

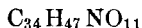
wände noch durch Kohlentheile verunreinigt wurde. Dies bestätigt namentlich der Zustand des ungeschmolzen bleibenden Platiniridiumbleches, welches seine äussere Form, sein Aussehen und seinen Glanz völlig unverändert bewahrt hatte. Auch das Eindringen von Feuer gasen war bei unserem Versuche jedenfalls in weit vollkommenerer Art als bei allen früheren Versuchsanordnungen vermieden.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

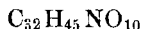
**148. Martin Freund und Robert Niederhofheim:
Beitrag zur Kenntniss des Pseudaconitins.**

[Mitthlg. aus dem chem. Lab. des physik. Vereins, Frankfurt a. M.]
(Eingeg. am 14. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. L. Spiegel.)

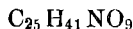
Vor einiger Zeit haben Freund und Beck¹⁾ für das Aconitin die Formel



aufgestellt und gezeigt, dass sich dieses Alkaloïd unter Wasseraufnahme erst in Essigsäure und Pikroaconitin



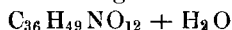
spaltet, und dass letztere Base durch weiteren Zutritt von Wasser in Benzoësäure und Aconin



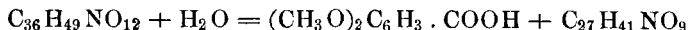
zerlegt wird.

Hiernach war zu erwarten, dass das Pseudaconitin, das Alkaloïd von *Aconitum ferox*, eine analoge Zusammensetzung besitzen und sich bei der Hydrolyse ähnlich wie Aconitin verhalten würde.

Wright²⁾ beschreibt das ψ -Aconitin als eine krystallisirte, bei 104—105° schmelzende Verbindung



und giebt an, dass sich dieselbe gemäss der Gleichung



in Veratrumsäure und eine amorphe Base, das ψ -Aconin zerlege.

Die Beobachtungen, welche von anderer Seite über den Schmelzpunkt des Alkaloïds gemacht worden sind, weichen von denen Wright's wesentlich ab. Während nach Flückiger³⁾ das ψ -Aconitin sich zwischen 185—200° zersetzt, fanden Dunstan und Carr⁴⁾ den Schmelzpunkt neuerdings bei 201°.

¹⁾ Diese Berichte 27, 433 u. 720. ²⁾ Journ. chem. Soc. 33, 151.

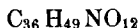
³⁾ Pharmaceutische Chemie, 2. Auflage, III. Theil, S. 555 (Berlin 1888, Gärtner's Verlag).

⁴⁾ Chemiker-Zeitg. 1895, 1373. Die Originalnotiz in den »Proceedings« ist mir hier nicht zugänglich.

In der vorläufigen Notiz, welche die Letztgenannten über den Gegenstand veröffentlicht haben, theilen sie ferner mit, dass sich das Alkaloid bei der Hydrolyse zunächst in Essigsäure und Veratryl- ψ -aconin, eine krystallinische, bei 181° schmelzende Verbindung, zerlegt und letztere dann weiter in Veratrumsäure und ψ -Aconin zerfällt.

Da für die erwähnten Basen von den beiden Verfassern keine Formeln aufgestellt worden sind und die Frage nach der Zusammensetzung jener Verbindungen — im Hinblick auf die zwischen Freund und Dunstan schwebenden Differenzen¹⁾ — von Interesse erschien, so haben auch wir einige Versuche mit dem ψ -Aconitin angestellt.

Der Schmelzpunkt des von uns verarbeiteten, gut krystallisirten Materials lag bei $211-212^{\circ}$, also über 100° höher als er von Wright für das ψ -Aconitin angegeben worden ist. Nichtsdestoweniger haben die von uns mit der freien Base und ihren Salzen ausgeführten Analysen zur Wright'schen Formel

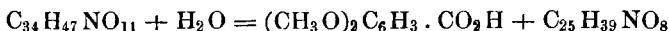


geführt. Wird das Alkaloid mehrere Stunden mit Wasser gekocht, so zerfällt es fast ausschliesslich gemäss der Gleichung:

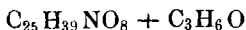


in Essigsäure und eine gut krystallisirte Base vom Schmp. 210° , welche wir — in Anlehnung an die bei den Derivaten des Aconitins gebrauchte Nomenclatur — als Picropseudaconitin bezeichnet haben.

Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge lässt sich diese Verbindung nach der Gleichung



in Veratrumsäure und ψ -Aconin zerlegen. Letzteres bildet, wie Wright angegeben hat, einen gelblich-braunen, im Wasserbad schmelzenden Firniss. Es ist uns aber gelungen, eine prachtvoll krystallisirende Acetonverbindung

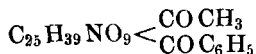


darzustellen, welche scharf bei $86-87^{\circ}$ schmilzt und mit Vortheil zur Isolirung und Charakterisirung verwendet werden kann.

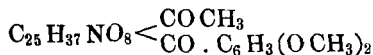
Vergleicht man die für das ψ -Aconin ermittelte Formel, $\text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{NO}_8$, mit derjenigen, welche Freund und Beck für das Aconin aufgestellt haben, $\text{C}_{25}\text{H}_{41}\text{NO}_9$, so findet man, dass sich beide nur um die Elemente von einer Molekel Wasser unterscheiden und demnach voraussichtlich in naher Beziehung zu einander stehen. Diese Vermuthung findet eine Stütze durch die Beobachtung, dass auch das ψ -Aconin ebenso wie das Aconin vier an Sauerstoff gebundene Methylgruppen enthält.

¹⁾ Diese Berichte 28, 192, 1379 u. 2537.

Während also das Aconitin — nach der von Freund und Beck geltend gemachten Auffassung — als Acetylbenzoylaconin



zu betrachten ist, dürfte das Merck'sche Pseudaconitin vom Schmp. 212° wahrscheinlich als Acetylveratroylanhydroaconin



anzusprechen sein.

Experimenteller Theil.

Pseudaconitin, $\text{C}_{36}\text{H}_{49}\text{NO}_{12}$.

Das von uns verarbeitete Pseudaconitin, welches der Fabrik von E. Merck in Darmstadt entstammte, bestand aus völlig weissen, bei 212° schmelzenden, derben Krystallen, die unter dem Mikroskop als langgestreckte, unregelmässig ausgebildete, sechseitige Tafeln erschienen. In Wasser sind dieselben nicht löslich, ziemlich schwer in Aether, leicht in Alkohol. Das Präparat wurde zur Analyse bei 110° getrocknet, ohne an Gewicht zu verlieren.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{49}\text{NO}_{12}$.

Procente: C 62.88, H 7.13.

Gef. » » 62.99, » 7.47.

Das Alkaloid wurde in das weiter unten beschriebene Jodhydrat verwandelt, letzteres aus verd. Alkohol umkrystallisirt, die wässrige Lösung durch Zutropfen von Soda zersetzt und die Base in Aether geschüttelt. Die beim Verdunsten sich ausscheidenden Krystalle schmolzen bei 210—211° und gaben dieselben Werthe wie vorher

Gef. Procente: C 63.01, H 7.51.

Auch durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol liess sich keine Erhöhung des Schmelzpunktes herbeiführen.

Jodhydrat, $\text{C}_{36}\text{H}_{49}\text{NO}_{12} \cdot \text{HJ}$. Fügt man zur Lösung der Base in kalter, ganz verdünnter Essigsäure Jodkalium hinzu, so scheidet sich bei einem Ueberschuss des letzteren eine ölige Fällung aus, welche bei gelindem Erwärmen krystallinisch erstarrt. Löst man das Salz in warmem Wasser unter Zusatz von etwas Alkohol auf, so krystallisiren vierseitige Säulen aus, welche durch Domen abgeschlossen sind. Letztere stumpfen entweder Ecken oder Kanten ab, so dass man zweierlei Krystallindividuen neben einander beobachtet. Die Substanz, welche bei 215—217° unter Zersetzung schmilzt, wurde zur Analyse bei 105° getrocknet.

Ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{49}\text{NO}_{12} \cdot \text{HJ}$.

Procente: C 53.03, H 6.1.

Gef. » » 52.64, » 6.31.

Aurochlorat, $C_{36}H_{49}NO_{12} \cdot HAuCl_4$. Die Lösung des ψ -Aconitins in verd. kalter Salzsäure giebt mit Goldchlorid einen Niederschlag, welcher sich aus heissem, wässrigen Alkohol leicht umkrystallisiren lässt. Die erhaltenen, goldgelben Nadeln, welche bei $236-238^{\circ}$ schmelzen, wurden bei 105° getrocknet und analysirt.

Analyse: Ber. für $C_{36}H_{49}NO_{12} \cdot HAuCl_4$.

Procente: C 42.06, H 4.86, Au 19.18.

Gef. » » 42.24, » 5.19, » 19.35.

Nitrat, $C_{36}H_{49}NO_{12} \cdot HNO_3$. Die pulverisirte und in Wasser suspendirte Base geht auf Zusatz von etwas Salpetersäure leicht in Lösung. Fügt man jetzt etwas conc. Säure tropfenweise hinzu, so scheidet sich das Nitrat beim Rühren schön krystallisirt aus. Unter dem Mikroskope beobachtet man neben dünnen, langgestreckten Säulen auch derbe Krystalle, welche an der einen Kante scharf zugespitzt, an der gegenüberliegenden stumpf sind, sodass sie beilartig erscheinen; daneben finden sich zuweilen dünne, sechsseitige Plättchen. Das Salz wurde zur Analyse nochmals aus Wasser unter Zusatz von etwas Salpetersäure umkrystallisirt und schmolz dann unter Zersetzung bei $185-186^{\circ}$.

Analyse: Ber. für $C_{36}H_{49}NO_{12} \cdot HNO_3$.

Procente: C 57.06, H 6.66.

Gef. » » 58.05, » 7.22.

Rhodanat. Selbst stark verdünnte, saure Lösungen des ψ -Aconitins geben mit Rhodankalium eine Fällung, welche aus centrisc gruppirten, bei $195-200^{\circ}$ sich zersetzenden Nadelchen besteht.

Auch das Rhodanat des gewöhnlichen Aconitins ist schwer löslich; dasselbe schmilzt bei $190-195^{\circ}$.

Picro- ψ -aconitin, $C_{34}H_{47}NO_{11}$.

Zur Spaltung des ψ -Aconitins wurden 5 g desselben in pulverisirtem Zustande mit ca. 100 ccm Wasser unter Rückfluss bis zur Lösung gekocht, was etwa 6—8 Stunden Zeit erforderte. Da selbst die stark concentrirte Lösung — abweichend von den bei der Verarbeitung des Aconitins gemachten Beobachtungen — keine Krystalle absonderte, so wurde bei den späteren Operationen das Eindampfen unterlassen und die erhaltene Flüssigkeit direct mit Soda zersetzt. Am besten verfährt man dabei in der Weise, dass man die Lösung mit wenig Aether überschichtet, Soda tropfenweise hinzufügt und die jedesmal entstehende Fällung in den Aether schüttelt. Letzterer ist bald derartig gesättigt, dass er einen Theil der gelösten Base in schönen Krystallen ausscheidet und dadurch zu neuer Aufnahme der zuerst amorph ausfallenden Verbindung befähigt wird. Sowie durch Soda keine Trübung mehr hervorgebracht wird, filtrirt man von den

Krystallen ab und lässt das Filtrat in gelinder Wärme stehen, wobei sich die noch gelöste Base krystallisiert ausscheidet¹⁾. Sollte sich das Picro- ψ -aconitin infolge einer Verunreinigung amorph aus der Aetherlösung absondern, so genügt es, die Base durch das unten beschriebene Jodhydrat zu führen, und dieses Salz, wie oben geschildert, zu zersetzen.

Die so gewonnenen Krystalle bestehen aus weissen, derben Krystallsäulen, welche fast bei derselben Temperatur wie das ψ -Aconitin, nämlich bei 210° , glatt schmelzen. Von letzterem sind sie aber schon dadurch leicht zu unterscheiden, dass sie das charakteristische Prickeln nicht mehr erzeugen. Auch vermögen sie kein krystallisiertes Nitrat zu bilden und ihr Goldsalz ist schon in kaltem Alkohol leicht löslich, während dasjenige des ψ -Aconitins sich erst beim Kochen löst. Die Krystalle wurden bei 100° ohne Gewichtsverlust getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{34}H_{47}NO_{11}$.

Procente: C 63.25, H 7.28.

Gef. » » 63.25, » 7.76.

Jodhydrat, $C_{34}H_{47}NO_{11} \cdot HJ$. Fügt man zur Lösung der Base in verd. Essigsäure Jodkalium, so fällt ein bald erstarrendes Oel. Aus wässrig-spirituöser Lösung scheiden sich langgestreckte, centrisch gruppirte Säulen ab, welche bei 205 — 207° unter Zersetzung schmelzen. Die bei 100° getrocknete Substanz wurde analysirt.

Analyse: Ber. für $C_{34}H_{47}NO_{11} \cdot HJ$.

Procente: C 52.77, H 6.20.

Gef. » » 52.86, » 6.42.

Die Ausbeute an Picro- ψ -aconitin beträgt etwa zwei Drittel des verarbeiteten Alkaloids. Zur Gewinnung der ausserdem gebildeten Spaltungsproducte wurde das oben erhaltene Filtrat (A) in gelinder Wärme verdunstet. Der Rückstand, welcher an Chloroform nur wenig ψ -Aconin abgab, wurde alsdann in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure in schwachem Ueberschuss versetzt und ausgeäthert. Die ätherische, mit Wasser gewaschene Lösung hinterliess etwas Veratrum-säure. Zur Gewinnung der Essigsäure wurde die ausgeätherte, schwefelsaure Flüssigkeit destillirt. Bei einem quantitativ durchgeführten Versuch ergab das Destillat bei der Titration 8 pCt. Essigsäure, während die Theorie 8.7 pCt. erfordert. Zur Identificirung der Säure wurde dieselbe auch in den Ester und das Silbersalz übergeführt.

Pseudoaconin, $C_{25}H_{39}NO_8$.

Das Picro- ψ -aconitin wird durch etwa fünfständiges Kochen mit gesättigter, frisch bereiteter Kalilauge weiter gespalten. Verdünnt man das Reactionsproduct mit Wasser und dampft dann in offener

¹⁾ Die weitere Verarbeitung dieses Filtrats (A) siehe weiter unten.²⁾

Schale ein, so scheidet sich aus der concentrirten Lösung (B) eine honigartige Masse ab, welche mechanisch herausgefräht werden kann. Beim Auflösen in Chloroform hinterliess dieselbe einen Rückstand, welcher abfiltrirt und in die Schale zurückgegeben wurde. — Wird die Chloroformlösung in gelinder Wärme eingedunstet, so hinterbleibt ein syropöser Rückstand, der beim Reiben krystallinisch erstarrt. Die so erhaltene Substanz scheint Krystallchloroform zu enthalten, da die feste, auf Thon an der Luft getrocknete Masse beim Einstellen in den Exsiccator unter Chloroformabgabe weich wird. Sie wurde nicht weiter untersucht, sondern gleich in wenig heissem Aceton gelöst, welcher beim Erkalten prachtvolle, bis fünf Millimeter grosse Krystalle absonderte, welche glatt bei $86-87^{\circ}$ unter Aufschäumen schmelzen. — Dieselben sind chlorfrei, enthalten aber ein Molekül Aceton, welches bei $60-65^{\circ}$ noch nicht entweicht, da die Krystalle bei dieser Temperatur keinen Gewichtsverlust erleiden. Zum Nachweis des Acetons wurde die Verbindung in einem Luftstrome im kochenden Wasserbad eingeschmolzen und das entweichende Aceton in Wasser eingeleitet. In der wässrigen Lösung liess sich dasselbe durch die Jodoformprobe und die Indigoreaction leicht nachweisen. Der Gewichtsverlust beträgt nach etwa halbstündigem Trocknen bei 100° nur circa 7 pCt., während die Theorie 10.7 pCt. erfordert. Um die letzten Antheile des Acetons aus der sehr zähen, geschmolzenen Masse auszutreiben, empfiehlt es sich, letztere öfter umzurühren; aber auch dabei wurden in drei Versuchen nur 10.1, 9.2 und 9.55 pCt. Gewichtsverlust festgestellt. Der Rückstand, welcher keinen scharfen Schmelzpunkt zeigt, lässt sich durch Auflösen in Aceton sofort wieder zur Krystallisation bringen. Von drei Analysen, welche mit verschiedenen Präparaten ausgeführt wurden, ergab nur eine scharf stimmende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_{25}H_{39}NO_8$.

Procente: C 62.37, H 8.10

Gef. » » 61.60, 62.12, 61.83, » 8.8, 8.28, 7.77.

Von der Acetonverbindung wurden zwei Präparate verschiedener Darstellung analysirt.

Analyse: Ber. für $C_{25}H_{39}NO_8 + C_3H_6O$.

Procente: C 62.33, H 8.34.

Gef. » » 61.98, 62.25, » 8.75, 8.73.

Ber. Procente: $4(OCH_3)$ 23.00.

Gef. » » 22.20, 21.98.

Hrn. Privatdocent Dr. Hermann Traube verdanken wir folgende Mittheilung:

Krystallform: Rhombisch-hemiëdrisch.

$a : b : c = 0.95462 : 1 : 1.37350$.

Beobachtete Formen: (001), (011), (101) und K ($\bar{1}\bar{1}1$).

	Gemessen	Berechnet
110 : $\bar{1}\bar{1}0$	79° 29'	—
001 : 101	55° 12'	—
101 : $10\bar{1}$	69° 30'	69° 36'
$\bar{1}\bar{1}0$: $\bar{1}\bar{1}1$	28° —	28° 4'
$\bar{1}\bar{1}1$: 001	61° 30'	61° 56'
$\bar{1}\bar{1}1$: 101	34° —	34° 20' 38"
101 : 110	50° 12'	49° 19' 17"

Die schwach gelblichen bis schwach bräunlichen, durchsichtigen Krystalle sind oft nach der Basis tafelförmig, bisweilen stark verzerrt. Die Pyramide tritt stets als Sphenoïd ($\bar{1}\bar{1}1$) auf. Da die Krystallflächen meist matt und stark angeätzt sind, konnten zum Theil nur approximative Messungen ausgeführt werden, die von den berechneten Werthen stark abweichen. Ebene der optischen Axen ist bc, c erste Mittellinie, positive Doppelbrechung.

Die Krystalle lösen sich beim Erwärmen mit Wasser zu einer alkalischen Flüssigkeit, welche Fehling'sche Lösung nicht reducirt und beim Verdunsten einen amorphen Firniss hinterlässt. Die Darstellung krystallisirter Salze ist uns nicht gelungen.

Die alkalische Lösung (B), aus welcher das ψ -Aconin entfernt worden ist, wird weiter eingetrocknet, mit Chloroform erschöpft, welches noch etwas Base aufnimmt, dann in Wasser gelöst und schwefelsauer gemacht. Beim Ausschütteln mit Aether gehen reichliche Mengen von Veratrumsäure (Schmp. 179°) in denselben. Bei einem Versuch wurden 25 pCt. gewonnen, während theoretisch 28.2 pCt. entstehen sollen.

Analyse: Ber. für $C_9H_{10}O_4$.

Procente: C 59.34, H 5.5.

Gef. » » 59.64, » 5.58.