

**48. Martin Freund: Zur Geschichte des Aconitins;  
Erwiderung an Hrn. W. R. Dunstan.**

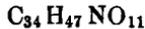
(Eingegangen am 9. Februar.)

Im vorigen Jahre habe ich in Gemeinschaft mit P. Beck eine Untersuchung über das Aconitin veröffentlicht, und zwar erschien zuerst eine vorläufige Mittheilung<sup>1)</sup>, welche die Resultate unserer Arbeit enthielt, während eine ausführliche Abhandlung<sup>2)</sup> mit den experimentellen Belegen bald folgte. Das Heft der Berichte, in welchem diese letztere abgedruckt ist, enthält auch eine Notiz des Hrn. Dunstan<sup>3)</sup>, welche ich bisher unbeantwortet gelassen habe, weil darin für später eine Discussion der von uns aufgestellten Formeln angekündigt wird und ich im Anschluss daran Gelegenheit zu finden hoffte, den in jener Notiz enthaltenen falschen Behauptungen entgegen zu treten. Da seitdem fast ein Jahr verstrichen ist, ohne dass Hr. D. seine Absicht ausgeführt hätte, möchte ich es nicht länger aufschieben, den Thatbestand richtig zu stellen.

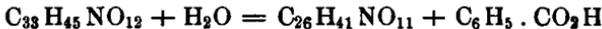
In der erwähnten vorläufigen Mittheilung haben Beck und ich behauptet, dass die von Wright aufgestellte, von Dunstan modificirte Aconitinformel



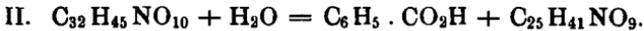
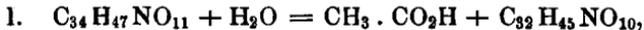
falsch und durch die Formel



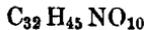
zu ersetzen ist. Während die hydrolytische Spaltung des Aconitins von Wright und später auch von Dunstan durch die Gleichung



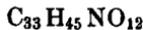
zum Ausdruck gebracht worden ist, zeigten wir, dass dieselbe in zwei Phasen verläuft:



Wir haben ferner den Beweis erbracht, dass die gemäss Gleichung I resultirende Verbindung



identisch ist mit dem »Isaconitin« von Dunstan, welchem dieser als einem Isomeren des Aconitins bisher die Formel



zugeschrieben hatte. Von dem nach Gleichung II entstehenden Product

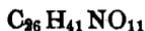


<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 433.

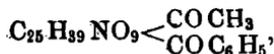
<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 720.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 664.

bewiesen wir, dass es identisch ist mit Aconin, für welches Dunstan die Wright'sche Formel



bestätigt hat. — Wir zogen endlich aus unseren Beobachtungen den Schluss, dass das Aconitin als Acetylbenzoylaconin,



aufzufassen sei.

Während in der erwähnten Notiz des Hrn. Dunstan die Discussion unserer, von den seinigens so abweichenden Formeln auf »später« verschoben wird, beeilt sich derselbe, für die von uns mitgetheilten Resultate Prioritätsansprüche geltend zu machen.

Ich halte das Ergebniss unserer Untersuchung für nicht so wichtig, als dass es sich lohnte, einen Prioritätsstreit zu führen. Die Behauptungen des Hrn. Dunstan sind aber den Thatsachen so widersprechend, dass ich erstere nicht unwiderlegt hingehen lassen kann.

Hr. Dunstan behauptet also, die Beobachtung, dass Aconitin sich zunächst in Essigsäure und Isaconitin spalte, sei bereits am 27. Januar von ihm in den »Proceedings of the Chem. Society«<sup>1)</sup> veröffentlicht worden. Demgegenüber constatire ich, dass in eben diesen »Proceedings« — welche, soweit mir bekannt, die von den Autoren verfassten Referate der vorgetragenen Abhandlungen enthalten — das Isaconitin nach wie vor als Isomeres des Aconitins, aber nicht als Spaltungsproduct desselben betrachtet wird.

Hr. Dunstan hat nun in eben derselben Nummer der »Proceedings« die Beobachtung veröffentlicht<sup>2)</sup>, dass Aconitin, trocken auf 190° erhitzt, ein Molekül Essigsäure verliert. In der in unseren Berichten publicirten Notiz sagt er: »Die naheliegende Schlussfolgerung, dass das Aconitin ein Acetylbenzoylaconin und unser Isaconitin Benzoylaconin sein müsse, ist, obgleich in den erwähnten Auszügen nicht viel Worte gemacht sind, in den Originalabhandlungen ausgesprochen, welche in dem jetzt zur Veröffentlichung gelangenden »Journal of the Chem. Society« erscheinen«.

Zunächst möchte ich erwähnen, dass das Auftreten von Essigsäure bei der Hydrolyse des Aconitins schon im Jahre 1892 von Ehrenberg und Purfürst<sup>3)</sup> festgestellt worden ist. Ferner muss ich constatiren, dass jene »naheliegende Schlussfolgerung« in den »Proceedings« mit keinem einzigen Worte als erwiesen hingestellt wird. Es wird nur an einer Stelle gesagt, dass die Verfasser (Dunstan und Carr) damit beschäftigt seien, festzustellen, ob das Aconitin nicht

<sup>1)</sup> Proc. Chem. Soc. 1894, 6.      <sup>2)</sup> a. a. O., S. 7.

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 45, 604.

etwa ein Acetylderivat ist, welches bei der Hydrolyse seine Acetylgruppe verliert. »Wenn diese letztere Ansicht — so heisst es in den »Proceedings« weiter — sich als richtig erweisen sollte, so würde die Nomenclatur und die Formeln der Aconitinderivate völlige Revision erfordern.«

Ich komme nun zum Inhalt der »Originalarbeiten«, welche im Märzheft des »Journ. of the chem. Soc.«<sup>1)</sup> abgedruckt sind, während die erwähnte Nummer der »Proceedings« am 27. Januar ausgegeben wurde und unsere Abhandlung (eingereicht am 8. Febr.) am 19. Februar in den »Berichten« zur Publication gelangte.

In dieser »Originalabhandlung« ist das, was im Referat als noch zu beweisen hingestellt worden ist, auf einmal zur bewiesenen Thatsache geworden. Die Nomenclatur und die Formeln der Aconitinderivate sind umgeändert, das Aconitin wird als Acetylbenzoylaconin, das Isaconitin als Benzoylaconin bezeichnet. Dabei hat Hr. Dunstan anscheinend übersehen, dass in der ersten jener drei, in demselben Heft befindlichen, Abhandlungen das Isaconitin noch ausdrücklich als Isomeres des Aconitins bezeichnet und dieserhalb der Name »Picroaconitin« zu streichen beantragt wird. Zu Gunsten seiner so plötzlich gewonnenen, neuen Anschauungen muss Dunstan seine seit Jahren gebrauchten Formeln über Bord werfen. Da die alte Isaconitinformel  $C_{35}H_{45}NO_{12}$  fast dieselben Werthe erfordert wie die neu angenommene  $C_{31}H_{43}NO_{11}$ , so entschliesst sich Hr. D. zu dieser Aenderung auf Grund einer einzigen neuen Goldbestimmung:

ber. für die alte Formel:	Proc. 21.46,
» » » neue »	» 22.50,
gefunden	» 22.18,

obgleich dieser eine ganze Anzahl von Analysen des Goldsalzes entgegenstehen, welche gut auf die alte Formel stimmen. Für das Aconitin wird überhaupt gar kein neues Analysenmaterial beigebracht, sondern die alte Formel  $C_{26}H_{39}NO_{11}$  ohne Weiteres in  $C_{24}H_{39}NO_{10}$  umgewandelt.

Auf eine derartige Publication basirt Hr. Dunstan seine Prioritätsansprüche und Formeln! Zwischen letzteren und den von uns vorgeschlagenen Formeln bestehen derartige Differenzen im Kohlenstoffgehalt, dass die Entscheidung überaus leicht ist. Wenn nichtsdestoweniger Hr. D. in die in Aussicht gestellte Discussion nicht eingetreten ist, so wird man sein Stillschweigen als Anerkennung der Richtigkeit unserer Formeln zu deuten haben.

<sup>1)</sup> 1894, S. 174—176: Dunstan und Harrison, VIII. Ueber Picroaconitin; S. 176—182: Dunstan und Carr, IX. Einwirkung von Hitze auf Aconitin etc.; S. 290—292: Dunstan und Carr, Weitere Beobachtungen etc.

Uebrigens werde ich, nachdem ich ein Jahr lang auf die Erwiderung von Seiten des Hrn. Dunstan gewartet habe, nunmehr nicht länger zögern, durch weiteren Abbau des Aconitins und seiner Derivate nach neuen Stützpunkten für unsere Formeln zu suchen.

49. Konstantin Thaddéeff: Ueber gewisse aus dem Gewichte der Tropfen geschmolzener Metalle sich ergebende Gesetzmässigkeiten.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 7. Februar.)

Als ich neuerdings zum Titiren des Eisens Zink granulirte und die von einer und derselben Stange herrührenden Tropfen wog, fiel mir die Constanz ihres Gewichtes auf, welches in einigen Fällen eine Differenz von nur 0.0002 g erreichte. Dies erweckte bei mir den Gedanken, ähnliche Versuche im Rohen auch mit anderen Metallen anzustellen, um zu erfahren, welche Beziehungen zwischen den Molecularkräften, denen die Grösse der Tropfen zuzuschreiben ist, und anderen physikalischen Eigenschaften dieser Metalle bestehen.

Für die ersten Versuche dienten Zink, Zinn und Blei. Die Metalle wurden in einer und derselben roh gearbeiteten eisernen Röhre geformt. Das obere Ende der Stange wurde darauf eingeklemmt und das freie untere Ende vorsichtig geschmolzen, was bei Blei und Zinn mit Hülfe des Bunsen'schen Brenners, bei Zink mittels der Gebläseflamme geschah. Die Tropfen wurden in einer weiten mit Wasser gefüllten Porcellanschale aufgefangen. Bei Zink und z. Th. bei Zinn verlief der Versuch vollkommen glatt, da die Tropfen beim Hineinfallen ins Wasser nicht zersprangen; bei Blei mussten hingegen ganze Tropfen ausgelesen werden. Wenn das Gewicht der einzelnen Tropfen auch schwankte, so ergaben die Mittelwerthe dennoch bemerkenswerthe Zahlen. Es wogen:

26 Tropfen Zink	36.6202 g	also ein Tropfen	1.4085 g,
50 » Zinn	36.4627 »	» » » »	0.7292 »,
167 » Blei	75.7630 »	» » » »	0.4537 ».

Das Product aus dem Gewichte eines Tropfens und dem Atomgewichte der betreffenden Metalle lieferte annähernd eine und dieselbe Zahl:

Zink	. .	$1.4085 \times 65.4 = 92.11,$
Zinn	. .	$0.7292 \times 118 = 86.04,$
Blei	. .	$0.4537 \times 207 = 93.91.$