

Reines Conydrin bildet perglänzende, irisierende, blättrige, an der Luft beständige Krystalle von schwachem Coniingeruche und geringerer Giftigkeit als Coniin. Die Krystalle schmelzen bei circa 120° , sublimieren zwischen 100 — 200° und sieden bei 226° . Ihre Lösungen in Wasser, Weingeist, Äther etc. reagieren stark alkalisch. Von den Conydrinsalzen krystallisieren das Sulfat und Nitrat, dagegen das Hydrochlorat und Acetat nicht. — Mit Phosphorpentoxyd im geschlossenen Gefäss bis auf 200° erhitzt, oder auch schon bei der Destillation, damit zerfällt es in Wasser und Coniin.

Coniin, $C_{10}H_{15}N$ oder $C_8H_{15}N$, nach neueren Angaben $C_8H_{17}N$, (*Coninum*), ein giftiges, flüchtiges Alkaloid, findet sich neben Conydrin, wie es scheint, nur im gefleckten Schierling (*Conium maculatum*) und zwar in grösster Menge (circa 1,2 Prozent) in den nicht ganz reifen Früchten dieses Doldengewächses. Die frischen Blätter enthalten circa $\frac{1}{15}$ soviel Coniin, die getrockneten ungefähr 0,05 Prozent. — Das Coniin, ein sehr giftiges Alkaloid, es bildet eine farblose oder, infolge der Luftwirkung, gelbliche bis bräunliche, alkalische Flüssigkeit von 0,88—0,89 spezifischem Gewicht. Der Geruch ist durchdringend widerlich schierlingsartig, an Mäuseharn erinnernd, der Geschmack ist scharf und dem Geruche entsprechend. Der Siedepunkt liegt zwischen 160 und 180° ; mit den Wasserdämpfen destilliert es unter geringer Zersetzung, das Coniin ist aber auch bei gewöhnlicher Temperatur und selbst in seiner wässrigen Lösung langsam flüchtig, — denn von einem mit 12,5 proz. Salzsäure benetzten und genäherten Glasstabe senken sich (wie bei Ammoniak) schwere weisse Nebel nieder. — Beim Erhitzen an freier Luft verbrennt es mit leuchtender russender Flamme. Es ist löslich in nahezu 100 Teilen Wasser von mittlerer Temperatur, die Lösung trübt sich aber beim Erwärmen, da Coniin in warmem Wasser weniger löslich ist (Unterschied von Nicotin); umgekehrt löst Coniin bei mittlerer Temperatur 0,25 Teile Wasser, bei -4° sogar ein gleiches Volum, welche Lösungen sich beim Erwärmen ebenfalls trüben. Mit Weingeist ist es in allen Verhältnissen mischbar und dessen Anwesenheit macht es löslicher in Wasser. Es ist ferner löslich in 6 Teilen Äther, leichtlöslich in Chloroform, Amylalkohol, Benzol, Petroläther, ätherischen und fetten Ölen, Glycerin (20 Teile), weniger in Schwefelkohlenstoff. — Der wässrigen mit Ätzkali versetzten Coniinlösung entziehen damit geschüttelter Äther, Petroläther, Benzol leicht das Coniin. — Coniin ist eine starke Base und fällt die meisten Oxyde der Schwermetalle. Es fällt auch das Bleioxyd, aber bei gelinder Wärme wird aus dem Sulfat, Oxalat oder Tannat des Coniins durch Bleioxyd allmählich Coniin abgeschieden. — An der Luft verharzt Coniin und wird braun. Unter Einfluss von Luft auf die wässrige oder weingeistige Coniin-Lösung und besonders beim Abdampfen findet Freiwerden von Ammoniak und die Bildung einer harzartigen, bitteren, in Wein-

geist und in Salzsäure leicht, in Wasser und Äther schwieriger löslichen Substanz statt. Aus der salzsauren Lösung wird diese Substanz durch Alkalikarbonat wieder gefällt.

Die Coniinsalze sind neutral, leicht löslich in Wasser, Weingeist, auch löslich in Ätherweingeist, unlöslich in Äther. Einige krystallisieren nicht (z. B. das Sulfat, Nitrat, Acetat, Tartrat). Trockene Coniinsalze sind geruchlos, in der wässrigen Lösung aber exhalierten sie infolge der Veränderung durch die Luft Schierlingsgeruch und gehen allmählich, besonders bei Säureüberschuss oder beim Erwärmen, durch Rot in Violett, Blau, Grün und Braun über.

Reaktionen auf Coniin und Coniinsalze: Kaliumjodidlösung erzeugt einen blassbraunroten Niederschlag. — Natriumphosphomolybdänat*) bewirkt in der verdünnten, schwefelsauren oder oxalsauren Lösung einen gelblichen, voluminösen, amorphen Niederschlag, welcher mit 18—20 proz. Ammoniak übergossen, dieses hellblau färbt (gegen weisses Papier zu betrachten), später auch blau wird, aber vom Ammoniak wenig gelöst wird (Unterschied vom Nikotin und Anilin). (Grenze der Reaktion circa bei $\frac{1}{1500}$). — Kaliumcadmiumjodid erzeugt in der verdünnten sauren Lösung eine starke, gelblichweisse Fällung, schwer löslich in überschüssigem 10 proz. Ammoniak (Grenze der Reaktion bei ca. $\frac{1}{350}$). — Goldchlorid nur in der wenig verdünnten salzsauren Lösung einen gelben, in Wasser löslichen, — Palladiumchlorür einen braunroten Niederschlag — (Platinchlorid in der weingeistigen konzentrierten Lösung eine tiefrote, krystallinische Abscheidung). — Mercurichlorid erzeugt in der Coniinlösung einen voluminösen, flockigen, weissen (gelblichweissen), in Weingeist schwer löslichen Niederschlag, welcher beim Erwärmen der Flüssigkeit zusammensintert, gelblich wird und erkaltet eine harte, brüchige, krystallinische, weissliche Masse darstellt. — Neutrale Ferrichloridlösung, ein bis zwei Tropfen, zu einer wässrigen Coniinlösung (circa 6 *ccm*) gesetzt, trübt sich infolge der Ausscheidung von etwas Ferrihydrat. Kocht man nun, so färbt sich die Flüssigkeit rotbraun und wird klar (Ammoniak verhält sich ähnlich, jedoch zum Unterschied von Phenol und vom Anilin.) — Kaliumquecksilberjodid**) erzeugt in mässig sauren, auch selbst in verdünnten Coniinlösungen einen weissen, amorphen Niederschlag, welcher, wenn das Reagens in starkem Überschuss zugesetzt war, sich in der Ruhe im Verlaufe mehrerer Stunden in Form einer dickflüssigen, gelblichen oder gelben amorphen Masse am Grund der Flüssigkeit, ansammelt, nach 1—2 tägigem Stehen hart wird und zuweilen von spießigen Krystallen umgeben ist. Diese Masse mit Kalilauge erwärmt, entwickelt den Geruch nach Coniin und bei der Destillation damit erhält man ein

*) Über diese Reagentien vergl. Alkaloide im allgemeinen.

**) Lösung von 13,5 g Mercurichlorid und 50 g Kaliumjodid in 500 *ccm* destilliertem Wasser. (Vergl. unter Alkaloide im Allgemeinen).

Destillat, mit welchem sich die angegebenen Reaktionen auf Coniin ausführen lassen. (Grenze der Reaktion bei $\frac{1}{1000}$). — Gerbsäurelösung*) bewirkt in der (nicht sauren) wässrigen Coniinlösung einen weisslichen Niederschlag, welcher durch einen Überschuss von Gerbsäure, auch auf Zusatz von verdünnter Essigsäure oder einer anderen Säure, sowie auch durch Ammoniak zum Verschwinden gebracht wird. Wenn daher ein coniinhaltenes Destillat, wie es nicht selten ist, gleichzeitig Ammoniak enthält, so kann die Reaktion mit Gerbsäure vielleicht nicht zum Vorschein kommen; man versetzt daher das Destillat zuerst mit Gerbsäurelösung, und erfolgt darauf keine Fällung, so giebt man nach und nach tropfenweise verdünnte Essigsäure hinzu, denn sobald das freie Ammoniak neutralisiert ist, stellt sich die Abscheidung des Coniintannats ein. (Gallussäure giebt keine Fällung.) — Pikrinsäure bewirkt in verdünnten oxalsäuren oder schwefelsäuren Lösungen keine Fällung, ebenso auch in der wässrigen, alkalischen Coniinlösung (Unterschied von Nikotin). — Kaliumchromat und Kaliumbichromat sind auf Coniin und dessen Salze ohne Reaktion. — Bei Oxydation durch Kaliumchromat und Schwefelsäure oder durch Salpetersäure entwickelt sich der Geruch nach Buttersäure. — Wird die stark schwefelsäure Lösung mit Manganhyperoxyd geschüttelt, so findet keine Färbung der Flüssigkeit statt (Unterschied vom Anilin) und das Filtrat giebt mit Kaliumquecksilberchlorid die Reaktion auf Coniin. — Auf Silberlösung wirkt Coniin beim Erhitzen reduzierend. — Folgende, teils weniger angewendete und ungewöhnliche, teils auch unwahrscheinliche Reaktionen werden noch von verschiedenen Chemikern angegeben: Chlorwasser trübt wässrige Coniinlösung weiss (Geiger). Trockenes Salzsäuregas färbt Coniin zuerst purpurrot, dann tief indigoblau (Liebig). — Gallussäure soll eine Fällung geben. — Konzentrierte Salzsäure mit Coniin erwärmt, erzeugt eine blaugrüne krystallinische Masse (Palm). — Coniin soll Eiweiss koagulieren, — die wässrige Lösung Pupillenerweiterung bewirken.

Quantitative Bestimmung des Coniins. Das durch Kalihydrat abgeschiedene Coniin wird durch dreimaliges Ausschütteln mit Äther aufgenommen und die Ätherlösung in einem tarierten Glasschälchen mit senkrechter Wandung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Gegen das Ende der Abdunstung stellt man das Schälchen unter eine Glasglocke oder in ein Glasgefäss, welches man später mit einer Glasscheibe schliesst, daneben oder darüber eine geräumige Schale mit 3 5 g Kochsalz, und giesst auf das letztere circa eine 10fache Menge konzentrierte Schwefelsäure. Da das Kochsalz beim Übergiessen mit der Säure spritzt und aufbraust, so ist die Schale von genügender Grösse zu wählen und sie muss so placiert sein, dass Spritztröpfchen nicht in

*) Lösung von 1 Teil Gerbsäure (aus Galläpfeln) in 8 Teilen Wasser und 1 Teil Weingeist.

das Schälchen des coniinhaltenen Ätherauszuges gelangen können. In dem so abgeschlossenen Raume ist bei Gegenwart von hinreichender konzentrierter Schwefelsäure innerhalb einiger Stunden das Coniin in Hydrochlorat übergegangen. — Sein Gewicht $\times 0,774 =$ reines Coniin.

Vergiftung durch Coniin und gefleckten Schierling (*Conium*). Die *Dosis letalis* des Coniins kann zu 0,15—0,5 g oder 6—15 Tropfen angenommen werden. Von den Samen wäre sie 4—8 g, von dem frischen Kraute 12—25, vom getrockneten Kraute 6—15, von der frischen Wurzel, deren Giftigkeit sehr bezweifelt wird, circa 30 g. Das käufliche Coniin, auch das trockene Kraut, ist nicht immer von gleicher Giftigkeit. Vergiftungsursache kann sein Selbstmord (bei den alten Griechen eine gebräuchliche Vergiftung durch Schierling). Ökonomische Vergiftung kann eintreten durch Verwechseln der Petersilie und des Körbels mit Schierling, der Pastinak- und Petersilienwurzel mit der Wurzel des Schierlings, sowie durch Verwechslung der Anisfrüchte mit den Schierlingsfrüchten. Lerchen und Wachteln, welche Schierlingsfrüchte gefressen haben, sollen als Speise giftige Wirkungen erzeugen. Die Vergiftungssymptome bestehen in Schwindel, Lähmung der Zunge, Mattigkeit und Lahmheit der unteren Extremitäten, allgemeiner Stupor, kalte, gefühllose Haut, taumelnder Gang, Lähmung von unten nach oben, Respirationsstörung, verminderte Pulsfrequenz, Konvulsionen, Tod durch Lähmung der Atmungsmuskeln. Letzterer kann in 1—5 Stunden erfolgen. Gegengift sind Opium, Kaffee, Brechmittel, Gerbsäure. Der Leichenbefund bietet wenig besonderes. — Nachweis des Giftes. Man hat zunächst seine Aufmerksamkeit auf die Erforschung der Art des Giftes zu richten. Das Kraut des gefleckten Schierlings zeichnet sich durch Kahlheit und Glätte aus, dass es frei von jeder Behaarung ist, und ferner durch die weissliche Stachelspitze an den Spitzen der Blattlappen, die Frucht durch die welligen Rippen. Die Wurzel der Petersilienwurzel ziemlich ähnlich, ist nicht ästig, oben daumesdick, 16—25 cm lang und läuft unten gewöhnlich in zwei Spitzen aus. Die junge Wurzel hat Milchsaft. Der Geschmack ist zwar anfangs süsslich, hinterher jedoch scharf. Das Verfahren des Nachweises richtet sich also zunächst auf die etwaige Gegenwart von Teilen der Schierlingspflanze im Bereich des Kranken oder Verstorbenen oder in den Contentis des Letzteren. — Erbrochenes, Magen, Mageninhalt, Milz, Nieren, Lungen, Blut, Harn werden mit Wasser oder verdünntem Weingeist, welchen so viel verdünnte Schwefelsäure oder besser Oxalsäurelösung zugesetzt ist, dass während der Digestion eine saure Reaktion erhalten bleibt, extrahiert, der Auszug bei gelinder Wärme auf ein geringes Volum (bis zur Verjagung des Weingeistes) abgedampft. Ein Teil des mit Wasser verdünnten Verdampfungsrückstandes wird mit gebrannter Magnesia oder besser mit Natriumkarbonat der Destillation (aus einem geräumigen Kolben) unterworfen, der andere Teil mit überschüssigem Bleioxyd bei circa 30° mehrere Stunden in einem verschlossenen Glase

digert. Dort im Destillat, hier im kalten Filtrat, ist das Coniin aufzusuchen. Natürlich ist diese oder eine andere flüchtige Base gar nicht vorhanden, wenn sie im Destillat nicht aufgefunden werden kann. Aus beiden Flüssigkeiten lässt sich das freie Coniin durch Schütteln mit Äther (oder Petroläther) ausziehen. Der Ätherauszug hinterlässt in einem (tarierten) Glasschälchen mit senkrechter (!) Wandung, der freiwilligen Verdunstung überlassen, das Coniin (beim Ätherauszuge in Tröpfchen, beim Petrolätherauszuge als gleichförmigen Überzug des Glases). Gegen Ende der Verdunstung des Ätherauszuges stellt man, wie es oben unter Wägung des Coniins erwähnt ist, das Schälchen in eine grössere, trocknes Kochsalz (5 g) enthaltende Schale, giesst auf das letztere konzentrierte Schwefelsäure (15 g), bedeckt die Schale mit einer Glasplatte etc. Das Schälchen mit dem Coniinhydrochlorid giebt man mit dem Protokoll als *corpus delicti* an das Gericht. Das Coniinhydrochlorid ist in absolutem Weingeist löslich, Ammoniumhydrochlorid nicht. — Wenn man eine Substanz auf Coniin untersucht, so übergiesst man einen Teil zuerst mit Kalilauge und prüft den dadurch entwickelten Geruch. Hierbei ist ein Irrtum bei Anwesenheit eines Ammoniumsalzes leicht möglich. In allen Fällen muss durch Destillation der mit Kaliumkarbonat alkalisch gemachten Flüssigkeit die Gegenwart des flüchtigen Alkaloids erwiesen werden. Eignet sich die Substanz nicht zur Destillation, so kann man sie mit Wasser und Bleioxyd digerieren und das Filtrat der Destillation unterwerfen. Harn unterwirft man, mit etwas Natriumkarbonat versetzt, der Destillation; wäre er aber dick und schleimig, so digeriert man ihn zuvor mit Bleioxyd und destilliert das mit etwas Natriumkarbonat versetzte Filtrat. Unter Umständen fällt man auch das Coniin aus der gelösten, mit wenig Natriumkarbonat alkalisch gemachten Substanz vorsichtig mit Gerbsäurelösung, so lange durch diese eben eine Fällung stattfindet, einen Überschuss möglichst vermeidend. Der Niederschlag wird in einem Filter gesammelt, mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen, samt Filter mit Wasser und einem Überschuss von Bleioxyd versetzt und unter bisweiligem Umschütteln an einem Orte von mittlerer Temperatur 12 Stunden stehen gelassen. Das vom Bleioxyd gesonderte Filtrat enthält das Coniin. — Vor Verwechslung des Coniins mit Sepsin (Ptomaine) ist zu warnen.

Bei dem Nachweis des Coniins in Vergiftungsfällen mit Teilen des gefleckten Schierlings wird auf das wohl stets gegenwärtige, aber gegen die Coniinmenge sehr zurücktretende Conydrin keine Rücksicht genommen. Conydrin (vergleiche dasselbe) ist weniger giftig als Coniin.

In den Samen von *Lupinus luteus* hat Siewert Coniinsubstitute nachgewiesen und Dragendorff hat daraus ein flüchtiges Alkaloid abgeschieden, welches sich gegen Reagentien dem Coniin ähnlich verhielt (Zeitschrift für Naturwissenschaft 1869. Untersuchungen von Dragendorff 1871, S. 14.)