

Übersichtsreferat — Review Article

Zur Kenntnis des Rauschmittelnachweises

ERNST KLUG

Institut für gerichtliche und soziale Medizin
der Freien Universität Berlin (BRD)

Eingegangen am 5. Februar 1971

On the Knowledge of Drug Tracing

Summary. Several well-proved analytical methods for tracing opium, hashish and various hallucinogenes, which can be applied in any laboratory are compiled in this work. In addition, the possibility of tracing marihuana and LSD after passing trough the body are discussed.

Zusammenfassung. In der Arbeit sind einige in der Praxis bewährte Analysenverfahren für Opium, Haschisch und verschiedene Halluzinogene zusammengestellt, die in jedem Laboratorium durchgeführt werden können. Daneben werden die Nachweismöglichkeiten für Marihuana und LSD nach Körperpassage diskutiert.

Key-Words: Opium — Haschisch — Halluzinogene — Harnanalyse — Rauschmittelnachweis.

Die ständigen Berichte in der Tagespresse über die Zunahme der Rauschgift-delikte haben bewirkt, daß immer häufiger unbekannte Substanzen zur chemischen Untersuchung eingesandt werden. Diese Analysen umfassen ein breites Spektrum von Verbindungen mit unterschiedlicher Bedeutung. Zu ihnen gehören Haschisch bzw. Marihuana, Opium und Opiate, synthetische Betäubungsmittel, Halluzinogene, Weckamine und im weiteren Sinn auch Schlafmittel, Psychotonika, Schmerzmittel und leicht flüchtige Stoffe (Lösungsmittel). Obwohl es sich dabei um chemisch ganz verschiedene Stoffe handelt, sind sie praktisch alle durch die verschiedenen chromatographischen Arbeitsweisen zu erfassen. Demgegenüber treten altbewährte Identifizierungen durch Kristallfällungen und Farbreaktionen an praktischer Bedeutung zurück. Auch die modernen physikalischen Methoden, z. B. Massenspektrometrie, Kernresonanz und Infrarotspektrometrie, die gewöhnlich nur in Speziallaboratorien angewandt werden, sind zur raschen Orientierung nicht erforderlich. Diese zur Strukturaufklärung sehr wertvollen Verfahren benötigen den Einsatz von Reinsubstanzen, deren Gewinnung oft einen erheblichen Aufwand bedingt.

Über die Nachweise von Opium, Haschisch und den Halluzinogenen liegen bereits genügend gesicherte Erfahrungen vor. Allerdings sind sie noch nicht allgemein eingeführt und in der Literatur weit verstreut. Da es sich bei diesen Untersuchungen um eine häufige Fragestellung handelt, erscheint es angezeigt, einige in der Praxis bewährte Analysenverfahren für die Stoffe zusammenzustel-

len. Die Methoden sollen sich auf die Papier- und Dünnschichtchromatographie beschränken, da diese wegen der einfachen Technik in jedem Laboratorium durchgeführt werden können.

Soweit es sich um die Frage der Identifizierung der Wirkstoffe oder ihrer Abbauprodukte im Harn handelt, soll auf entsprechende Literaturstellen ebenfalls hingewiesen werden. Eine sichere Aussage bereitet hier oft erhebliche Schwierigkeiten und gelingt bei manchen Stoffen überhaupt noch nicht in befriedigender Weise.

Bevor im folgenden die einzelnen Verfahren besprochen werden, soll jeweils eine kurze Charakteristik der Droge vorangestellt werden.

Opium

Rohopium, eine meist dunkelgefärbte Masse unterschiedlicher Konsistenz, ist in sehr verschiedener Qualität im Handel und enthält ca. 20—25% Gesamtalkaloide. Nach Heeger und Poethke [1] findet man als Hauptwirkstoffe je nach Herkunft 3—23% Morphin, 0,3—3% Codein, 0,8—1,2% Papaverin und 2—12% Narkotin. Die übrigen Stoffe sind von geringerer Bedeutung. Nach der allgemeinen Erfahrung wird dieses Produkt von den Süchtigen meist mit Wasser in einem Löffel gekocht und die Lösung injiziert. Zum Rauchen ist es wegen unangenehm riechender Ballaststoffe und fehlender Elastizität nicht geeignet und muß durch komplizierte, langwierige Prozesse in sogenanntes Rauchopium (Chandu) mit einem Morphingehalt von etwa 10% überführt werden [2, 3].

Der Opiumnachweis gelingt chromatographisch durch die Bestimmung von Morphin und eines oder mehrerer Nebenalkaloide. Eine Zusammenstellung der dünn-schichtchromatographischen Möglichkeiten findet sich bei Stahl et al. [4]. Papierchromatographisch kann das System nach Jatzkewitz mit Erfolg verwendet werden [5]. Zur Detektion eignet sich u. a. die Anfärbung mit Dragendorff-Reagens und anschließende Behandlung mit diazotiertem p-Nitranilin. Auf dem Papier färbt sich das Morphin dabei fast unverwechselbar braungrau an [6]. Durch zwei verschiedene DC- und ein PC-System sowie durch zwei Farbreaktionen wird der Morphinbefund genügend gesichert.

100 mg des fein verriebenen Materials werden 2mal mit je 20 ml 95% Äthanol auf dem Wasserbad erwärmt. Die vereinigten filtrierten Alkoholportionen werden vorsichtig eingedunstet, der Rückstand in 10 ml salzsäurehaltigem Äthanol gelöst und davon 0,01—0,05 ml auf die DC-Platten und 0,05—0,1 ml auf das Papier aufgetragen. Zur Erfassung kleinster Mengen Morphin wird der Rückstand einer zweiten Probe in einer gerade ausreichenden Menge Äthanol/Aceton (1:1) gelöst, mit etwas alkoholischer Salzsäure angesäuert und ein möglichst großer Anteil dieses Konzentrates chromatographisch aufgetrennt. Dünnschichtchromatographie¹: 1. LM Benzol/Chloroform/Diäthylamin (12:6:2) nach Vidic [7]. Kieselgel GF 254. R_f : Morphin 0,05, Codein 0,39, Papaverin 0,78, Narkotin 0,86.

2. LM Chloroform/Isopropanol/Diäthylamin (18:20:10) nach Vidic. Kieselgel GF 254. R_f : Morphin, 0,12, Codein 0,61, Papaverin 0,90, Narkotin 0,90.

Papierchromatographie: Oberphase Butanol/Ameisensäure/Wasser (12:1:7) nach Jatzkewitz. R_f der Hydrochloride: Morphin 0,25, Codein 0,32, Narkotin und Papaverin 0,60.

Detektion: 1. Löschung des UV-Lichtes (254 nm). 2. Dragendorff-Reagens nach Munier und Macheboeuff [5]. Zusammensetzung: 0,85 g Wismutnitrat in 10 ml Eisessig und 40 ml Wasser; 8 g Kaliumjodid in 20 ml Wasser. Das Gemisch beider Lösungen (1:1) ergibt die

¹ Wie stets beim chromatographischen Arbeiten sollte man gleichzeitig Referenzsubstanzen mitlaufen lassen, um Schwankungen der R_f -Werte zu erkennen.

Stammlösung. Vor dem Sprühen werden 1 ml Stammlösung mit 2 ml Eisessig und 10 ml Wasser gemischt. 3. Diazotiertes p-Nitranilin nach Vidic [6]: 1 g p-Nitranilin werden in 90 ml Wasser und 10 ml konz. HCl gelöst. $\frac{1}{4}$ Std vor Gebrauch mit dem gleichen Volumen einer 4,5% wäßrigen NaNO₂-Lösung mischen. Dieses Gemisch wird vor der Verwendung durch das gleiche Volumen 10% Na₂CO₃-Lösung alkalisch gemacht. Alle Lösungen sind im Kühlschrank aufzubewahren.

Vor der Detektion müssen die Platten sehr gründlich zur Vertreibung des Diäthylamin belüftet werden, da die Anfärbung sonst völlig mißlingen kann. Nach dem Markieren der mit Dragendorff-Reagens erhaltenen Flecke wird die Platte mit einer 10% Sodalösung übersprüht und danach erst mit diazotiertem p-Nitranilin behandelt. Die mit „Dragendorff“ angefärbten Papierstreifen läßt man vor der weiteren Behandlung einige Stunden an der Luft hängen.

Liegt eine Tinktur vor, so wird man sie nach entsprechender Verdünnung meist ohne weitere Aufarbeitung untersuchen können.

Diese Arbeitsanweisung, die den herkömmlichen Verfahren folgt, gestattet eine sichere Erfassung der einzelnen Opiumalkaloide.

Von uns untersuchte Proben enthielten 3—16% Morphin, 0,1—2% Codein und 0,1—7% Narcotin und Papaverin. Beim Vorliegen von Opium konnten stets Nebenalkaloide nachgewiesen werden.

Mit der Bestimmung der Opiate im Urin hat sich besonders Vidic beschäftigt. Seine Erfahrungen sind in dem Kapitel „Betäubungs- und Suchtmittelnachweis“ im „Lehrbuch der gerichtlichen Medizin von Ponsold“ zusammengefaßt [8].

Marihuana und Haschisch

Die Cannabisprodukte stehen zahlenmäßig an der Spitze der zu untersuchenden Substanzen. Sie sind leicht durch den Nachweis der isomeren Tetrahydrocannabiole (THC) — den eigentlichen Wirkstoffen — und den unwirksamen Bestandteilen Cannabidiol (CBD), Cannabinol (CBN) und der Cannabidiolsäure (CBDC) zu bestimmen. Es sei hier angemerkt, daß noch nicht vollkommen abgeklärt erscheint, welche Stoffe die pharmakologische Aktivität des Haschisch bedingen. Philips et al. haben nämlich z. B. festgestellt, daß Marihuana aus Indiana (USA), der einen guten Effekt erzeugen soll, nur einen geringen THC-Gehalt besitzt [9]. Befriedigende dünnschichtchromatographische Auftrennungen der Stoffe sind u. a. von Korte und Sieper [10], Parker et al. [11] sowie von Machata [12] beschrieben worden. Durch die in charakteristischer Weise anfärbbare Fleckfolge ist bei entsprechender Aufbereitung schon durch die Anwendung eines Trennsystems die sichere Identifizierung von Haschischproben möglich [18]. Die Befunde können durch pharmakognostische Untersuchungen ergänzt werden, da Marihuana und z. T. auch die gepreßten Haschischplatten charakteristische Drüsenhaare enthalten [14, 15].

100—500 mg werden 5mal mit je 10 ml Petroläther (40—60°) unter Aufkochen extrahiert, die vereinigten Extrakte filtriert und schonend eingedampft. Der Rückstand wird in Äthanol/Aceton (1:1) aufgenommen und etwa 0,5—1 mg Haschisch entsprechende Anteile auf Kieselgel G-Platten mit dem System Hexan/Äther (4:2) nach Parker entwickelt. Zur Anfärbung wird mit einer frisch hergestellten 0,3% -Lösung von Echtblausalz B in Wasser, die vor dem Besprühen mit einigen Tropfen Natronlauge alkalisiert wird, behandelt. CBD (R_f 0,44) erscheint als oranger, THC (R_f 0,40) als himbeerroter und CBN (R_f 0,35) als violetter Fleck. CBDC färbt sich rosa an. Der R_f-Wert beträgt 0,15 (Tailing).

Die von uns untersuchten Proben enthielten im Mittel 2,5% THC mit Grenzwerten von 0,1 und 8,8%. Die Werte entsprechen denen der Literatur [16, 17]. Bei den Proben mit geringer THC-Konzentration handelt es sich um alte Asser-

vate, die durch einen besonders hohen CBN-Gehalt ausgezeichnet sind. Dies stimmt mit den Literaturangaben überein, wonach THC beim Aufbewahren langsam in CBN umgewandelt wird.

Als Schnellprobe auf Cannabis, die natürlich durch genaue Untersuchungen im Labor überprüft werden muß, ist das Verfahren nach Maunder [18] zu empfehlen:

Ein Krümel des fraglichen Materials wird auf einem Filtrierpapier mit einigen Tropfen Petroläther versetzt. Nach dem Trocknen löst man auf der Rückseite des Papiers an der entsprechenden Stelle eine Spatelspitze eines Gemisches aus 100 Teilen Na_2SO_4 und einem Teil Echtblausalz B in einigen Tropfen Wasser. Bei positivem Ausfall entsteht eine rote bis violette Farbe.

Als weitere Schnell- oder Vorproben sind z. B. der Duquenois- und Beam-Test zu erwähnen [19]. Während der erstere nicht sehr stör anfällig ist, zeigt der Beam-Test nur die unwirksamen Substanzen an und ist deswegen nach Machata [12] abzulehnen.

Duquenois-Test: 5–10 mg des fraglichen Materials werden mit 2 ml des Reagenses kräftig geschüttelt. Nach Zugabe von 2 ml konz. Salzsäure entsteht eine blaviolette, mit Chloroform extrahierbare Farbe.

Reagens: 0,4 g Vanillin werden in 20 ml 95% Äthanol gelöst und mit 5 Tropfen Acetaldehyd versetzt. Die Lösung ist nicht lange haltbar.

Haschisch-Nachweis im Harn

Die Bemühungen um dieses Problem sind sehr vielfältig gewesen, jedoch scheint ein positives Ergebnis nur nach der Aufnahme sehr hoher Dosen möglich. So berichtete kürzlich Heyndrickx [20] über eine wahrscheinlich auf Cannabis-Überdosierung zurückgehende tödliche Intoxikation. Er konnte im Urin nach einfacher Extraktion mit Petroläther CBN nachweisen. Christiansen und Rafaelson [21] haben bei 10 Versuchspersonen nach oraler Zufuhr von je 0,75 g Cannabis harz Harnproben fermentativ aufgearbeitet und darin Metabolite der Inhaltsstoffe gefunden. Offenbar werden diese als Glucuronide oder Sulfate in gebundener Form ausgeschieden, da ohne Fermentbehandlung keine Abbauprodukte identifiziert werden konnten. Nach dem Rauchen von Marihuana gelang diesen Autoren der Nachweis solcher Substanzen noch nicht. Wie Machata [22] berichtete, konnte er Cannabisinhaltsstoffe im Urin — ebenfalls nach fermentativer Behandlung — dann identifizieren, wenn große Mengen geraucht wurden. Brand [23] hat sich an unserem Institut im Rahmen seiner Dissertation mit dem Problem befaßt, jedoch auch mit negativem Ergebnis. Offenbar ist die ausgeschiedene Menge der einzelnen Verbindungen zur Sicherung des Nachweises im Normalfall nicht ausreichend.

Dafür sprechen auch die Beobachtungen von Lemberger et al. [24] mit radioaktivem THC, wonach dieses vollständig metabolisiert wird und die Spaltprodukte sich im Körper nach einer einmaligen Zufuhr 8 Tage lang nachweisen lassen.

Abschließend sei erwähnt, daß sich an den Händen von Haschischrauchern die Wirkstoffe durch z. B. Chloroform ablösen lassen und dann bestimmt werden können [25]. Waschen mit Seife oder Tabak stören nicht. Röhm weist ebenfalls darauf hin, daß auch die Überprüfung von Staub und Schmutz aus den Taschen verdächtiger Personen Hinweise auf Haschisch geben kann [14].

Opium in Haschischproben

Ab und zu wird die Vermutung geäußert, daß manchen Haschischproben Opium beigemischt sei. Dies soll zu einer Veränderung der Wirkung führen und die Konsumenten von einem bestimmten Material und Händler abhängig machen. Es erschien uns wichtig, der Frage nachzugehen und alle verdächtigen Proben auch in dieser Richtung zu untersuchen. Eine besondere Änderung der unter Opium angegebenen Arbeitstechnik ist nicht erforderlich. Wie Vorversuche mit selbst hergestellten Mischungen aus Haschisch und 0,1—10% Opium zeigten, lassen sich stets Morphin und Nebenalkaloide in vollem Umfang wiedergewinnen und nachweisen. Die Haschischinhaltsstoffe stören die Identifizierung der Alkaloide überhaupt nicht. Selbst weniger als 0,1% Opium ist sicher zu erfassen. Sollten wider jede Erfahrung einmal Störungen durch fremde Stoffe eintreten, so können die mit Dragendorff-Reagens angefärbten Kieselgelstellen herausgekratzt und die Substanzen nach entsprechender Aufarbeitung (behandeln mit Natriumsulfit, alkalisieren, extrahieren) noch einmal chromatographiert werden.

Kürzlich haben sich auch Honecker und Coper [26] mit der Frage Opium in Haschischproben auseinandergesetzt. Sie berichten über die dünnschichtchromatographische Untersuchung von 30 Proben und konnten dabei in einem Asservat rund 1% Morphin nachweisen. Als Laufmittel empfehlen sie Aceton/Wasser (85:15) und Cyclohexan/Benzol/Diäthylamin (75:15:10). Nach unseren Versuchen ist mit dieser Arbeitsweise jedoch eine sichere Identifizierung von Morphin nicht möglich. Es läßt sich nämlich zeigen, daß in dem 1. Laufmittel Morphin und Codein fast den gleichen R_f -Wert haben und nicht zu trennen sind. In dem System 2 bleibt dagegen Morphin auf dem Startpunkt zusammen mit Haschischinhaltsstoffen zurück und ist dort mit der angegebenen Detektion (Löschung des UV-Lichtes) nicht von diesen zu unterscheiden.

Lysergsäurediäthylamid

Der Nachweis des LSD als Reinsubstanz ist trotz der sehr geringen Menge, die sich in einem Asservat befindet, recht einfach. Erste Hinweise kann man beim Betrachten solcher Proben im langwelligen UV-Licht erhalten, da die Wirkstoffe stark fluorescieren. LSD läßt sich aus Zuckerwürfeln, Löschblättern, Tabletten usw. gut mit Chloroform extrahieren [27, 28]. Der Nachweis erfolgt dünnschichtchromatographisch und fluorimetrisch. Die Nachweisgrenzen der Verfahren sollen bei 0,05 µg (DC [28]) und 1 ng/ml (Fluorimetrie [29]) liegen. Nachprüfungen dieser Angaben waren uns wegen Mangel an exakten Referenzsubstanzen nicht möglich.

Arbeitsanweisung in Anlehnung an Dal Cortivo: Die zu untersuchende Probe wird in wenig Wasser gelöst, auf pH 9 eingestellt, mit Kochsalz gesättigt und 3mal mit Chloroform extrahiert. Eine Reinigung kann durch Reextraktion mit 0,01 n HCl erfolgen. Nach den Alkalisieren und erneuter Chloroformausschüttelung werden die Extrakte vorsichtig eingedunstet, der Rückstand in wenig Aceton/Äthanol aufgenommen und Anteile dieser Lösung dünnschichtchromatographisch getrennt. LM und R_f -Werte sind in der Tabelle angegeben. Der Nachweis erfolgt durch die starke Fluoreszenz im UV-Licht und durch Anfärbung mit einem modifizierten van Urkschen Reagens nach Voigt [30]. Weiterhin kann man die fluorescierenden Kieselgelstellen mit 1 ml Methanol extrahieren, mit 0,0001 n HCl verdünnen und fluorimetrisch ver-

messen. Als Anregungswellenlänge dient 325 nm, als Fluoreszenzwellenlänge haben wir 435 nm gefunden. Diese ändert sich jedoch beim Belichten und mit dem Alter des Präparates.

Reagens nach Voigt: In 100 ml 65% Schwefelsäure werden 0,2 g p-Dimethylaminobenzyldehyd gelöst und mit 0,15 ml einer 10%igen Lösung von $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ versetzt.

Auf den Chromatogrammen „reiner“ LSD-Lösungen finden sich manchmal weitere Substanzen, die fluorescieren und mit dem van Urkschen Reagens anfärbbar sind. Sie sind z.T. Zersetzungsprodukte des LSD, z.T. aber auch Verbindungen, die bei der illegalen Herstellung der Droge infolge mangelhafter Reinigung nicht entfernt wurden. Durch die verschiedenen R_f -Werte und ihr fluorimetrisches Verhalten sind sie jedoch leicht vom LSD zu unterscheiden.

Zur Untersuchung von Urinproben benutzen wir folgende modifizierte Vorschrift nach Axelrod [29], die durch Zusatzversuche (1 μg LSD pro 100 ml Harn) überprüft wurde:

100 ml Harn werden mit 5 ml in Natronlauge alkalisiert und mit Kochsalz gesättigt. Anschließend wird 2mal mit dem gleichen Volumen eines Gemisches aus n-Heptan/Isoamylalkohol (98:2) extrahiert. Die organische Phase wird mit 5 ml 10% Ameisensäure reextrahiert und diese vorsichtig eingedunstet. Der Rückstand wird dünnschichtchromatographisch aufgetrennt.

LSD-Nachweis im Harn

Stoll [31] und Axelrod [29] haben unabhängig voneinander gefunden, daß LSD im tierischen Organismus praktisch vollständig metabolisiert wird. Weniger als 1% sollen unverändert im Urin oder Kot ausgeschieden werden. Anhand von C^{14} -LSD konnte nachgewiesen werden, daß 70% der Radioaktivität durch die Galle ausgeschieden wird. Der „größte Teil“ der Radioaktivität wird nach 4—5 Std im Colon gefunden. Diese Versuche wurden mit verhältnismäßig großen Dosen durchgeführt (50 μg /Maus, 0,2 mg/kg Affe). Legt man für den Menschen eine wirksame Dosis von 30 μg zugrunde, so wären unter Annahme gleicher Ausscheidungsverhältnisse in Stuhl und Urin weniger als 0,3 μg , davon etwa 70% im Darminhalt zu erwarten. Im Gesamtharn könnte man also mit ca. 0,1 μg LSD rechnen. Da diese Menge über einen längeren Zeitraum ausgeschieden wird, ist in der üblicherweise zur Verfügung stehenden Urinmenge (100 ml) die Nachweisgrenze erheblich unterschritten. Es besteht daher im allgemeinen keine Aussicht, LSD sicher nachzuweisen. Aus der Literatur sind keine Arbeiten bekanntgeworden, die einen positiven LSD-Befund beschreiben.

Auch uns ist es nicht gelungen, LSD in Harnproben zu identifizieren. Wir haben etwa 20 Urine von Personen untersucht, die angegeben hatten, die Droge zu sich genommen zu haben. Die Zeitspanne zwischen Zufuhr und Harnabnahme ließ sich nicht genau nachprüfen. Nach der beschriebenen Technik ergaben sich dabei nie Hinweise, die auf eine Einnahme hätten schließen lassen.

Die Anwendung der Spektrofluorimetrie lieferte sowohl aus einigen Harnproben „Verdächtiger“ als auch aus einem Teil der „Leerharn“ Kurven, die der LSD-Kurve ähnlich waren. Das Fluoreszenzmaximum war jedoch stets in den kurzwelligen Bereich (390—400 nm) verschoben. Ein exaktes Spektrum wurde bislang noch nicht erhalten.

Dies entspricht den Angaben von Curry, wonach gewisse Harninhaltsstoffe sehr ähnliche Spektren wie LSD liefern [32].

Mescaline, Dimethyltryptamin, Psilocybin, 2,5-Dimethoxy-4-Methyl-Amphetamin (DOM)

Diese Halluzinogene haben bisher bei uns noch keine größere Bedeutung erlangt. Lediglich Proben von DOM und Mescaline sind vereinzelt zur Untersuchung gekommen. Über den Nachweis des DOM wurde bereits an anderer Stelle berichtet [33]. Zur Analyse der Substanzen werden zunächst Extrakte wie unter LSD beschrieben, hergestellt. Die dünnschichtchromatographische Trennung kann auf Kieselgel mit den Laufmitteln Methanol/Ammoniak (25%)/(100:1,5), [34] und n-Propanol/Ammoniak (5%) (5:2) ausgeführt werden. Die R_f -Werte sind in der Tabelle aufgeführt. Zur Anfärbung eignen sich folgende Reagentien:

1. Mescaline und DOM werden empfindlich aber unspezifisch mit der von Vidic zum Nachweis der Weckamine angegebene Bromkresolgrün-Pufferlösung erfaßt [7].

Bromkresolgrün nach Vidic: 1 Vol. Teil Pufferlösung (42 g Citronensäure pro Liter mit Natronlauge auf pH 6,6 eingestellt) + 1 Vol. Teil wäßrige Bromkresolgrünlösung 0,1% + 2 Vol. Teile Äthanol. Die Kieselgelschicht wird gleichmäßig durchfeuchtet. Nach dem Trocknen erscheinen die Basen als weiße Flecke auf blauem Grund.

2. Die Indolderivate lassen sich mit dem modifizierten van Urkschen Reagens nachweisen. (Erwärmen auf 100°.)

3. Mescaline wird nach Seiler empfindlich mit einem modifizierten Prochatzka-Reagens angefärbt [36]. Man besprüht mit einer Mischung von konz. NH_4OH /35% Formaldehyd (1:1), erwärmt 1 Std auf 100° und sprüht mit 6n HCl nach. Beim weiteren Erwärmen auf 100° entsteht nach 1 Std eine gelbgrüne Fluoreszenz. Erfassungsgrenze nach Seiler 0,01 ug.

4. DOM wird mit einer 0,1% Lösung Cersulfat in 85% Phosphorsäure angezeigt. (Modifiziertes „Sonnenschein-Reagens“ nach Fenner [37]). Es entsteht eine citronengelbe Farbe, die noch bei keiner anderen basischen Substanz beobachtet werden konnte [33].

Tabelle. R_f -Werte einiger Halluzinogene in den LM Methanol/Ammoniak (A)
n-Propanol/Ammoniak (B)

	A	B
Psilocybin	0,04	0,18
Mescaline	0,23	0,55
LSD	0,63	0,71
Dimethyltryptamin	0,34	0,70
DOM	0,32	0,64

Alle beschriebenen Verfahren sind nicht sehr zeitraubend und lassen sich in jedem Laboratorium durchführen. Bei längerer Erfahrung sind eindeutige Aussagen über die Qualität der Stoffe möglich. Die Konzentrationen werden durch Vergleich der Fleckgröße und Intensität mit bekannten Mengen halbquantitativ abgeschätzt. Bei einiger Übung ist der Fehler dabei nicht größer als ± 10 bis 15% [38]. Auch dazu ist jedoch eine entsprechende Erfahrung erforderlich.

Literatur

1. Heeger, E. F., Poethke, W.: Papaver Somniferum L. Die Pharmazie. 4. Beiheft, 1. Ergänzungsband. Berlin: Verlag Dr. W. Saenger 1947.
2. Williams, J. B. (Editor): Narcotics and hallucinogenics. Beverly Hills: The Glencoe Press 1967.
3. Hesse, H.: Rausch-Schlaf- und Genußgifte, 3. Aufl. Stuttgart: Enke 1966.

4. Stahl, E., Jork, H., Dumont, E., Bohrmann, H., Vollmann, H.: Dünnschichtchromatographie zur Kennzeichnung von Arzneibuchdrogen. *Arzneimittel-Forsch.* **19**, 194 (1969).
5. Jatzkewitz, H.: Ein klinisches Verfahren zur Bestimmung von basischen Suchtmitteln im Harn. *Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem.* **292**, 94 (1953).
6. Vidic, E.: Nachweis der renalen Ausscheidungsprodukte toxikologisch wichtiger Arzneistoffe mit Hilfe der Papierchromatographie. *Arzneimittel-Forsch.* **7**, 314 (1957).
7. — Nachweis und Beständigkeit von Arzneistoffen in Blutproben. *Arch. Toxikol.* **27**, 19 (1970).
8. — Betäubungs- und Suchtmittelnachweis. *Lehrbuch der gerichtlichen Medizin*, Hrsg. A. Ponsold, 3. Aufl. Stuttgart: Thieme 1967.
9. Phillips, R., Turk, R., Manno, J., Jain, N., Forney, R.: Seasonal variation in cannabinolic content of Indiana marihuana. *J. forens. Sci.* **15**, 191 (1970).
10. Korte, F., Sieper, H.: Untersuchung von Haschisch-Inhaltsstoffen durch Dünnschichtchromatographie. *J. Chromatog.* **13**, 90 (1964).
11. Parker, K. D., Wright, J. A., Halpern, A. F., Hine, H.: Preliminary report on the separation and quantitative determination of cannabis constituents present in plant material and when added to urine, by thin-layer and gaschromatography. *Bull. Narcot.* **20**, 9 No 4 (1968).
12. Machata, G.: Analytischer Nachweis und Bewertung von Haschisch. *Arch. Toxikol.* **25**, 19 (1969).
13. Korte, F., Sieper, H.: Quantitative Bestimmung von Haschisch-Inhaltsstoffen nach Dünnschichtchromatographie. *J. Chromatog.* **14**, 178 (1964).
14. Röhm, E.: Zur Kenntnis des Rauschgiftes „Marihuana“. *Arch. Kriminol.* **128**, 164 (1961).
15. Bäumler, J.: Zur raschen Identifizierung von Haschisch. *Arch. Kriminol.* **134**, 92 (1964).
16. Lerner, P.: The precise determination of tetrahydrocannabinol in marihuana and hashish. *Bull. Narcot.* **21**, 39, No 3 (1969).
17. Lerner, M., Zeffert, J. T.: Determination des isomeres du tetrahydrocannabinol dans la marihuana et le hashish. *Bull. Stupéf.* **20**, 55, No. 2 (1968).
18. Maunder, M. J. de F.: Two simple colour tests for cannabis. *Bull. Narcot.* **21**, 37, No 4 (1969).
19. Gradwohl, R. B. H.: *Clinical laboratory methods and diagnosis*, vol II, S. 2299, 5. Aufl. London: Henry Kimpton 1956.
20. Heyndrickx, A., Scheiris, Ch., Schepens, P.: Toxicological study of a fatal intoxication by man due to cannabis smoking. *J. Pharm. Belg.* No 7—8, 371 (1969).
21. Christiansen, J., Rafaelsen, O. J.: Cannabis metabolites in urine after oral administration. *Psychopharmacologia (Berl.)* **15**, 60 (1969).
22. Machata, G., Kryspin-Exner, K.: Nachweis von Haschisch im Harn nach experimenteller Einnahme. *Wien. klin. Wschr.* **82**, 849 (1970).
23. Brand, R.: Über Versuche, Haschisch in Ausscheidungsprodukten unter Anwendung der Dünnschichtchromatographie nachzuweisen. *Inaug.-Diss. Berlin* 1969.
24. Lemberger, L., Silberstein, S. D., Axelrod, J., Kopin, J. J.: Marihuana: Studies on the disposition and metabolism of delta-9-tetrahydrocannabinol in man. *Science* **170**, 1320 (1970).
25. Haag, T. P.: Zum Nachweis von Rauschgiften, insbesondere Haschisch. *Dtsch. Apoth. Ztg* **110**, 1874 (1970).
26. Honecker, H. C., Coper, H.: Dünnschichtchromatographische Nachweismethoden von Opium als Beimengung in Haschischproben. *Dtsch. med. Wschr.* **95**, 2129 (1970).
27. Berninger, H.: Zur „psychodelischen“ Wirkung und zum chemischen Nachweis von Lysergsäureamid, LSD. *Arch. Kriminol.* **137**, 37 (1967).
28. Dal Cortivo, L. A., Broich, J. R., Dührberg, A., Newman, B.: Identification and estimation of lysergic acid diethylamide by thin layer chromatography and fluorometry. *Analyt. Chem.* **38**, 1959 (1966).
29. Axelrod, J., Brady, R. O., Witkop, B., Evarts, E. V.: The distribution and metabolism of lysergic acid diethylamide. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **66**, 435 (1957).
30. Voigt, R.: *Mikrochim. Acta* 1959, 619. Ref. in *Z. analyt. Chem.* **175**, 464 (1960).

31. Stoll, A., Rothlin, E., Rutschmann, J., Schalch, W. R.: Distribution and fate of 14-C-labeled lysergic acid diethylamide (LSD 25) in the animal body. *Experientia* (Basel) **11**, 396 (1955).
32. Curry, A. S.: Poison detection in human organs, 2. Aufl. Springfield/Ill.: Ch. Thomas 1969.
33. Klug, E.: Zum Nachweis des 2,5 Dimethoxy-4-methylamphetamin. *Dtsch. Apoth. Ztg* **111**, 43 (1971).
34. Clarke, E. G. C.: The identification of some proscribed psychedelic drugs. *J. forensic Sci. Soc.* **7**, 46 (1967).
35. Lerner, M., Katsiaticas, M. D.: Analytical separations of mixtures of halluzinogenic drugs. *Bull. Narcot.* **21**, 47, No 1 (1969).
36. Seiler, N., Wiechmann, M.: Die fluorimetrische Bestimmung des Mezcalin und einiger β -Phenäthylamine. *Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem.* **337**, 229 (1964).
37. Fenner, H.: Spektrophotometrische Bestimmung kleinster Mengen von Thymoleptica der Diphenylaminreihe. *Z. analyt. Chem.* **249**, 124 (1970).
38. Jork, H.: Die direkte quantitative dünnschichtchromatographische Analyse. *Z. analyt. Chem.* **236**, 110 (1968).

Dr. Ernst Klug
Inst. f. gerichtl. u. soziale Medizin
der Freien Universität Berlin
D-1000 Berlin 33, Hittorfstr. 18