier mit Hilfe von Spodium — Knochenkohle — nach den Methoden von Graham u. A. W. Hoffmann nachweisen kann.

7^o

DEBRECENI M. KIR. TISZA ISTVÁN-
TUDOMÁNYEGYETEM KÖNYVTÁRA
976 1937
gyarapodási naplósám