

nicht dreht. 0,712 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes verloren bei 130° 0,043 Grm., dann bei 150° noch 0,002 Grm. Die rückständigen 0,667 Grm. gaben bei Behandlung mit Schwefelsäure 0,579 Grm. schwefelsauren Kalk, worin 0,170 Calcium oder 25,5 pC. Für den maleinsauren und den fumarsauren Kalk berechnen sich 25,9 pC. Sollte die Säure Fumarsäure sein? Ich habe die Untersuchung nicht weiter fortgesetzt, denke sie aber später wieder aufzunehmen.

Ueber ein neues Alkaloid in *Conium maculatum* ; von Prof. *Th. Wertheim* in Pesth.

(Aus den Sitzungsberichten der kaiserlichen Academie der Wissenschaften zu Wien.)

Zieht man die frischen Blüten von *Conium maculatum* mit heißem schwefelsäurehaltigem Wasser aus und unterwirft den mälsig concentrirten Auszug nach der Uebersättigung mit Aetzkalk oder Aetzkali einer möglichst raschen Destillation, so erhält man ein stark alkalisches Destillat, in welchem neben Ammoniak und Coniin eine bis jetzt noch nicht beschriebene organische Basis enthalten ist. Sie wird auf folgendem Wege in reinem Zustande dargestellt.

Man neutralisirt das alkalische Destillat mit Schwefelsäure, dampft die Flüssigkeit im Wasserbade bis zur stärksten Syrupconsistenz ab, zieht den Rückstand mit höchst rectificirtem Alkohol aus und trennt durch Filtration die alkoholische Lösung von dem ausgeschiedenen schwefelsauren Ammoniak. Nachdem man hierauf den hinzugebrachten Alkohol im Wasserbade abdestillirt hat, versetzt man die rückständige Masse unter fortwährender Abkühlung allmähig mit einem

bedeutendem Ueberschusse stark concentrirter Kalilauge. Die vollständig erkaltete Mischung wird sodann mit reinem Aether in hinreichender Menge zusammengebracht und längere Zeit unter öfterem Schütteln in Berührung gelassen, die gelbroth bis braunroth gefärbte ätherische Lösung wird von der darunter befindlichen Aetzkalilösung abgezogen und der Aether in einer Glasretorte von entsprechender Größe in einem Wasserbade, dessen Temperatur man allmähig auf 100° C. erhöht, möglichst vollständig abdestillirt. — Die rückständige Flüssigkeit wird hierauf in eine tubulirte Glasretorte von kleinerer Dimension gebracht und die Destillation im Oelbade bei sehr langsam steigender Erwärmung in einem Strome von Wasserstoffgas fortgesetzt. Hierbei destillirt zuerst mit etwas Aether und mit Wasser verunreinigtes, später weit reineres und vollkommen farbloses öartiges Coniin über. Aber bei höher steigender Erwärmung, und zwar um so früher, je langsamer das vorausgegangene Stadium der Destillation geleitet wurde, erfüllt sich der Helm und Hals der Retorte mit schönen, farblosen, prachtvoll irisirenden Krystallblättern. Sie erschienen in einem Falle bei 150°, in einem anderen Falle bei 190°, ein drittesmal erst bei 210° C. Im ersten Falle war die vorausgegangene Destillation besonders langsam geleitet und mithin das tropfbar-flüssige Coniin bei möglichst niedriger Temperatur abgedunstet worden.

Es kann natürlich bei einer solchen Art der Darstellung dieses neuen Körpers nicht vermieden werden, daß derselbe mit gleichzeitig übergehendem Coniin in nicht unbedeutender Menge verunreinigt ist. Allein der größte Theil dieser Verunreinigung wird schon durch bloßes Abpressen der Krystalle mit Leichtigkeit beseitigt. Man löst zu diesem Behufe die sublimirte Krystallkruste von dem Halse der Retorte ab und bringt sie in ein Glasgefäß, das in eine Kältemischung

getaucht wird. Die Krystalle werden dadurch compacter, während zugleich ihre Masse zunimmt, weil das gleichzeitig übergegangene Coniin bei gewöhnlicher Temperatur eine nicht unbedeutende Menge derselben gelöst enthält. Man preßt sie hierauf unter starkem Druck aus und reinigt sie endlich vollends durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether. Die so gereinigte Substanz stellt nun vollkommen farblose, perlmutterglänzende, irisirende Krystallblättchen von schwachem Geruch nach Coniin dar. Fünf Wiener Centner = 280 Kilogramm frisch gesammelte Blüthe gaben auf die auseinandergesetzte Weise behandelt 17 Grm. reine Krystalle. Aber auch vollkommen reifer Samen lieferte dieselben neben dem gewöhnlichen Coniin in nicht unbedeutender Menge, und ich muß es selbst bis zu diesem Augenblicke unentschieden lassen, ob die relative Menge in dem reifen Samen viel geringer ist, als in den frischen Blüthen*). Die nähere Untersuchung dieser krystallisirten Substanz ergab bisher folgende Thatsachen.

Sie schmilzt bei geringer Erwärmung und läßt sich schon unter 100° allmählig sublimiren. Bei höheren Temperaturgraden verflüchtigt sie sich rasch und ohne Rückstand, wobei sie den eigenthümlichen Geruch des Coniins, oder doch einen demselben sehr verwandten auf weitere Distanzen verbreitet.

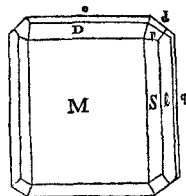
*) Auch aus dem reifen Samen des laufenden Jahres habe ich gleichfalls Conydrin erhalten. Die neue Basis kommt mithin meinen Erfahrungen zufolge sowohl in der Blüthe, wie in dem reifen Samen von *Conium maculatum* vor und dieses Vorkommen scheint überdies von dem Standort der Pflanze völlig unabhängig zu sein; denn die Blüthen wurden in dem Pesther Comitate gesammelt, während der reife Samen aus dem Stuhlweissenburger Comitate bezogen worden war.

Sie ist in Wasser ziemlich löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Lösungen reagiren stark alkalisch. Sie treibt schon bei gewöhnlicher Temperatur das Ammoniak aus seinen Verbindungen aus, scheint aber ihrerseits aus ihren Salzen durch Coniin abgeschieden zu werden. Die mit Salzsäure neutralisirte wässerige, alkoholische oder ätherische Lösung gab weder bei langsamem, noch bei raschem Verdunsten Krystalle; versetzt man aber die mit Salzsäure neutralisirte alkoholische Lösung mit alkoholischer Lösung von Platinchlorid, mit der Vorsicht, daß letzteres nicht im Ueberschusse vorhanden ist und läßt diese Mischung zuerst im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure und sobald sich am Rande Krystalle ausbilden beginnen, an der freien Luft verdampfen, so erhält man ausgezeichnet schöne und große hyacinthrothe Krystalle, deren Bestimmung, von meinem geehrten Freunde Herrn Prof. Carl Peters ausgeführt, die im Nachstehenden mitgetheilten Resultate lieferte:

„Die Krystalle lose oder locker verbunden erscheinen zumeist als rechtwinkelige Tafeln mit mehrfacher Kanten-
zuschärfung 1 bis 4 Millimeter lang. Sie sitzen in der Regel mit der Tafelfläche (M) auf, die in diesem Falle grubig vertieft ist und nicht selten durch Vorwalten einer der Zuschärfungsflächen (S) bedeutend verschmälert wird. Die Beschaffenheit der Flächen ist trotz der Nettigkeit der Kryställchen der Messung so wenig günstig, daß alle im Folgenden angegebenen Winkel nur als beiläufig richtig betrachtet werden dürfen.

„*Krystallsystem*: Zweigliedrig (rhombisch), die flächenreichste Zone wurde aufrecht gestellt; es ergaben sich die Gestalten:

Rhombische Säule	$S = a : b : \infty c = 97^\circ$ beobachtet.
„ „	$l = \frac{3}{2} a : b : \infty c = 126^\circ$ „
Längsfläche	$M = a : \infty b : \infty c$
Querfläche	$q = \infty a : b : \infty c$
Basisfläche	$o = \infty a : \infty b : c$
Längsdoma	$D = a : \infty b : c = 127^\circ$ beobachtet.
Querdoma	$d = \infty a : b : c$
Octaëder (Pyramide)	$p = a : b : c$
	$a : b : c = 2,396 : 2,800 : 1.$



„Alle Flächen haben einen ziemlich vollkommenen *Fettglanz* und zeigen keinerlei Streifung. Die im Allgemeinen hyacinthrothe *Farbe* wird durch die dichroscopische

Loupe in der Richtung von a in ein Gelbroth und ein mehr intensives Hyacinthroth, in der Richtung von b und c in Gelbroth und ein Morgenroth mit einem Stich ins Violette zerlegt.

„Die Spaltbarkeit scheint nach $M = a : \infty b : \infty c$ ziemlich vollkommen zu sein, der Bruch ist unvollkommen muschelrig.“

Diese schöne Platinverbindung wurde, nachdem sie zuerst mit einer Mischung von gleichen Volumen Alkohol und Aether und schliesslich mit Aether allein gewaschen und bei 100° getrocknet worden war, der Elementaranalyse unterzogen, wobei folgende Zahlen erhalten wurden :

1) 0,2883 Grm. Substanz hinterliessen im Platintiegel geglüht 0,0806 Grm. metallisches Platin.

2) 0,2858 Grm. von anderer Bereitung gaben 0,0800 metallisches Platin.

3) 0,8820 Grm. einer dritten Bereitung gaben 0,2473 metallisches Platin.

4) 0,5410 Grm. einer vierten Bereitung, bei welcher

sehr kleine und regelmässige Krystalle erhalten wurden, gaben 0,1523 metallisches Platin.

5) 0,2560 Grm. gaben unter der Glocke der Luftpumpe getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,2590 Kohlensäure und 0,1231 Wasser.

6) 0,2806 Grm. von anderer Bereitung unter der Glocke der Luftpumpe getrocknet gaben 0,2886 Kohlensäure und 0,1383 Wasser.

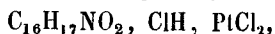
7) 0,4525 Grm. von der Bereitung 4) bei 100° getrocknet gaben 0,4613 Kohlensäure und 0,2103 Wasser.

8) 0,3877 Grm. gaben, der Dumas'schen Stickstoffbestimmung unterzogen, bei 25,5° C. und 753,5 MM. Barometerstand 16,00 CC. Stickstoff, was auf Normalthermometer- und Barometerstand reducirt 14,038 CC. oder 0,01763 Grm. Stickstoff entspricht.

Aus den angeführten Ziffern ergeben sich für die procentische Zusammensetzung der untersuchten Platinverbindung nachfolgende Zahlen :

	Gefunden								
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	Berechn.
C	—	—	—	—	27,59	27,34	27,80	—	27,47
H	—	—	—	—	5,30	5,48	5,16	—	5,15
N	—	—	—	—	—	—	—	4,55	4,01
Pt	27,95	27,99	28,04	28,15	—	—	—	—	28,33
Cl	—	—	—	—	—	—	—	—	30,47
O	—	—	—	—	—	—	—	—	4,57
									100,00.

Die beigefügte Berechnung entspricht der Formel :



woraus sich für die Zusammensetzung der wasserfreien Basis der Ausdruck : $C_{16}H_{17}NO_2$ ergibt.

Man sieht auf den ersten Blick, daß sich dieser Ausdruck nur um den Mehrgehalt von 2 O + 2 H von der Formel

$C_{16}H_{15}N$ unterscheidet, durch welche die Zusammensetzung des gewöhnlichen Coniins ausgedrückt wird, und es lag mithin die Vermuthung sehr nahe, daß es durch Einwirkung wasserentziehender Substanzen gelingen könnte, das gewöhnliche Coniin künstlich aus dieser krystallisirten Basis darzustellen.

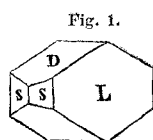
Um nun diese Vermuthung experimentell zu prüfen, wurden 4 Grm. reine krystallisirte Basis mit 12 Grm. wasserfreier Phosphorsäure durch Schütteln in einem Pulverglase innig gemengt und in eine starke Glasröhre eingetragen, die am einen Ende eng ausgezogen war und am anderen Ende unmittelbar nach dem Eintragen des Gemisches gleichfalls eng ausgezogen wurde; es wurde sodann trockenes Wasserstoffgas durch die schräg gestellte Röhre geleitet, und sobald man annehmen konnte, daß alle atmosphärische Luft vollständig verdrängt sei, zuerst das obere und hierauf das untere Ende der Röhre rasch mit dem Löthrohre zugeschmolzen. — Die hermetisch verschlossene Glasröhre wurde sofort in ein Oelbad gelegt, dessen Temperatur allmähig bis auf 200° gebracht wurde. — Die nach $1\frac{1}{2}$ stündiger Erwärmung herausgenommene Mischung besaß nun das Ansehen einer geschmolzenen völlig homogenen Masse. Beim Oeffnen der Glasröhre unter Quecksilber trat weder Luft aus, noch Quecksilber ein. Die Masse wurde dann in Wasser aufgelöst und mit der nöthigen Vorsicht Kalilauge im Ueberschusse hinzugefügt, worauf sie mit ihrem mehrfachen Volum Aether geschüttelt und längere Zeit stehen gelassen wurde. Als sodann die sorgfältig abgehobene ätherische Schichte unter Beobachtung aller Vorsichtsmaßregeln, welche bei der Darstellung der krystallisirten Basis einzuhalten sind, der Destillation unterzogen wurde, erhielt man keine Spur von Krystallen, wohl aber eine so große Menge ölartiges Coniin, daß nach Uebersättigung mit

Salzsäure und Verdampfung unter der Glocke der Luftpumpe 2,5 Grm. salzsaures Coniin zurückblieben.

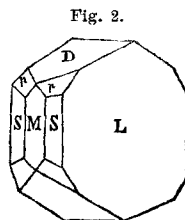
Man findet in den Handbüchern der Chemie angeführt, daß das salzsaure Coniin schwer krystallisirbar und die Krystalle zerfließlich seien. Diefs ist aber keineswegs der Fall. Jede noch so kleine Menge von reinem Coniin giebt vielmehr auf einem Uhrschälchen mit Salzsäure zusammengebracht in kürzester Zeit eine entsprechende Menge von Krystallen; auch sind diese Krystalle nicht im mindesten zerfließlich, und wenn man eine etwas gröfsere Menge darstellt, so gelingt es leicht, sie deutlich ausgebildet und von beträchtlicher Gröfse zu erhalten. Mein geehrter Freund, Herr Prof. Peters, konnte die Bestimmung der Krystallform ausführen und theilte mir nachstehende Resultate derselben mit.

„Die Krystalle sind wasserhell, 2 bis 3 MM., einige sogar bis 4 MM. lang, haben ziemlich lebhaft fettartig glänzende Flächen, die leider nur sehr unvollkommen spiegeln.

„Beistehende Fig. 1 zeigt die gewöhnliche Form, deren mehrflächige Zone aufrecht gestellt wurde. Die Säule S und das Doma D liefsen sich mittelst eines Frankenheim'schen Goniometers, — das einzige, das zur Verfügung war — approximativ bestimmen und ergaben als Mittel aus zwanzig Messungen nachstehende Winkel.



„Mehrere Krystalle zeigten feine Abstumpfungsf lächen zwischen S und D, bezeichnet mit p, eine derselben auch die Längsfläche M (Fig. 2), doch war es nicht möglich, von p eine Spiegelung zu erhalten, die bei der schwierigen Justirung auch nur annähernd richtige Winkel angegeben hätte.



„*Krystallsystem* : Zweigliedrig (rhombisch) :

$$S = a : b : \infty c = 96^{\circ} 15' 42''$$

$$M = a : \infty b : \infty c$$

$$L = \infty a : b : \infty c$$

$$D = a : \infty b : c = 127^{\circ} 58' 36''$$

$$p = a : mb : nc.$$

„Mit Hülfe eines Mitscherlich'schen Goniometers würde sich vielleicht auch p bestimmen lassen, das wir einstweilen als ein abgeleitetes Octaëder betrachten.

„Die Fläche L ist in der Regel gestreift und entspricht ihr, so wie auch der Säule, eine ziemlich vollkommene *Spaltbarkeit*.

„Die *Härte* ist unter Gypshärte.“

Das rohe salzsaure Coniin, das ich durch Neutralisation des ölartigen Destillates mittelst Salzsäure erhalten hatte, konnte demgemäfs durch Abgiefsen der Mutterlauge und einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol mit Leichtigkeit gereinigt und die so gereinigte Substanz sofort der Analyse unterzogen werden. Diese ergab folgende Resultate :

1) 0,4406 Grm. der unter der Glocke der Luftpumpe getrockneten Krystalle gaben in verdünnter wässriger Lösung, mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd gefällt, welche früher mit freier Salpetersäure in bedeutender Menge versetzt worden war, 0,3832 Chlorsilber = 0,0948 Chlor.

2) 0,2831 Grm. derselben Bereitung gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,6110 Kohlensäure und 0,2560 Wasser.

Diese Zahlen entsprechen den nachstehenden procentischen Ziffern :

	Gefunden	Berechnet
C	58,86	59,44
H	10,05	9,91
N	—	8,67
Cl	21,52	21,98
		<hr/> 100,00.

Die beigefügte Berechnung ergibt aber die Formel des chlorwasserstoffsauen Coniins = $C_{16}H_{15}N, ClH$, wobei die gefundenen Werthe, wie man sieht, mit den berechneten zur Genüge übereinstimmen. Es wurde somit durch das Ergebniss dieses Versuches der Beweis geliefert, dass zwischen der neu aufgefundenen Basis und dem gewöhnlichen Coniin in der That ein Zusammenhang von jener Art besteht, wie er aus der unmittelbaren Vergleichung der Formeln sofort vermuthet werden konnte, und ich schlage deshalb für die neue Basis den Namen *Conydrin* vor. Um jedoch die völlige Identität der aus dem Conydrin erhaltenen ölartigen Basis mit dem gewöhnlichen Coniin sicher zu stellen, schien es mir höchst wünschenswerth, auch die physiologische Wirkung des Destillates zu prüfen. Dieser Prüfung zufolge tödtete eine Dosis von 9 Milligrm., die einem Grünling (*Fringilla chloris*) durch den Schlund beigebracht wurde, denselben binnen $2\frac{1}{2}$ Minuten. Ein anderer Grünling von derselben Brut, welchem die gleiche Dosis Conydrin einverleibt wurde, zeigte nur vorübergehende Intoxicationserscheinungen und hatte sich nach einer Stunde so vollständig erholt, dass er wieder ans Fressen ging. — Das künstlich dargestellte Coniin, welches durch die Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure auf das Conydrin erhalten wird, theilt folglich mit dem gewöhnlichen Coniin äussere Eigenschaften, Zusammensetzung und physiologische Wirkung, und an der völligen Identität beider kann somit nicht im mindesten gezweifelt werden.

Bei dem nahen chemischen Zusammenhange, in welchem dem Angeführten zufolge das Conydrin und das gewöhnliche Coniin stehen, schien es nicht uninteressant, die physiologische Wirkung beider auch an irgend einer gröfseren Thiergattung genauer zu prüfen und zu vergleichen.

Versuchen zufolge, die ich zu diesem Behufe anstellte, bewirkten 3 Decigrm. Conydrin, die einem ausgewachsenen

Kaninchen durch den Schlund beigebracht wurden, deutliche Intoxicationserscheinungen, die einige Zeit anhielten; am deutlichsten war die sehr beschleunigte Athembewegung, so wie ein eigenthümliches Nachschleppen der hinteren Extremitäten zu bemerken; diese Symptome hatten sich jedoch schon nach einer Stunde beinahe völlig verloren und das Kaninchen nagte nun wieder von Zeit zu Zeit an Kohlblättern, die ihm dargereicht wurden, obschon die Eflust noch mehrere Stunden hindurch merklich gestört zu sein schien.

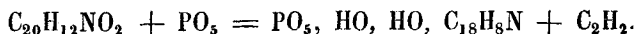
3 Decigram. gewöhnliches Coniin bewirkten dagegen bei einem anderen ausgewachsenen Kaninchen den Tod binnen 2 Minuten.

Bei dem überaus großen Unterschiede, welcher den angeführten Versuchen zufolge zwischen dem Conydrin und Coniin hinsichtlich der Energie ihrer Einwirkung auf den Organismus besteht, war übrigens gleichwohl die Aehnlichkeit der Symptome, welche durch beide bewirkt werden, nicht zu verkennen, und man kann sich der Vermuthung nicht erwehren, daß die physiologische Wirksamkeit des Conydrins auf einer allmäligen Umsetzung desselben in Coniin und Wasser beruhen könnte, die innerhalb des Organismus stattfände.

Ich habe alle Vorbereitungen getroffen, das Conydrin ungesäumt einem ausführlichen Studium zu unterziehen, und werde hierbei auch diese Verhältnisse genauer zu ermitteln trachten.

Ich kann diese Mittheilung nicht schliesen, ohne eine Vermuthung auszusprechen, die sich mir bei Betrachtung des Zusammenhanges zwischen dem Coniin und Conydrin auf das Lebhafteste aufdrängte. — Behandelt man nämlich das gewöhnliche Chinin $C_{20}H_{12}NO_2$ mit wasserfreier Phosphorsäure, so erhält man, wie ich Seite 263 des Jahrgangs 1849 der Sitzungsber. d. Wiener Acad. mittheilte, phosphorsaures Chinolin, und ein Gas, welches nach Art der gasförmigen Kohlen-

wasserstoffe, die durch Austritt von Wasser aus den Alkoholen darstellbar sind, von concentrirter Schwefelsäure in großer Menge absorbirt wird. Das Schema dieser Zersetzung ist mithin diesen Thatsachen gemäß in folgender Weise darzustellen :



Nun hat Prof. Wittstein in München in neuester Zeit aus einer Chinarinde, die er *China pseudoregia* nennt, ein Chinin dargestellt, dessen Zusammensetzung durch den Ausdruck $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{NO}_2$ repräsentirt wird, und welches mithin als Homologon des gewöhnlichen Chinins minus C_2H_2 anzusehen ist. — Das Resultat der Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure auf dieses Chinin läßt sich aber unter den obigen Prämissen mit Sicherheit vorhersagen. Die Reaction wird offenbar nach dem Schema: $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{NO}_2 + \text{PO}_5 = \text{C}_{18}\text{H}_8\text{N} + \text{HO}, \text{HO}, \text{PO}_5$ erfolgen und mithin die völligste Analogie mit der gleichartigen Reaction des Conydrins darbieten. Ich werde es mir unverzüglich angelegen sein lassen, auch diese Vermuthung auf experimentellem Wege zu prüfen.

Darstellung von Jodkalium.

Eine der gewöhnlichsten Vorschriften zur Darstellung von Jodkalium besteht darin, daß man 3 Gewichtstheile Jod mit metallischem Eisen und Wasser zusammenbringt, die sich bildende Lösung von Eisenjodür abfiltrirt, mit 1 Gewichtstheil Jod versetzt, und wenn sich dieses vollkommen gelöst hat, mit Aetzkali oder kohlensaurem Kali fällt. Es entsteht hierbei Eisenoxyduloxyd von samtschwarzer Farbe, welches sich leicht absetzt und gut auswaschen läßt.