

Analyse: Ber. für  $C_4H_9NO_3$ .

Procente: C 40.3, H 7.56.

Gef. » » 40.2, » 7.57.

In Wasser und Alkohol ist sie leicht löslich, in Aether, Benzol und Ligroin unlöslich.

Das salpetersaure Salz krystallisirt in schönen Nadeln vom Schmp.  $140^{\circ}$  und ist in Wasser leicht löslich; das schwefelsaure Salz erscheint in Blättchen vom Schmp.  $185-188^{\circ}$  und ist in Wasser weniger löslich als das Nitrat.

Zürich, Universitätslaboratorium.

**279. Wyndham R. Dunstan und Francis H. Carr: Ueber die Constitution des Aconitins.**

Erwiderung an Hrn. Martin Freund.

(Eingeg. am 13. Mai.)

Ungern nehmen wir mit den Herren Freund und Beck die Erörterung wieder auf über das Vorrecht hinsichtlich der Bestätigung der neuen Ansicht in Bezug auf die Constitution des Aconitins, aber die jüngste Erwiderung auf unseren Anspruch, welche Hr. Freund (diese Berichte 28, 192) nach Verlauf von einem Jahr sich veranlasst sah zu machen, gebietet uns, die Aufmerksamkeit auf die Thatsache zu lenken.

In den Proceedings der Chemical Society, welche Mittheilung machen über die Sitzung vom 18. Januar 1894, haben wir drei kurze Abhandlungen veröffentlicht, auf welche Hr. Freund sich in ganz unrichtiger Weise bezieht. Die erste Abhandlung beweist, dass das von Wright aus Aconitumwurzel dargestellte Alkaloid, »Picroaconitin« genannt, nicht eine reine Substanz ist, sondern hauptsächlich aus »Isaconitin« besteht, welches wir früher als Benzoylaconin (Trans. Chem. Soc. 1893, 63, 448) nachgewiesen hatten. Die zweite Abhandlung zeigt, dass wenn Aconitin bis zu seinem Schmelzpunkt erhitzt wird, es mit Verlust eines Moleküls Essigsäure ein neues Alkaloid, Pyraconitin, bildet.

Die dritte Abhandlung ergiebt Bildung von Essigsäure sowohl durch Umwandlung von Aconitin in »Isaconitin« beim Erhitzen seines Salzes mit Wasser, als auch durch Bildung von Aconin, wenn Aconitin vollständig hydrolysiert wird, und deshalb spaltet sich unter diesen beiden Bedingungen wahrscheinlich die Acetylgruppe vom Aconitin ab. Die procentischen Verhältnisse von Kohlenstoff und Wasserstoff in »Isaconitin« sind nach der alten Formel  $C_{33}H_{45}NO_{12}$  oder nach

der neuen  $C_{31}H_{43}NO_{11}$ , sowie in Aconin, wenn wir die zwei entsprechenden Formeln  $C_{26}H_{41}NO_{11}$  und  $C_{24}H_{39}NO_{10}$  gebrauchen, nahezu dieselben, so dass der Beweis der Abspaltung einer Acetylgruppe von Aconitin durch die Analysen dieser Producte nicht geliefert werden konnte; die Ausscheidung der Acetylgruppe macht nur wenig Differenz in den Procentverhältnissen der Zusammensetzung.

Der nöthige Beweis konnte jedoch gebracht werden durch sorgfältige Bestimmung der bei diesen Umsetzungen abgespaltenen Essigsäure; zu der Zeit als diese kurzen Abhandlungen geschrieben wurden, waren noch keine quantitativen Bestimmungen von der nöthigen Genauigkeit gemacht worden. Aus diesem Grunde war es uns unmöglich mehr zu thun, als den Schluss, zu welchem wir gelangt waren, anzugeben, und mussten wir daher die alte Formel für »Isaconitin« in der ersten Publication beibehalten<sup>1)</sup>; aber wir deuteten am Schluss der dritten Abhandlung darauf hin, dass wenn sich diese Ansicht als richtig erweisen sollte, »die Nomenclatur und Formeln der Aconitin-derivate einer gänzlichen Revision bedürften.«

Da wir wünschten, diesen Beweis durch Ausführung der nöthigen Bestimmungen der Essigsäure zu vervollständigen, legten wir der Chemical Society nur zwei vollständige Abhandlungen für die Verhandlungen vor, behielten aber die dritte zurück, bis diese Bestimmungen ausgeführt waren. In etwa 14 Tagen waren dieselben beendet und sie bewiesen, dass genau ein Molekül Essigsäure abgespalten wird, wenn Aconitin sich in »Isaconitin« oder in Aconin umwandelt. Aconitin muss daher, wie wir in unserer dritten kurzen Abhandlung angedeutet haben und welche, wie bereits erwähnt, in den Proceedings veröffentlicht wurde, ein Acetylderivat sein, das seine Acetylgruppe unter diesen Bedingungen verliert.

Die am 19. Februar 1894 (S. 433) herausgegebenen Berliner Berichte enthielten eine kurze Abhandlung der Herren Freund und Beck, ihren ersten Beitrag zu der Literatur von Aconitin, in welchem sie darlegten, dass Aconitin beim Hydrolysiren Essigsäure abgibt, aber nicht die Menge der gebildeten Essigsäure bestimmten, noch irgend welchen experimentellen Beweis für ihre Behauptung, dass Aconitin Acetylbenzoylaconin ist, gaben. Unsere Abhandlungen in den »Proceedings« waren ihnen zweifellos bekannt, was aus der Thatsache hervorgeht, dass sie sich auf die erste über »Picroaconitin« beziehen, obgleich sie die zwei folgenden Abhandlungen gänzlich ignoriren, welche nicht nur den Schluss bringen, sondern auch die experimentellen Beweise liefern. Dieser Vorfall schien uns so unbillig, dass wir sogleich an den Präsidenten der Chemical Society einen kurzen Bericht unserer quantitativen Bestimmungen einschickten, zu gleicher Zeit aber

<sup>1)</sup> Hr. Freund hat diesem Umstand eine ganz irrige Auslegung beigelegt.

seine Aufmerksamkeit auf die Publicationen der Herren Freund und Beck zogen. Der Präsident bestimmte, diesen Bericht der im Druck begriffenen Märznummer des Journals (1894) beizulegen, in welchem bereits die zwei ersten Abhandlungen erschienen waren. Diese dritte Abhandlung bringt den einzig vollständigen Beweis, der bis jetzt geliefert wurde, dass Aconitin Acetylbenzoconin ist, und enthält die Resultate der Essigsäurebestimmungen. Unsere nahezu zwei Monate vorher in den Proceedings erschienene kurze Abhandlung bestätigt, dass wir mit diesen Ausführungen beschäftigt waren.

Zu gleicher Zeit schickten wir an die Deutsche chemische Gesellschaft eine Erklärung bezüglich unserer Ansprüche auf Priorität, welche in den Berichten vom 19. März 1894 (S. 664) erschien.

Hr. Freund (diese Berichte 27, 720) sucht in seiner ersten Erwiderung<sup>1)</sup> auf diese Erklärung das Nichtbeachten unserer kurzen Abhandlungen in den Proceedings dadurch zu rechtfertigen, dass die Bildung von Essigsäure bereits 1892 durch die Herren Ehrenberg und Purfürst bemerkt wurde und die Arbeit dieser Forscher die Grundlage seiner Untersuchungen bildete.

Die Herren Ehrenberg und Purfürst folgern ohne quantitativen Beweis, dass Aconitin zuerst Benzoësäure verliert, Picraconitin bildend, ferner Picraconitin Methylalkohol verliert, Napellin bildend, und endlich Napellin mit Verlust von Essigsäure Aconin erzeugt. Die Herren Freund und Beck bekennen, dass gerade diese offenbar irrigen Beobachtungen und Schlüsse sie zu dem so sehr verschiedenen Resultat, dass Aconitin Acetylbenzoylaconin ist, geführt haben und dass es Essigsäure aber nicht Benzoösäure unter Bildung von »Picraconitin« verliert. Thatsächlich verwerfen sie jede Beobachtung und jeden Schluss, zu welchem die Herren Ehrenberg und Purfürst gekommen sind, mit Ausnahme der Vermuthung, dass die Essigsäure wahrscheinlich ein Zersetzungsproduct des Aconitins ist; dass das sich so verhält, wurde zuerst von uns bewiesen und in unseren zwei kurzen Abhandlungen niedergelegt. Darauf beziehen sich die Herren Freund und Beck nicht, obwohl es mehr als einen Monat vorher veröffentlicht war.

Nach diesem klaren Bericht über den Sachverhalt können wir dreist unseren Anspruch auf Priorität gegen die Kritik des Hrn. Freund behaupten.

Die Herren Freund und Beck haben vorgeschlagen, die Aconitinformel, welche wir als  $C_{33}H_{45}NO_{12}$  angeben, in  $C_{34}H_{47}NO_{11}$  abzuändern, und Hr. Freund fühlt sich gekränkt, dass sein Vorschlag von

<sup>1)</sup> Hr. Freund erklärt, er habe jetzt erst erwidert (diese Berichte 28, S. 192), ein Hinweis auf seine Abhandlung in den Berichten vom 19. März 1894 wird seine Entschuldigung in Frage stellen.

uns nicht berücksichtigt wurde<sup>1)</sup>. Gegenwärtig wäre irgend welche Discussion über die genaue Formel des Aconitins zwecklos und die Frage muss eine offene bleiben, bis einfachere Derivate von Aconitin dargestellt und analysirt sind. Gleichzeitig wollen wir bemerken, dass die kürzlich durch uns ausgeführten Analysen von Aconitinderivaten keinen Grund zur Annahme der Formel geben, welche Hr. Freund zu früh beantragt hat; im Gegentheil bestimmen sie uns, derjenigen den Vorzug zu geben, welche wir schon längst vorgeschlagen haben (s. Proc. Chem. Soc. 18. Februar 1895; Journ. Chem. Soc. Mai 1895).

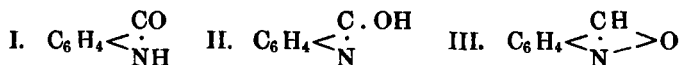
Die Herren Freund und Beck haben auch zu beweisen gesucht, dass die isomeren Formen von Aconitinaurichlorid, sowie von Aurichlorbenzaconin, von einem von uns und Hrn. H. A. D. Jowett (Trans. Chem. Soc. 1894) beschrieben, nicht bestehen, aber es zeigte sich (Proc. Chem. Soc. 18. Februar 1895) bei nochmaliger Untersuchung dieser Verbindungen, dass unsere ursprünglichen Beobachtungen richtig sind.

Research Laboratory, Pharmaceutical Society, London, 10. Mai 1895.

## 280. P. Friedlaender und W. Schreiber: Ueber einige Derivate des Anthranils.

[Mittheil. aus dem chem. Laboratorium der techn. Hochschule zu Karlsruhe.]  
(Eingegangen am 7. Juni.)

Vor längerer Zeit beschrieb der Eine von uns zusammen mit R. Henriques<sup>2)</sup> ein Reductionsproduct des *o*-Nitrobenzaldehyds von der Zusammensetzung  $C_7H_5NO$ , dessen Constitution — namentlich in Folge des leichten Uebergangs der Verbindung in Anthranilsäure — durch die Formeln I und II



ihren einfachsten Ausdruck zu finden schien. Maassgebend für die Annahme der Formel I schien uns damals die Beobachtung, dass das Acetylderivat des Anthranils sich durch Wasseraufnahme leicht in Acetantranilsäure aufspalten lässt, mithin Acetyl an Stelle von Wasserstoff an Stickstoff gebunden enthalten muss. Auch die Bildung einer Anthranilcarbonsäure, welche P. Friedlaender und S. Wleügel<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Unsere neue Formel für Benzaconin,  $C_{31}H_{45}NO_{11}$ , ist nicht, wie Hr. Freund behauptet, allein auf die Analyse des Aurichlorderivats (dessen Existenz er, nebenbei erwähnt, bestreitet) begründet, sondern stützt sich hauptsächlich auf den Beweis, dass gerade ein Molekül Essigsäure die Bildung von Aconitin begleitet.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 15, 2105.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 16, 2227.