

505. **Martin Freund: Zur Geschichte des Aconitins.**

(Eingegangen am 1. October.)

Bezugnehmend auf die Prioritätsansprüche des Hrn. Dunstan¹⁾ habe ich jüngst gezeigt²⁾, in welchem auffallendem Widerspruche die in den Proceedings enthaltenen Referate³⁾ über dessen Aconitinuntersuchungen mit den später erschienenen »Originalabhandlungen«⁴⁾ sich befinden. In der neuerdings veröffentlichten Erwiderung⁵⁾ gesteht Hr. Dunstan ein, in der zwischen dem Erscheinen der Referate und dem Druck der »Originalmittheilungen« verfloffenen Zeit Versuche angestellt und das Resultat derselben, — dass nämlich Aconitin als Acetylbenzoylaconin aufzufassen sei, — in die letzte jener drei »Originalabhandlungen« aufgenommen zu haben. Unmittelbar nach dem Erscheinen der Referate in den Proceedings sind aber die von Beck und mir ausgeführten Untersuchungen⁶⁾ publicirt worden, wodurch die Prioritätsansprüche des Hrn. Dunstan und die auffälligen Aenderungen in den »Originalmittheilungen« in eigenthümlichem Lichte erscheinen. Um die Selbständigkeit unserer Arbeiten in Frage zu stellen, behauptet Dunstan neuerdings⁵⁾, dass wir das Aconitin ohne irgend welchen experimentellen Beweis als Acetylbenzoylaconin angesprochen hätten. Diese Behauptung entspricht in keiner Weise den Thatsachen; wir sind zu der erwähnten Auffassung auf Grund eines ausgedehnten Analysenmaterials gelangt, von welchem ein Theil bereits in der ersten, vorläufigen Mittheilung⁷⁾ publicirt wurde, während die ausführliche Veröffentlichung allerdings vier Wochen später⁸⁾, aber immer noch vor dem Erscheinen von Dunstan's »Originalabhandlungen« stattfand.

Ebenso unrichtig wie die eben erwähnte Behauptung ist eine andere. Hr. Dunstan stellt nämlich den Sachverhalt so dar, als ob wir, ohne eigene Versuche, aus den Arbeiten von Ehrenberg und Purfürst unsere Schlüsse hergeleitet hätten. — Wie früher schon erwähnt, haben wir die Experimente jener Forscher wiederholt und ergänzt. Diejenigen von ihren Angaben, welche mit unseren Ergebnissen nicht in Einklang zu bringen waren, haben wir verworfen. Die Beobachtung in Bezug auf das Auftreten von Essigsäure bei der Hydrolyse fanden wir dagegen vollständig bestätigt. Da Ehrenberg und Purfürst die Säure als Silbersalz analysirt und dieselbe aus-

1) Diese Berichte 27, 664.

2) Diese Berichte 28, 192.

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

4) Journ. chem. Soc. 1894, 174—182, 290—292.

5) Diese Berichte 28, 1379.

6) Diese Berichte 27, 433—436, 720—733.

7) Diese Berichte 27, 433—436.

8) Diese Berichte 27, 720—733.

drücklich als Essigsäure bezeichnet haben ¹⁾, so ist es unbegreiflich, wie Dunstan die Priorität für diese Beobachtung für sich beanspruchen kann.

Für die Selbständigkeit unserer Arbeiten legt am besten der Umstand Zeugniß ab, dass die von uns ermittelten Formeln von allen früher aufgestellten erheblich abweichen. Da Dunstan neuerdings wieder für Aufrechterhaltung der Wright'schen Formeln plaidirt hat, so möchte ich die von uns erhaltenen Werthe hier nochmals zusammenstellen.

Aconitin.		
Ber. für $C_{34}H_{47}NO_{11}$ Freund und Beck	Durchschnitt von 13 Analysen	Ber. für $C_{33}H_{45}NO_{12}$ Wright resp. Dunstan
C 63.25	63.6	61.20
H 7.28	7.5	6.95
Ber. für $C_{34}H_{47}NO_{11} \cdot HNO_3$	Durchschnitt von 8 Analysen	Ber. für $C_{33}H_{45}NO_{12} \cdot HNO_3$
C 57.62	57.42	55.77
H 6.78	6.91	6.47
Ber. für $C_{34}H_{47}NO_{11} \cdot HBr$	Durchschnitt von 6 Analysen	Ber. für $C_{33}H_{45}NO_{12} \cdot HBr$
C 56.19	55.91	54.39
H 6.61	6.69	6.31
Ber. für $C_{34}H_{47}NO_{11} \cdot HAuCl_4$	Durchschnitt von 3 Analysen	Ber. für $C_{33}H_{45}NO_{12} \cdot HAuCl_4$
C 41.42	41.61	40.12
H 4.87	5.11	4.66
Picroaconitin.		
Ber. für $C_{39}H_{45}NO_{10}$	Durchschnitt von 2 Analysen	Ber. für $C_{31}H_{43}NO_{11}$
C 63.68	63.84	61.48
H 7.46	7.76	7.10
Ber. für $C_{32}H_{45}NO_{10} \cdot HBr$	Durchschnitt von 3 Analysen	Ber. für $C_{31}H_{43}NO_{11} \cdot HBr$
C 56.14	56.24	54.22
H 6.73	6.94	6.41
Ber. für $C_{33}H_{45}NO_{10} \cdot C_6H_5CO_2H$	Durchschnitt von 3 Analysen	Ber. für $C_{31}H_{43}NO_{11} \cdot C_6H_5 \cdot CO_2H$
C 64.55	64.58	62.76
H 7.03	7.28	6.74
Aconin.		
Ber. für $C_{25}H_{41}NO_9 \cdot HCl$	Durchschnitt von 2 Analysen	Ber. für $C_{24}H_{39}NO_{10} \cdot HCl$
C 56.02	56.24	53.58
H 7.80	8.05	7.44

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 45, 604.

Da die Zahl der von Dunstan ausgeführten Kohlenwasserstoffbestimmungen durchaus nicht gross ist, hatte ich geglaubt, dass derselbe seine Analyse einer Revision unterziehen würde. Zu dieser Erwartung war ich um so mehr berechtigt, als sich in Dunstan's eigenen Arbeiten Widersprüche vorfinden, welche ihn zu einer erneuten Prüfung seiner Formeln hätten veranlassen müssen.

Ein solcher Widerspruch besteht in der von Dunstan behaupteten Existenz des Apoaconitins und den Anschauungen über die Hydrolyse des Aconitins. Wenn verdünnte Bromwasserstoffsäure und ebenso reines Wasser bei 100° hydrolysirend auf das Alkaloïd einwirken, so wird die Angabe, dass verdünnte Schwefelsäure und Weinsäure eine Wasserabspaltung — ohne Hydrolyse — hervorrufen sollen, von vornherein wenig wahrscheinlich. In der That habe ich mich durch Wiederholung der betreffenden Versuche davon überzeugen können, dass die Substanz, welche Wright und später auch Dunstan für Apoaconitin hielten, nichts anderes wie unverändertes Aconitin war. Für Dunstan's Aconitinformel, $C_{33}H_{45}NO_{12}$, berechnet sich C 61.21, H 6.95 pCt., für das angebliche Apoaconitin, $C_{33}H_{43}NO_{11}$, berechnet sich C 62.95, H 6.8 pCt., d. h. beinahe dieselben Werthe, welche unsere Aconitinformel, $C_{34}H_{47}NO_{11}$ (C 63.25, H 7.28 pCt.), erfordert. Es sind also Wright und ebenso Dunstan bei Analysen von ein und derselben Substanz (Aconitin und Apoaconitin) zu ganz verschiedenen Werthen gelangt, und die für das angebliche Apoaconitin von ihnen erhaltenen Zahlen stimmen auf unsere Aconitinformel.

Anstatt seine Analysen einer Revision zu unterziehen, hat Dunstan vor Kurzem¹⁾ neues Beweismaterial für seine Formeln dadurch herbeizuschaffen gesucht, dass er Aconitin und Picroaconitin in ihre Acetylderivate verwandelte.

Ich halte die Frage nach der Zusammensetzung dieser complicirten Derivate in keiner Weise für gelöst und kann selbstverständlich nicht zugeben, dass derartige Verbindungen zur Discussion über die Formel des Aconitins herangezogen werden.

Dem gegenüber verweise ich hier nochmals auf das von Beck und mir erbrachte analytische Material, welches vollkommen ausreicht, um zu beweisen, dass die Dunstan'schen Formeln falsch sind.

Frankfurt a. M., Chem. Lab. des phys. Vereins.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 1895, 459—467.