

rescierenden Stoffen überdeckt wird. Es sei deshalb von einer Methode berichtet, die sich zum Nachweis von Coffein seit längerer Zeit bewährt hat.

Das Untersuchungsmaterial wird in üblicher Weise mit Äther oder Chloroform sauer oder alkalisch ausgeschüttelt, zweckmäßigerweise jedoch erschöpfend extrahiert. Der eingedunstete Extrakt wird in wenig Chloroform gelöst und auf ein Chromatographiepapier aufgetragen. Die Entwicklung des Chromatogramms kann mit den Standardlaufmitteln Butanol-Ammoniak oder Butanol-Ameisensäure erfolgen. Nach dem Sprühen mit DRAGENDORFFs Reagens wird das Chromatogramm getrocknet und anschließend mit einer schwefelsauren Lösung von Silbernitrat (gleiche Teile 10%ige Schwefelsäure und 2%ige Silbernitratlösung werden gemischt) nochmals besprüht. Beim Trocknen erscheint Coffein als karminroter Fleck. Dieses zweimalige Besprühen hat den Vorteil, daß mit DRAGENDORFFs Reagens basische Stoffe in üblicher Weise nachgewiesen werden können. Erst bei dem zweiten Besprühen mit schwefelsaurer Silbernitratlösung tritt der Coffein-Fleck auf. Mit dieser Methode sind noch etwa $2\ \mu\text{g}$ Coffein erfaßbar. Eine Überprüfung an Harnen ergab, daß der Genuß von zwei Tassen Kaffee noch nachgewiesen werden kann.

Dr. G. HAUCK, Freiburg i. Br., Katharinenstr. 23
Institut für gerichtliche Medizin

G. KAMM (Marburg): Identifikation basischer Ausmittelungsgifte im Urin.

Nach dem von JATZKEWITZ in die forensische Analytik eingeführten Verfahren ist es mit einfachen Mitteln möglich, eine Reihe von basischen Urinausscheidungsprodukten zu isolieren, untereinander aufzutrennen und zu identifizieren. Der letztgenannte Schritt macht in der Praxis am häufigsten Schwierigkeiten.

Möglichkeiten der Differenzierung basischer organischer Substanzen mit gleichen oder annähernd gleichen R_f -Werten bestehen u. a. im unterschiedlichen Kupplungsvermögen mit Diazoniumsalzen.

Die Auffindung geeigneter Diazoniumsalze und ihre möglichst einfache Handhabung waren das Ziel der hier vorliegenden Arbeiten.

Eine Erhöhung der Stabilität von Diazoniumsalzen läßt sich durch Austausch der einfachen Anionen wie Cl^- gegen komplexe Anionen vom Typ des $(\text{BF}_4)^-$ erreichen.

Derartige, durch komplexe Anionen stabilisierte Diazoniumsalze können zumeist gefahrlos getrocknet und ohne Zersetzung aufbewahrt

werden. In absolut wasserfreien Lösungsmitteln hoher DK (Acetonitril) lassen sie sich in ausreichender Konzentration lösen und in Lösung aufbewahren.

Es wurden eine Reihe komplizierter gebauter Diazoniumsalze hergestellt und erprobt. Zwei davon haben sich besonders bewährt:

Benzoylamino-hydrochinon-dimethyläther-diazoniumchlorid
als Zinkchlorid-Doppelsalz = Echtblausalz RR und
2,4-Dinitro-benzoldiazoniumfluorborat.

Mit Lösungen dieser Diazoniumsalze in Acetonitril werden die luftgetrockneten Chromatogramme besprüht, kurz antrocknen lassen und darauf mit geeigneten Puffern oder verdünnten Alkalien nachgesprüht.

Für die Identifizierung der Analgetica Morphin, Dilaudid, Eukodal, Dicodid, Cliradon, Dionin und Polamidon konnten mit Echtblausalz RR in Acetonitril stark farbige Substanzflecke von Braun über Braunrot, Karminrot, Hellrot bis Rotorange und intensiv Gelb erzielt werden.

Fast alle Sympathikomimetika sind als hellgefärbte Flecke auf bräunlichem Grund erkennbar. Ihre sichere Identifizierung gelingt dann mit den „starken“ Diazoniumsalzen, die ein oder zwei Nitrogruppen am Benzolkern tragen. So ist Preludin neben Elastonon, Pervitin, Ritalin, Eventin u. a. sofort an der quittegelben Färbung zu erkennen, die beim Besprühen mit 2,4-Dinitro-benzoldiazoniumfluorborat (1) auftritt.

Phenothiazine sind mit Echtblausalz RR an den blauen bis violetten Farbtönen, die die Substanzflecke annehmen, zu erkennen.

Es ist also schon beim Besprühen mit Echtblausalz RR (2) möglich, Analgetica, Sympathikomimetika und Phenothiazine zu unterscheiden und durch gezieltere Analysenmethoden dann zu identifizieren.

Rezeptur 1.

Sprühlösung A. Eine Spatelspitze 2,4-Dinitrobenzoldiazoniumfluorborat jedesmal frisch in 10 ml Acetonitril lösen und sofort sprühen.

Sprühlösung B. Puffer p_H 7.

Rezeptur 2.

Sprühlösung A. In 100 ml Acetonitril wasserfrei (durch Kochen am Rückfluß über Phosphorpentoxyd) werden gelöst 0,5 g Zinkchlorid, trocken (Merck) und 0,5 g Echtblausalz RR (Chroma-Ges., Stuttgart). Die gelbbraune Lösung wird filtriert und vor Licht geschützt kühl aufbewahrt. Rotfärbung zeigt Zersetzung an.

Sprühlösung B. 5%ige wäßrige Natriumcarbonatlösung.