

für eine Höhle gehalten wird, so lange nicht die Lläppchen, welche denselben begrenzen, von einander entfernt sind; ihre Begrenzung ist auch gegen diesen Zwischenraum hin deutlich markirt.

Figur 7. Zwei $\frac{1}{2}'''$ grosse, deutlich von einander gesonderte Lläppchen, die im Umbüllungsbindegewebe am inneren Rande einer Thymushälfte gelegen waren. Zwischen ihnen verläuft eine stärkere Vene *v*. Ihre Hülle wird von structurlosem blos mit eingelagerten, länglichen Kernen versehenem Bindegewebe gebildet, in welchem ringsum beide Lläppchen mehrere von einander isolirte Körnerhaufen von verschiedener Form und ohne einer sonstigen Hülle liegen.

„ 8. Zwei solche um die vorigen Lläppchen im Bindegewebe gelagerten Körnerhaufen bei starker Vergrösserung.

Über ein neues Alkaloid in *Conium maculatum*.

Von dem e. M. Prof. Dr. Th. Wertheim in Pesth.

Zieht man die frischen Blüten von *Conium maculatum* mit heissem schwefelsäurehaltigen Wasser aus und unterwirft den mässig concentrirten Auszug nach der Übersättigung mit Ätzkalk oder Ätzkali 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 gewonnen:

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 allnählich mit einem bedeutenden Überschusse der concentrirtesten Kalilauge; die vollständig erkaltete Mischung wird sodann mit reinem Äther 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 Ätzkalilösung abgezogen und der Äther in einer Glasretorte von entsprechender Grösse im Wasserbade möglichst vollständig abdestillirt; die rückständige Flüssigkeit wird hierauf in eine tubulirte Retorte von kleineren Dimensionen gebracht und die Destillation im Ölbade bei sehr

langsam steigender Erwärmung in einem Strome von Wasserstoffgas fortgesetzt; hierbei destillirt zuerst mit etwas Äther und Wasser verunreinigtes, später weit reineres und vollkommen farbloses ölartiges 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, prächtig irisirenden Krystallblättern; sie erschienen in einem Falle bei 150°, in einem andern Falle bei 190°, ein drittes Mal erst bei 240° 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 unbedeutliche Menge derselben gelöst enthält; man presst sie hierauf unter starkem Druck zwischen schwedischem Filtrirpapier aus und reinigt sie endlich vollends durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Äther. — Die so gereinigte Substanz stellt nun nach dem vollständigen Trocknen unter der Glocke der Luftpumpe gänzlich farblose, perlmutterglänzende irisirende Krystallblättchen von coniinartigem Geruch dar. 5 Wiener Centner = 280 Kilogrammes frisch gesammelter Blüthe gaben auf die auseinandergesetzte Weise behandelt 17 Grammes 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 Menge in dem reifen Samen wesentlich geringer ist als in den frischen Blüthen; diese waren in der näheren Umgebung von Pesth und Ofen, der reife Samen hingegen in der Umgebung von Stuhlweissenburg gesammelt worden.

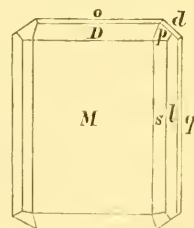
Die nähere Untersuchung dieser krystallisirten Substanz ergab bisher folgende Thatsachen:

Sie schmilzt bei geringer Erwärmung und lässt sich schon unter 100° allmählich sublimiren. Bei höheren Temperaturgraden verflüchtigt sie sich rasch und ohne Rückstand, wobei sie den eigenthümlichen Geruch des Coniin, oder doch einen demselben sehr verwandten Geruch auf weitere Distanzen verbreitet; sie ist ziemlich löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther; 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 abgetrennt 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 Überschusse vorhanden ist, und lässt diese Mischung zuerst im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure und sobald sich am Rande Krystalle zu bilden beginnen, an der freien Luft verdampfen, so erhält man ausgezeichnet schöne und grosse hyacinthrothe Krystalle, deren Bestimmung von meinem geehrten Freunde Herrn Professor Karl Peters ausgeführt, die im Nachstehenden mitgetheilten Resultate lieferte:

„Die Krystalle lose oder locker verbunden erscheinen zumeist „als rechtwinklige Tafeln mit mehrfacher Kantenzuschärfung, 1—4 „Millim. 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 Kry- „stälchen der Messung so wenig günstig, dass alle im Folgenden ange- „gebenen Winkel nur als beiläufig richtig betrachtet werden dürfen; „Krystallsystem: zweigliedrig (rhombisch).“

„Die flächenreichste Zone wurde aufrecht gestellt, es ergaben „sich die Gestalten:

- „Rhomb. Säule $S = a : b : \infty c = 97^\circ$ beob.;
- „ „ „ $l = \frac{3}{2}a : b : \infty c = 126^\circ$ „
- „Längsfläche $M = a : \infty b : \infty c$
- „Querfläche $q = \infty a : b : \infty c$
- „Basisfläche $o = \infty a : \infty b : c$
- „Längsdoma $D = a : \infty b : c = 127^\circ$ beob.
- „Querdoma $d = \infty a : b : c$



„Oktaëder (Pyramide) $p = a : b : c$

„ $a : b : c = 2 \cdot 396 : 2 \cdot 800 : 1.$

„Alle Flächen haben einen ziemlich vollkommenen Fettglanz und „zeigen keinerlei Streifung; die im Allgemeinen hyacinthrothe Farbe „wird durch die dichroskopische Loupe in der Richtung von a in ein „Gelbroth und ein mehr intensives Hyaciuthroth, in der Richtung von „ b und c in Gelbroth und 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 muschelg.“

Diese schöne Platinverbindung wurde, nachdem sie zuerst mit einer Mischung von gleichem Volumen Alkohol und Äther und schliesslich mit Äther allein gewaschen und getrocknet worden war, der Elementar-Analyse unterzogen, wobei folgende Zahlen erhalten wurden:

1. 0·2883 Grammen Substanz hinterliessen, im Platintiegel geglüht, 0·0806 metallisches Platin;
2. 0·2858 Grammen von anderer Bereitung gaben 0·0800 metallisches Platin;
3. 0·8820 Grammen einer dritten Bereitung gaben 0·2473 metallisches Platin;
4. 0·5410 Grammen einer vierten Bereitung, bei welcher sehr kleine und regelmässige Krystalle erhalten wurden, gaben 0·1523 metallisches Platin;
5. 0·2560 Grammen gaben, unter der Glocke der Luftpumpe getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0·2590 Kohlensäure und 0·1231 Wasser;
6. 0·2806 Grammen von anderer Bereitung, unter der Glocke der Luftpumpe getrocknet, gaben 0·2886 Kohlensäure und 0·1383 Wasser;
7. 0·4525 Grammen von der vierten Bereitung, bei 100° getrocknet, gaben 0·4613 Kohlensäure und 0·2103 Wasser;
8. 0·3877 Grammen gaben, der Dumas'schen Stickstoffbestimmung unterzogen, bei 25·5° C. und 753·5 Barometerstand 16·00 C. C. Stickstoff, was auf Normal-Thermometer- und Barometerstand reducirt. 14·038 C. C., d. i. 0·01763 Grammen Stickstoff entspricht.

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

	Gefunden:								Berechnet:
	1	2	3	4	5	6	7	8	
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 beigelegte Berechnung entspricht der Formel $C_{16}H_{17}NO_2$. $CHH.PtCl_2$; woraus sich für die Zusammensetzung der freien Basis der Ausdruck $C_{16}H_{17}NO_2$ ergibt.

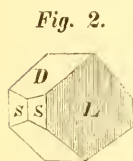
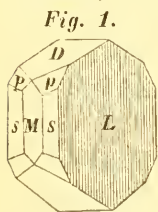
Man sieht auf den ersten Blick, dass sich dieser Ausdruck nur um den Mehrgehalt von $2O + 2H$ von der Formel $C_{16}H_{15}N$ unterscheidet, durch welche nach den Analysen von Ortigosa und Blyth die Zusammensetzung des gewöhnlichen Coniins ausgedrückt wird und es lag mithin die Vermuthung sehr nahe, dass es durch Einwirkung wasserentziehender Substanzen gelingen könnte, das gewöhnliche Coniin aus dieser krystallisirten Basis künstlich darzustellen. Um nun diese Vermuthung experimentell zu prüfen, wurden 4 Grammes der reinen krystallisirten Basis mit 12 Grammes wasserfreier Phosphorsäure durch Schütteln in einem Pulverglase innig gemengt und in eine starke Glasröhre eingetragen, die an einem Ende eng ausgezogen war und am andern Ende unmittelbar nach dem Eintragen des Gemisches gleichfalls eng ausgezogen wurde; es wurde hierauf trockenes Wasserstoffgas durch die schräg gestellte Röhre geleitet und sobald man annehmen konnte, dass alle atmosphärische Luft völlig verdrängt sei, zuerst das obere und hierauf das untere Ende der Röhre rasch mit dem Löthrohre zugeschmolzen; die hermetisch verschlossene Glasröhre wurde sodann in ein Ölbad gelegt, dessen Temperatur allmählich bis auf 200° gebracht wurde.

Die nach $1\frac{1}{2}$ stündiger Erwärmung herausgenommene Mischung besass nun das Aussehen einer geschmolzenen völlig homogenen Masse; beim Öffnen 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 Überschusse hinzugefügt, worauf sie mit ihrem mehrfachen Volum Äther geschüttelt und längere Zeit stehen gelassen wurde; als hierauf 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 gewöhnliches ölartiges Coniin, dass nach der Übersättigung mit Salzsäure und Verdampfung unter der Glocke der Luftpumpe 2·5 Grammes salzsaures Coniin zurückblieb.

Man findet in den Handbüchern der Chemie angeführt, dass das salzsaure Coniin schwer krystallisirbar und die Krystalle zerfliesslich seien; dies ist aber keineswegs der Fall; jede noch so kleine Menge von reinem Coniin gibt 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 grössere Menge darstellt, so gelingt es leicht sie sehr regelmässig und deutlich ausgebildet und von beträchtlicher Grösse zu erhalten. — Mein geehrter Freund, Herr Professor Peters, konnte die Bestimmung der Krystallform ausführen und theilte mir die nachstehenden Resultate derselben mit:

„Die Krystalle sind wasserhell, 2—3 Millim., einige sogar bis 4 Millim. lang, und 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* liessen sich mittelst eines Frankenheim'schen Goniometers — des einzigen 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*, einer 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 angeben hätte.“

„Krystallsystem: zweigliedrig (rhombisch).“

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

$$„M = a : \infty b : \infty c$$

$$„L = \infty a : b : \infty c$$

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

$$„p = a : m b : n c$$

„Mit Hilfe eines Mitscherlich'schen Goniometers würde sich „vielleicht auch ρ bestimmen lassen, das wir einstweilen als ein abgeleitetes Oktaeder betrachten. Die Fläche L ist in der Regel gestreift „und es 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 demgemäss durch Abpressen 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 Grammen der unter der Glocke der Luftpumpe getrockneten Substanz gaben in verdünnter wässriger Lösung mittelst einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd gefällt, welche vorher mit freier Salpetersäure in bedeutender Menge versetzt worden war, 0.3832 Chlorsilber = 0.0948 Chlor;
 2. 0.2831 Grammen derselben Bereitung gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0.6110 Kohlensäure und 9.2560 Wasser;
- Diese Zahlen entsprechen nachstehenden procentischen Ziffern:

	Gefunden			Berechnet		
C	.	.	58.86	.	.	59.44
H	.	.	10.05	.	.	9.91
N	.	.	—	.	.	8.67
CC	.	.	21.52	.	.	21.98
						<hr/> 100.00.

Die beigelegte Berechnung ergibt aber die Formel des chlorwasserstoffsäuren Coniins = $C_{16}H_{15}N \cdot ClH$, 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 desshalb für die neue Basis den Namen Conydrin vor.

Um jedoch die völlige Identität der aus dem Conydrin erhaltenen ölartigen Basis mit dem gewöhnlichen Coniin gänzlich sicherzustellen,

schien es mir höchst wünschenswerth auch die physiologische Wirkung des Destillates zu prüfen.

Dieser Prüfung zufolge tödtete eine Dosis von 9 Milligrammes, 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 Intoxications-Erscheinungen und hatte sich nach Verlauf einer Stunde so vollständig erholt, dass er wieder aus 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 grösseren Thiergattung genauer zu prüfen und zu vergleichen.

Versuchen zufolge, die ich zu diesem Behufe anstellte, bewirkten drei Decigrammes Conydrin, die einem ausgewachsenen Kaninchen durch den Schlund beigebracht wurden, deutliche Intoxications-Erscheinungen, 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 1 Stunde beinahe völlig verloren und das Thier nagte nun wieder von Zeit zu Zeit an Kohlblättern, die ihm dargereicht wurden, obschon die Esslust noch mehrere Stunden hindurch merklich gestört zu sein schien.

Drei Decigrammes gewöhnliches Coniin bewirkten dagegen bei einem andern ausgewachsenen Kaninchen den Tod binnen zwei 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 Ähnlichkeit der Symptome nicht zu verkennen, welche durch beide bewirkt werden, und man kann sich der Vermuthung nicht erwehren, dass die physiologische Wirksamkeit des Conydrins

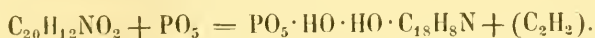
auf einer allmählichen Umsetzung desselben in Coniin und Wasser beruhen könnte, die innerhalb des Organismus stattfindet?

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

Ich kann jedoch diese Mittheilung nicht schliessen, ohne eine Betrachtung auszusprechen, die sich mir bei der Erörterung 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 im Novemberhefte des Jahrganges 1849 dieser Sitzungsberichte mitgetheilt habe, phosphorsaures Chinoinin und ein Gas, welches von Wasser in geringer Quantität absorbirt wird und mit blassgelber Farbe brennt und welches ferner, wie ich später beobachtete, nach Art der gasförmigen Kohlenwasserstoffe, die durch Austritt von Wasser aus den Alkoholen dargestellt werden, von concentrirter Schwefelsäure in grösster Menge aufgenommen wird.

Das Schema dieser Zersetzung lässt sich mithin wahrscheinlich in folgender Weise veranschaulichen:



Nun hat Professor Wittstein in München in neuester Zeit aus einer Chinarinde, die er *China pseudoregia* nennt, ein Chinin dargestellt, dessen Zusammensetzung durch den Ausdruck $C_{18}H_{10}NO_2$ repräsentirt wird, und welches somit als Homologon des gewöhnlichen Chinins mit einem Mindergehalt von C_2H_2 anzusehen ist.

Das Resultat der Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure auf dieses Chinin lässt sich aber unter den obigen Prämissen fast mit Sicherheit vorhersagen; die Reaction wird offenbar nach dem Schema $C_{18}H_{10}NO_2 + PO_5 = PO_5 \cdot HO \cdot HO \cdot C_{18}H_8N$ erfolgen und also die vollständigste Analogie mit der gleichartigen Reaction des Conydrins darbieten.

Ich werde es mir unverzüglich angelegen sein lassen, auch diese Vermuthung experimentell zu prüfen.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1856

Band/Volume: [22](#)

Autor(en)/Author(s): Wertheim Theodor

Artikel/Article: [Über ein neues Alkaloid in Conium maeulatum. 113-121](#)