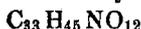


77. Martin Freund und Paul Beck: Zur Kenntniss des Aconitins¹⁾.

[Vorläufige Mittheilung aus dem I. Chem. Universitätslaboratorium zu Berlin.]
(Eingegangen am 8. Februar.)

Das Aconitin ist in der letzten Zeit von verschiedenen Seiten in Untersuchung genommen worden. Während Dunstan²⁾ und seine Mitarbeiter die älteren Arbeiten von Wright³⁾ im Wesentlichen bestätigt gefunden haben, sind Ehrenberg und Purfürst⁴⁾ zu anderen Ergebnissen gelangt. Auch die von uns gewonnenen Resultate stimmen in mehreren Punkten mit denen von Wright nicht überein, weichen aber zugleich von denen der letztgenannten Forscher ab.

Das prachtvoll krystallisirte Aconitin, welches wir verarbeitet haben, verdanken wir der bekannten Firma E. Merck in Darmstadt. Es ist identisch mit dem Material, welches Ehrenberg und Purfürst einerseits, die englischen Forscher anderseits in Händen hatten. Während letztere aber aus ihren Analysen die Formel



ableiten, welche sich von derjenigen Wright's nur um einen Mehrgehalt von zwei Wasserstoffatomen unterscheidet, sind wir durch Untersuchung der Base zur Formel



gelangt. Wir haben vom Aconitin, und zwar mit Präparaten verschiedenster Darstellung, nicht weniger als 14 Kohlenwasserstoffbestimmungen ausgeführt, welche im Durchschnitt:

Ber. für	$\text{C}_{34}\text{H}_{47}\text{NO}_{11}$	Procente:	C	63.25,	H	7.78.	
»	»	$\text{C}_{34}\text{H}_{45}\text{NO}_{11}$	»	»	63.45,	»	6.99.
		Gef.	»	»	63.6,	»	7.5.

ergaben.

Die von uns erhaltenen Zahlen nähern sich denjenigen, welche sich für das Wright'sche Apoaconitin,



berechnen. Wenn wir trotzdem einer um ein Kohlenstoffatom reicher Formel für das von uns verarbeitete Material den Vorzug geben, so geschieht dies nicht nur, weil wir bei den zahlreichen Analysen

¹⁾ Ich habe die Untersuchung des Aconitins bereits im Jahre 1891 begonnen, dieselbe aber aufgegeben, da ich von Hrn. Dr. Alex Ehrenberg hörte, dass er seit längerer Zeit auf demselben Gebiete thätig sei. Herr E. hat, nachdem seine Resultate zur Veröffentlichung gelangt waren, mir mitgetheilt, dass er seine Versuche nicht weiter auszudehnen beabsichtige und mir die Fortsetzung derselben freundlichst gestattet. Freund.

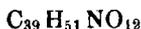
²⁾ Journ. Chem. Soc. 1891, 271; 1892, 385, 395; 1893, 443, 491, 991, 994.

³⁾ Journ. Chem. Soc. 1877, 143; 1878, 151, 318; 1879, 387.

⁴⁾ Journ. für prakt. Chem. 45, 604.

der Salze, zumal des Goldsalzes, Werthe erhalten haben, welche besser mit unserer Formel übereinstimmen, sondern weil die Zusammensetzung der bei der Spaltung des Alkaloïds gewonnenen Producte dazu nöthigt.

Ehrenberg und Purfürst haben durch mehrstündiges Kochen von Aconitin eine schön krystallisirte Substanz erhalten, welche sie als ein Gemisch der Benzoate zweier Basen auffassen. Wir halten jene Substanz, welche nach einmaligem Umkrystallisiren glatt bei 202—203° schmilzt, für einheitlich und betrachten sie, da die Analysen zur Formel



führen, als das Benzoat einer Base von der Zusammensetzung



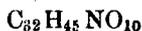
welche aus dem Aconitin in folgender Weise entsteht:



Das Auftreten von Essigsäure bei der Spaltung des Aconitins, auf welches bereits Ehrenberg und Purfürst hingedeutet haben, konnten auch wir durch Analyse des Silbersalzes nachweisen. Wir haben nicht nur das oben erwähnte Benzoat, sondern auch die freie Base, welche amorph ist, sowie ihre gut krystallisirten Haloïdsalze analysirt. Das Bromhydrat schmilzt bei 282°, das Chlorid entweder bei 217° oder gegen 270°, je nachdem es aus heissem Wasser oder aus Salzsäure umkrystallisirt ist. Demzufolge zweifeln wir nicht, dass unsere Base identisch ist mit dem »Isaconitin« von Dunstan, wemgleich wir für unser Jodid einen andern Schmelzpunkt, nämlich 204—205°, beobachtet haben, und wir behaupten, dass das »Isaconitin« nicht die von den englischen Forschern ermittelte Zusammensetzung

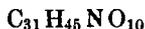


sondern die Formel



besitzt.

Die Eigenschaften der von uns erhaltenen amorphen Base machten es von vornherein wahrscheinlich, dass dieselbe mit dem »Picroaconitin«, welchem nach Wright die Formel



zukommen soll, identisch sei. Dunstan und Harrison¹⁾ sind neuerdings in der Lage gewesen, ihr Isaconitin mit einem von Groves bereiteten Originalpräparat von Picroaconitin vergleichen zu können. Sie haben die Identität beider Substanzen constatirt, woraus gleichzeitig die Identität unserer Base mit dem Picroaconitin hervorgeht.

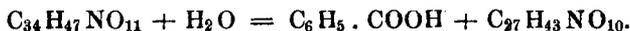
Da mit dem von uns erbrachten Nachweis, dass das sogenannte Isaconitin kein Isomeres des Aconitins, sondern daraus durch Ab-

¹⁾ Proceedings of the Chem. Soc. 1894, 6.

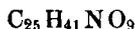
spaltung von Acetyl entstanden ist, auch der Name für dasselbe hin-fällig geworden ist, so schlagen wir vor, dieser amorphen Base den alten, von dem bitteren Geschmack hergeleiteten Namen »Picroaconitin« zu belassen und die Wright'sche Formel abzuändern in $C_{32}H_{45}NO_{10}$.

Versuche, die der Eine von uns ¹⁾ unternommen hat, um aus dem Picroaconitin durch Zuführen der Acetylgruppe wieder zum Aconitin zu gelangen, haben bisher zu keinem Ergebniss geführt. Man gelangt dabei zu einem gut krystallisirenden Körper vom Schmelzpunkt 255—256° (gef. C 63.37, H 7.3). Die Annahme, dass zuerst Aconitin entstanden und dies gleich in ein Acetylderivat übergegangen sei, ist hinfällig, da der Schmelzpunkt des analog bereiteten, kry-stallisirten Acetylaconitins (gef. C 63.59, H 7.24) bei 205—206° liegt.

Bei der Zersetzung des Aconitins mit Wasser entsteht das Picroaconitin, wie oben erwähnt, in Form seines Benzoats. Die zur Bildung des Salzes erforderliche Benzoësäure rührt von einer anderen gleichzeitig verlaufenden Reaction her:



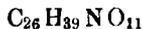
Die Isolirung des Körpers $C_{27}H_{43}NO_{10}$ ist nicht gelungen, weil sich derselbe unter Wasseraufnahme leicht in Essigsäure und die Verbindung



zu zersetzen scheint. Ebendieselbe Verbindung entsteht auch aus dem Picroaconitin beim Kochen mit alkoholischem Kaliumhydrat:



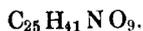
Nach allen ihren Eigenschaften scheint die so erhaltene Base mit dem von Wright entdeckten, von Dunstan weiter untersuchten Aconin identisch zu sein. Während aber Wright für diese Ver-bindung die Formel



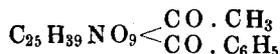
aufgestellt hat, welche von Dunstan in



umgewandelt worden ist, führen unsere Analysen des prachtvoll kry-stallisirenden Chlorhydrates (gef. für getr. Substanz C 56.08, H 7.99, Cl 6.73) zur Formel



Nach den vorliegenden Versuchen ist daher das von uns unter-suchte Aconitin, $C_{34}H_{47}NO_{11}$, als Acetyl-benzoyl-aconin,



aufzufassen.

¹⁾ Die folgenden Versuche habe ich allein ausgeführt.

Die Angabe von Dunstan und Passmore¹⁾, dass durch Benzoyliren von Aconin sich Apoaconitin bilde, muss demnach bezweifelt werden.

Wir stellen eine ausführliche Publication über diesen Gegenstand in baldige Aussicht und hoffen, dass sich daran eine Discussion anschliessen werde, welche die Differenzen aufzuklären vermag, die zwischen unseren Ergebnissen und denen Dunstan's und seiner Mitarbeiter bestehen.

78. Adolf Baeyer: Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

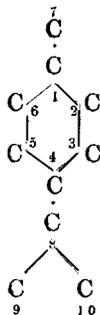
[Fünfte²⁾ vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. E. Fischer.)

Die Kenntniss der Terpene und ihrer Derivate ist jetzt so weit vorgeschritten, dass eine rationelle Nomenclatur am Platze ist. Ich mache daher nach den Principien der Genfer Nomenclatur folgende Vorschläge.

Nomenclatur.

Die Numerirung der Kohlenstoffatome erfolgt in folgender Weise, wobei das zu Grunde liegende Cymol so aufgehängt gedacht wird, dass der Schwerpunkt möglichst tief liegt³⁾.



Ich nenne das Hexahydrocymol Terpan und wende auf diesen Namen die neue Nomenclatur an. Die einzige Schwierigkeit, welche sich dabei ergibt, ist der Umstand, dass das Tetrahydrocymol hienach den Namen Terpen erhält. Ich hatte deshalb ursprünglich an den Namen Cyman gedacht, bin aber davon wegen der französischen Nomenclatur abgekommen, in der Cymol den Namen Cymène führt,

¹⁾ Journ. chem. Soc. 1892, 401.

²⁾ Die vier ersten Abhandlungen: Diese Berichte 26, 820, 2267, 2558, 2861.

³⁾ Vergl. Wallach, Ann. d. Chem. 277, 105.