**XLVI. Ueber die durch Kali aus den Halogenalkylaten
des Papaverins entstehenden Basen;**

von

Ad. Claus.

Das am 26. September ausgegebene diesjährige Augustheft der Wiener chem. Monatshefte bringt S. 773 über den in der Ueberschrift bezeichneten Gegenstand eine Veröffentlichung, welche so auffallende Behauptungen und so curiose Angriffe gegen mich und einige meiner Schüler enthält, dass ich dieselben nicht wohl ohne Berichtigungen übergehen kann! Um jedoch diese nothwendigen Berichtigungen, soweit nur irgend thunlich, rein sachlich zu halten, scheint es mir am geeignetsten, zunächst eine kurze ganz objective Zusammenstellung der vorliegenden Thatsachen vorzuschicken, und diesen sodann die von Goldschmiedt in seiner oben bezeichneten Publication gethanen Behauptungen gegenüberzustellen. Es wird, so denke ich, ausser dieser einfachen Gegenüberstellung keiner eingehenderen Kritik weiter bedürfen, um die Wahrheit mit Sicherheit erkennen zu lassen!

In Fortsetzung meiner früheren Arbeiten über die Chinaalkaloide, das Chinolin etc. hatte ich im Jahre 1885¹⁾ in Gemeinschaft mit Ritzefeld eine Untersuchung über Narcëin und daran direct anschliessend²⁾ gemeinschaftlich mit Huetlin eine solche über Papaverin veröffentlicht. Nachdem in der ersteren ziemlich ausführlich die durch Einwirkung von Kali aus den Halogenalkylaten des Narcëins entstehenden Basen (Methylnarcëin, Benzylnarcëin) und die für ihre Charakterisirung wichtigen Reactionen beschrieben sind, wird in der zweiten Abhandlung, nach kurzer Beschreibung einiger Halogenalkylate des Papaverins, S. 1579 ausdrücklich hervorgehoben, dass diese Derivate des Papaverins sich gegen Kali ebenso verhalten, wie die entsprechenden Alkylate der Chinaalkaloide und des Narcëins. Der Wortlaut dieser unserer

¹⁾ Ber. 18, 1569.

²⁾ Das. S. 1576.

Angabe, der für die Beurtheilung von Goldschmiedt's Auslegungsweise (s. w. u.) Bedeutung hat, ist folgender:

„Auch die Halogenalkyladditionsprodukte des Papaverins erleiden bei anhaltendem Kochen mit Kali- oder Natronlauge Zersetzung in dem Sinne, dass Halogenwasserstoff abgespalten, und eine neue tertiäre alkylirte Base erhalten wird. Der Verlauf der Reaction ist genau so, wie er früher für die Zersetzung der entsprechenden Derivate der Chinaalkaloide und in der vorhergehenden Abhandlung für die Derivate des Narceins beschrieben ist. Hr. Huetlin ist mit der genaueren Untersuchung dieser alkylirten Papaverine soeben noch beschäftigt, doch sei schon hier hervorgehoben, dass deren Derivate sich von den isomeren additionellen Abkömmlingen des Papaverins, sowie von den aus den Ammoniumoxydhydraten dargestellten Derivaten (die natürlich mit den letzteren identisch sind) ganz wesentlich und scharf unterscheiden. Ihre Salze nämlich, die sämmtlich in Wasser leicht löslich sind, können nicht in krystallisirtem Zustande erhalten werden; sie werden durch verdünntes Ammoniak sofort unter Abscheidung der Base zerlegt und liefern Platinsalze, die durchweg Krystallwasser zu enthalten scheinen.“

Einige Zeit später erschien eine Abhandlung Goldschmiedt's¹⁾, in welcher nachgewiesen wurde, dass die Zusammensetzung des reinen Papaverins nicht, wie man damals ziemlich allgemein annahm, der Formel $C_{21}H_{21}NO_4$, sondern der ursprünglich und zuerst von Merck aufgestellten Formel $C_{20}H_{21}NO_4$ entspricht, und dass man die, der ersteren Zusammensetzung etwa entsprechenden, Präparate des Handels durch Reinigen über das Oxalat leicht auf die richtige Zusammensetzung bringen kann. Sobald wir von dieser interessanten Beobachtung Goldschmiedt's Kenntniss bekamen, unterwarfen wir natürlich sofort unser Papaverin — welches ebenfalls von Merck bezogen war, und theils direct, theils nach der Reinigung durch Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzp. 146° — 147° (uncorr.), sowie bei der Analyse die Zusammensetzung $C_{21}H_{21}NO_4$ zeigte, auch durch weiteres fractionirtes Umkrystallisiren aus Alkohol in keiner der letzteren Eigen-

¹⁾ Wien. Mon. 6, 667.

schaften veränderlich war — der Reinigung nach Goldschmidt's Angaben mittelst des Oxalates, und fanden dieselben vollständig bestätigt. Auch unser Papaverin zeigte nach dieser Reinigung die Zusammensetzung mit 20 Kohlenstoffatomen im Molekül, ohne dass es uns, bei einem besonders zu diesem Zweck mit einer grösseren Menge der käuflichen Base angestellten Versuch, gelang, eine bestimmte Substanz aufzufinden, deren Entfernung als der Grund für die Aenderung in der Zusammensetzung unserer Base anzusehen wäre. Selbstverständlich wurde in der Dissertation Dr. Huetlin's, die übrigens schon lange vorher, ehe wir diese Versuche beendet hatten, zum Druck kam, die Formel mit 21 C-Atomen für das Papaverin beibehalten, da alle von Huetlin in derselben beschriebenen Präparate, wie die zahlreichen Analysen zur Evidenz zeigen, in der That dieser Zusammensetzung entsprechen. Später haben wir dann bei Wiederholung unserer Untersuchung mit über das Oxalat gereinigtem Papaverin gefunden, dass, — ebenso wie für das Papaverin selbst mit der Aenderung seiner Zusammensetzung von C_{21} zu C_{20} keine wesentliche Veränderung im chemischen Verhalten, ja nicht einmal im Schmelzpunkt eine nennenswerthe Aenderung verbunden ist, — so auch die mit dieser Base erhaltenen Derivate, vielleicht abgesehen von ganz untergeordneten Differenzen im Schmelzpunkt etc., mit unseren früheren Angaben, namentlich was das chemische Verhalten anbetrifft, vollkommen übereinstimmen. Wir hatten daher zunächst wenigstens, wie schon früher gesagt, keinen Grund auf den Gegenstand zurückzukommen.

Im Jahre 1888 aber erschien dann eine Abhandlung in den Wiener Monatsheften¹⁾, in welcher die Einwirkung von Kali auf die Halogenalkyladditionsprodukte des Papaverins wie etwas ganz Neues beschrieben wurde. Der Verfasser, Herr Stransky, der, wie er selbst angiebt, seine Versuche nach der von mir und Ritzfeld bei der Narcëinreaction ausführlich gegebenen Vorschrift — also ganz ebenso wie Huetlin und ich auch — ausgeführt hat, kommt, auf

¹⁾ Wien. Mon 9, 751.

Grund seiner Analysen, zu dem auch für ihn „eigenthümlichen“ Resultat, dass die aus dem Bromäthylat und dem Chlorbenzylat entstehenden Basen Diammoniumoxyde seien, dass die aus dem Jodmethylat entstehende Base dagegen ein Ammoniumhydroxyd sei. Diese Basen beschreibt er — theilweise in Uebereinstimmung mit unserem Befund — als in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Im Gegensatz zu unseren Angaben aber hebt Stransky hervor, dass diese Basen mit den entsprechenden Säuren wieder die ursprünglichen Halogenalkylate des Papaverins liefern. Erst am Schluss seines Aufsatzes¹⁾ sieht sich Stransky zu einem sehr nebensächlichen Citat unserer Arbeit veranlasst, indem er, offenbar unsere Mittheilung missverstehend, sagt: „Claus und Huetlin erwähnen beiläufig (!), dass sich bei anhaltendem Kochen mit Kali . . . etc.“! Dass wir die Kalireaction nicht beiläufig erwähnen, sondern dass sie für uns die Hauptsache ist, das wird für Jeden, in diesem Theil der chemischen Literatur bewanderten, ausser Zweifel sein! Uebrigens betont Stransky hier am Schluss noch einmal ausdrücklich, dass die Platindoppelsalze seiner bei gleicher Behandlung erhaltenen Basen wasserfrei seien.

Diese Abhandlung Stransky's kam mir erst im October²⁾ vorigen Jahres zur Kenntniss, und da es mir um eine rasche Antwort auf die schon vom Juli datirte Publication zu thun war, so fügte ich der zur Einsendung an die Redaction dieses Journals fertiggestellten Abhandlung von Edinger und mir über das Isochinolin den folgenden Anhang³⁾, den ich im Wortlaut wiedergebe, an:

„Nur in Betreff des Papaverins muss schon hier erwähnt

¹⁾ Wien. Mon. 9, 761.

²⁾ Die Augusthefte der Wien. Monatsh. kommen uns hier in der Regel erst so spät — in diesem Jahre z. B. erst am 23. October — durch den Buchhandel zu. Da in den Augustheften meist Abhandlungen stehen, die schon vom Juli datirt sind, so ist bei Reclamationen, sei es wegen Citationen, sei es wegen Prioritätsansprüchen darauf Rücksicht zu nehmen, dass das Augustheft z. B. nicht im August, sondern erst Ende September (in diesem Jahr 26. September) ausgegeben und noch mehrere Wochen später erst uns in Deutschland zugänglich wird.

³⁾ Dies. Journ. [2] 38, 495.

werden, dass die neueren Angaben von Stransky, welcher in den „Wiener Monatsheften“ eine Wiederholung der von mir und Huetlin früher vorgenommenen Untersuchungen, aber mit wesentlich anderer Auslegung der Resultate veröffentlicht, geradezu unverständlich sind. Wie bekannt, hatten Huetlin und ich unsere Versuche über das Papaverin damals mit einem Material ausgeführt, von dem Goldschmiedt einige Zeit später nachwies, dass es nicht das ganz reine Alkaloïd repräsentirt: Selbstverständlich haben wir danach mit dem nach Goldschmiedt's Vorschrift gereinigten Papaverin (Schmelzp. 147° uncorr.) unsere Versuche wiederholt. Da wir aber dabei, abgesehen von kleinen Differenzen im Schmelzpunkt etc., keine wesentlichen Unterschiede unseren früheren Angaben gegenüber gefunden haben, so schien uns ein wiederholtes Zurückkommen auf dieselben unnöthig.“

„Der Notiz Stransky's gegenüber aber erscheint es uns jetzt, um Missverständnissen vorzubeugen, geboten, ausdrücklich zu erklären, dass auch die Halogenalkyladditionsprodukte des reinen Papaverins sich genau so verhalten, wie wir es früher beschrieben haben, und wie es der oben für das Isochinolin gegebenen Darstellung entspricht.“

„Das Papaverinmethyljodid: $C_{20}H_{21}NO_4 \cdot CH_3J$ krystallisirt in kleinen gelben Blättchen, welche nach Verlust ihres Krystallwassers¹⁾ bei 193° — 195° uncorr. schmelzen. Dieselben geben mit Silberoxyd eine in Wasser lösliche Base, welche ein kohlen-saures Salz bildet, und deren andere Salze mit den entsprechenden Methylhalogenadditionsprodukten des Papaverins identisch sind. Vor allen Dingen gilt dies für das Platindoppelsalz, welches kleine gelbe Krystalle bildet, die unverändert aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden können und wasserfrei sind. Mit Kali dagegen liefert das Papaverinjodmethylat eine in kaltem Wasser kaum lösliche, in Aether dagegen ziemlich leicht lösliche Base, die kein kohlen-saures Salz bildet, deren Salze mit den entsprechenden Additionsprodukten des Papaverins zwar gleich zusammengesetzt, aber nicht identisch sind, deren Platindoppelsalz nicht krystallinisch, mit Wasser nicht ohne Zersetzung zu kochen ist und 1 Mol. Krystallwasser enthält.“

¹⁾ „Gefunden 19,8% (auf 130° erhitzt): berechnet für $7H_2O$ 20,7%.“

„Bei den früheren Analysen wurden gefunden:

H_2O : 1,77% 1,51% 1,97%,

während die Formel $(\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{NO}_4, \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4 + 11\text{H}_2\text{O}$ 1,50% verlangt.“¹⁾

„Bei einem neuen aus reinem Papaverin dargestellten Präparat wurden 1,56% Wasser gefunden, während sich auf die Formel:

$(\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{NO}_4, \text{CH}_3 \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4 + 11\text{H}_2\text{O}$ 1,58% H_2O

berechnen.“

Wie man sieht, ist dieser Nachtrag über das Papaverin von mir und Hüetlin, und gehört nicht direct zu der Arbeit von Edinger und mir. Da jedoch unsere Untersuchung über das Isochinolin²⁾ ergeben hat, dass diese Base in Betreff des Verhaltens ihrer Halogenalkylate gegen Kali dem Papaverin vollkommen analog ist, so fügte sich unsere Notiz über das Papaverin, die ich auf andere Weise nicht so schnell hätte zum Abdruck bringen können, hier als Anhang gewissermassen naturgemäss an. Leider ist durch eine Verwechslung

¹⁾ Beiträge zur Kenntniss des Papaverins. Inaug.-Diss. Freiburg 1886, S. 58.

²⁾ Goldschmiedt hat S. 773 Anm. 3, Edinger und mir vorgeworfen, es wäre uns entgangen und wir hätten übersehen, dass er vor kurzem drei Additionsprodukte des Isochinolins beschrieben habe; er sagt: „Claus und Edinger leiten ihre Arbeit mit dem Satze ein: Von den Additionsprodukten des Isochinolins etc. etc.“ — Dieses Citat Goldschmiedt's ist unrichtig! Wir leiten unsere Arbeit mit dem folgenden Satz wörtlich ein:

„Im Anschluss an die früheren Untersuchungen über die Chinaalkaloide, das Narcein, das Papaverin, das Chinolin etc. musste es von besonderem Interesse erscheinen, auch für das Isochinolin das Verhalten seiner Additionsprodukte mit Halogenalkylen, einerseits gegen Silberoxyd, andererseits gegen Kalihydrat zu studiren.“

Erst darauf folgt unsere kurze Bemerkung über die Additionsprodukte! — Geht schon daraus hervor, dass wir die letzteren nur ganz nebensächlich erwähnen, so folgt das noch deutlicher aus der Thatsache, dass wir die von uns selbst dargestellten Additionsprodukte nicht einmal im Einzelnen nennen, sondern nur das Jodmethylat besprechen. Wir hätten also kaum Veranlassung gehabt, die von Goldschmiedt dargestellten Verbindungen aufzuführen, wenn wir sie damals wirklich schon gekannt hätten. Allein wir hatten unsere Arbeit schon lange abgeschlossen, als uns das Augustheft der Wien. Monatsh. zu Gesicht kam, und den Anfang derselben nachträglich zu ändern, um etwas hineinzubringen, was gar nicht hinein gehört, dazu lag doch gewiss nicht der allergeringste Grund vor!

der Name Edinger's, der, wie ich deutlich genug ausgedrückt zu haben glaubte, mit dem Anhang gar nichts zu thun hat, in die Discussion über das Papaverin gezogen worden. Indem ich nochmals ausdrücklich constatiere, dass der oben citirte Nachtrag über Papaverin nur Huetlin und mich angeht, bedauere ich dieser unliebsamen Verwechslung nicht dadurch vorgebeugt zu haben, dass für eine auch äusserlich kennbare Trennung, etwa durch einen grösseren Absatz oder durch ausdrückliche Unterzeichnung unserer Namen, gesorgt worden ist.

In seiner Eingangs citirten Abhandlung sagt Goldschmiedt nun zunächst S. 674: „Vor Allem möge die Darstellung Claus', die einer Entstellung¹⁾ gleichkommt, zurückgewiesen werden, wonach Stransky lediglich eine Wiederholung der von Claus und Huetlin vorgenommenen Untersuchung geliefert habe.“ Was Goldschmiedt mir hier in den Mund legt, habe ich niemals gesagt! Im Gegentheil steht gerade in der von Goldschmiedt citirten Bemerkung, die sich übrigens oben (S. 469) wörtlich abgedruckt findet, ausdrücklich: Die neueren Angaben Stransky's, der eine Wiederholung unserer Untersuchungen, aber mit wesentlich anderer Auslegung der Resultate veröffentlicht, seien uns geradezu unverständlich. — Nun dass Stransky unsere Untersuchungen über die Einwirkung von Kali auf die Halogenalkylate des Papaverins wiederholt hat, wird doch im Ernst nach dem oben gegebenen Thatbestand Niemand in Abrede stellen wollen; dass Stransky aber lediglich eine Wiederholung derselben geliefert habe, das werde doch wohl am allerwenigsten ich gesagt haben, oder überhaupt gesagt haben können, da ich ja im Gegentheil einen grossen Theil von dem, was in Stransky's Abhandlung niedergelegt ist, für unrichtig erkläre.

Weiter fährt Goldschmiedt S. 674 fort: „Die citirte

¹⁾ In Betreff des Ausdruckes „Entstellung“ kann ich mich, so weit es den Verfasser angeht, jeder weiteren Bemerkung überheben: Nur der Redaction der Wiener Monatshefte gegenüber muss ich meinem Bedauern und meiner Verwunderung darüber Ausdruck geben, dass von dieser, meines Wissens sonst streng auf gewählten, vornehmen Ton haltenden wissenschaftlichen Zeitschrift dieser — Ausdruck aufgenommen werden konnte.

Abhandlung (von Claus und Huetlin) enthält nämlich über den in Frage stehenden Gegenstand, streng genommen, Nichts.¹⁾ „Am Schlusse derselben wird in einem nur wenige Zeilen umfassenden Anhang mitgetheilt, dass“ — Und nun folgt ein Auszug von unseren, oben S. 466 wortgetreu abgedruckten Mittheilung, wobei allerdings die Hauptsache unserer Angaben, nämlich der Satz: „Der Verlauf der Reaction ist genau so, wie er früher für die Zersetzung der entsprechenden Derivate der Chinaalkaloïde und in der vorhergehenden Abhandlung für die Derivate des Narcëins beschrieben ist,“ von Goldschmidt weggelassen ist! Warum Goldschmidt geglaubt hat, diesen wichtigsten Satz unserer allerdings kurzen, aber jedenfalls alles Nöthige präcis ausdrückenden Angaben weglassen zu sollen, oder zu dürfen, dass weiss ich nicht. Wenn er aber diesen Auslassungsfehler nicht gemacht, sondern unsere Notiz vollständig citirt hätte, dann hätte er jedenfalls keine Veranlassung zu dem an sein Citat direct angeschlossenen Vorwurf gehabt: „Sonst wird über die Eigenschaften der neuen Basen in der Abhandlung nichts berichtet.“ — Auch die weiteren Vorwürfe wegen Mangel an analytischem Material, sowie wegen Mangels an Einzelaugaben über die verarbeiteten Additionsprodukte dürften mit dem Gesagten ihre Abfertigung gefunden haben, man müsste denn den Werth einer Abhandlung wesentlich nach der Anzahl Seiten, die sie umfasst, taxiren!

Von S. 675 an folgen verschiedene Bemerkungen Goldschmidt's, die sich hauptsächlich auf die Zusammensetzung

¹⁾ Uebrigens hat sich Goldschmidt in diesem Citat noch einen, den Sinn wesentlich anders erscheinend lassenden, Fehler zu Schulden kommen lassen. Wir sagen nämlich „Platindoppelsalze, die durchweg Krystallwasser zu enthalten scheinen“; Goldschmidt aber lässt das „durchweg“ aus und citirt „die Krystallwasser zu enthalten scheinen!“ Wie mit dieser Auslassung der Werth der ganzen Angabe ein anderer wird, ist klar! Unsere Angabe sagt aus: Die von uns analysirten Salze enthalten Wasser, und es scheint dieses bei allen Salzen der Fall zu sein; nach dem Citat Goldschmidt's würden wir aber nur auszusagen wagen: Unsere Bestimmungen lassen es noch zweifelhaft, ob überhaupt Wasser in diesen Salzen enthalten ist; und eine solche Bemerkung hätte natürlich gar keinen Werth!

des Papaverins beziehen, auf die ich aber im Einzelnen nicht eingehen kann. Den Missverständnissen und Unrichtigkeiten gegenüber, die sich in diesen Bemerkungen zur Geltung bringen, bemerke ich ein für alle Mal nur das Folgende:

I. Das von uns zu unseren Untersuchungen verwendete Papaverin hat, so lange es nicht durch Oxalsäure gereinigt ist, thatsächlich die Zusammensetzung $C_{21}H_{21}NO_4$, und diese Zusammensetzung bleibt durch alle die von Huetlin analysirten Derivate dieses Präparates unverändert dieselbe. Wenn ich zugegeben habe, dass die Formel nach dem Reinigen über das Oxalat $C_{20}H_{21}NO_4$ ist, so darf Goldschmiedt dies Zugeständniss nicht auf einmal auf das ungereinigte Präparat, wie wir es bei Ausführung der in Huetlin's Dissertation beschriebenen Versuche allein kannten, anwenden wollen, wie er das S. 677 thatsächlich versucht! Was er hier über das in Huetlin's Dissertation beschriebene Platindoppelsalz sagt, ist übrigens nicht allein aus diesem Grund durchaus ungerechtfertigt, sondern gipfelt wieder in einem unvollständigen, um nicht zu sagen: unrichtigem Citat. Denn das, auf die von Goldschmiedt citirte Weise erhaltene Platindoppelsalz hat mit den von Huetlin angegebenen Platinbestimmungen gar nichts zu thun! Und wenn Goldschmiedt einfach sagt: „Der Platingehalt dieses Doppelsalzes entspricht nach Huetlin etc.“, so ist diese Behauptung eben falsch! — Da übrigens der von Goldschmiedt aus Huetlin's Dissertation citirte Satz, in dieser Weise aus dem Zusammenhang gerissen, einen ganz eigenthümlichen, ungünstigen Eindruck machen muss, so halte ich es für meine Pflicht, hier für Huetlin einzutreten durch wortgetreue Wiedergabe des ganzen Zusammenhangs: S. 57 der Dissertation Huetlin's lautet:

„Zu diesem Versuche löste ich die oben erwähnten braun-gelben Rückstände der weingeistigen Lösung in verdünntem Alkohol, setzte 2—3 Tropfen Salzsäure und hierauf Platinchlorid in kleinen Quantitäten zu, so dass nicht sofort die Ausscheidung eines krystallinischen Platindoppelsalzes erfolgte. Erst beim heftigen Schütteln entsteht ein roth-gelbes, klein krystallinisches Doppelsalz, dessen Menge sich zusehends vermehrt und schon an der hellen Farbe seine Reinheit beurkundet.“

„Setzt man zu viel Salzsäure zu, so scheint das Krystallisationsvermögen dieses Platinchloriddoppelsalzes wesentlich beeinflusst zu werden, in Folge dessen es nicht rathsam ist, die schmierige alkylirte Base in Salzsäure zu lösen und sie dann auf Zusatz von Platinchlorid in das Doppelsalz zu verwandeln.“

|| „Eine sehr salzsaure Lösung der Schmiere wurde mit dem dreifachen Volum Alkohol übergossen, Platinchlorid zugefügt und Monate lang sich selbst überlassen, wonach eine geringfügige Menge des Platindoppelsalzes in kleinen Kryställchen erhalten wurde.“ ||

„Durch fractionirte Fällung mit Platinchlorid kann man, wie es scheint, die Doppelverbindung noch etwas reiner erhalten, da der Schmelzpunkt, welcher ursprünglich bei 222° bis 223° lag, auf 205°—206° (uncorr.) herabgedrückt werden konnte.“

„Das über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknete Platinchloriddoppelsalz lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:“

Goldschmiedt hat den durch || || markirten Satz, der ja nur durch den vorhergehenden Satz seinen richtigen Sinn erhält, allein citirt!

II. Für die Frage nach der Natur der durch Kali aus den Additionsprodukten erzeugten Basen ist es absolut gleichgiltig, ob das Molekül des Papaverins 21 oder 20 Atome Kohlenstoff enthält. Und wie wenig durch analytische Bestimmungen zur Aufklärung dieser Frage beigetragen werden kann, dafür werde ich weiter unten gerade aus den von Goldschmiedt aufgeführten Analysen ein schlagendes Beispiel anführen! Der von Goldschmiedt ewig wiederholte Vorwurf, dass Huetlin¹⁾ von einem unreinen Ausgangsmaterial

¹⁾ S. 675 sagt Goldschmiedt wörtlich: „Auch war ich in der Lage den genannten Forschern zahlreiche Unrichtigkeiten bezüglich der Schmelzpunkte, dem Krystallwassergehalt und dergleichen nachzuweisen.“ Dieser Aeusserung Goldschmiedt's gegenüber scheint es mir denn doch geboten, den wahren Sachverhalt zu constatiren. Zunächst hatte Huetlin bei seiner ersten Untersuchung ein, durch längeres Stehen im Exsiccator offenbar verwittertes, Präparat benutzt und in Folge dessen waren wir zu der irrthümlichen Angabe geführt, das Jodmethylat des Papaverins sei wasserfrei und schmelze bei 80°. Diesen Irrthum hat Goldschmiedt corrigirt; allein seine erste Angabe, die Verbindung enthalte 4 Mol. Wasser, hat er nun, eben in seiner neuesten Veröffentlichung, S. 676, selbst wieder verbessern müssen durch Zahlen-

ausgegangen sei, dürfte damit auf seinen wahren Werth, d. h. auf seine vollständige Bedeutungslosigkeit zurückgeführt sein.

angaben, die zeigen, wie schwer es ist, diese Verbindung mit ihrem richtigen Krystallwassergehalt zur Analyse zu bringen.

Eine zweite Thatsache ist die, dass wir für das Bromäthylat den Schmelzp. zu 110° angegeben hatten, und dass Goldschmiedt (Wien. Mon. 6, 695), findet, dass die Substanz bei dieser Temperatur zwar durchsichtig, aber noch nicht wirklich geschmolzen ist. „Der wirkliche Schmelzpunkt“ fährt er fort, „ist schwer bestimmbar und die Substanz ist bei 140° – 145° , wie es scheint, ganz flüssig.“

Eine dritte Bemerkung Goldschmiedt's bezieht sich auf den Wassergehalt des Chlorbenzylates und lautet (S. 698): „dass er nicht in der Lage ist, so bestimmte Angaben darüber zu machen, wie wir das gethan haben, da die Substanz ausserordentlich schnell verwittert und keine übereinstimmenden Werthe liefert.“ — S. 694 endlich findet sich noch die Bemerkung: „Claus und Huetlin sagen (über das Bromäthylat), dass die Substanz ihr Krystallwasser im Exsiccator über Schwefelsäure verliert, ohne den Betrag mitzuthellen. Nach meinen (Goldschmiedt's) Bestimmungen hat es den Anschein, dass die Krystalle $2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ enthalten.“

Ausser diesen, nach meiner Anschauung doch eigentlich kaum erwähnenswerthen, Bemerkungen kann ich auch bei der genauesten Durchsicht des von Goldschmiedt citirten Aufsatzes (Wien. Mon. 6, 692) absolut nichts finden, was das stolze Wort von den zahlreichen Unrichtigkeiten, die er uns nachzuweisen in der Lage gewesen sei, bewahrheiten oder rechtfertigen könnte! — Interessant ist es aber, dass ein ganz ähnliches Versehen, wie bei der ersten Angabe Huetlin's betreffs des Papaverinjodmethyلاتes, Stransky bei seinen Angaben über das Aethylpapaveriniumoxyd passirt ist: Stransky giebt (Wien. Mon. 9, S. 752 unten) den Schmelzpunkt zu 72° an; Goldschmiedt dagegen sagt von dieser Base (Wien. Mon. 10, 678): „sie schmilzt im Krystallwasser unter 100° , wasserfrei, was bisher nicht angegeben worden ist, bei 175° – 180° “. In diesem Fall hält also auch Goldschmiedt die frühere Angabe Stransky's offenbar nicht für eine nennenswerthe Unrichtigkeit, denn er leitet seine eben citirte Schmelzpunktsangabe mit den Worten ein: „Die krystallisirte Base zeigte die von Stransky beschriebenen Eigenschaften; sie schmilzt . . . etc.“

„Dass die Differenzen“, sagt Goldschmiedt (S. 676 Anm.), „keine so geringen sind, als Claus glauben machen möchte, will ich an Beispielen darthun“. Die Angaben, die nun folgen, haben mit diesen Differenzen aber absolut nichts zu thun, sondern zeigen nur, wie schwer es ist, übereinstimmende Zahlen für den Wassergehalt des Jodmethyلاتes zu erhalten. Meine Angabe, die Goldschmiedt hier zu verdächtigen sucht, lautete, dass die Derivate der gereinigten Base, abgesehen von kleinen Differenzen im Schmelzpunkt etc., keine wesentlichen Unterschiede unseren früheren Angaben gegenüber hätten finden lassen. Da-

Zum Ueberfluss aber weise ich noch einmal darauf hin, dass wir in unserer zweiten, S. 469 wortgetreu abgedruckten Mittheilung, die ja doch gerade die Veröffentlichung Goldschmidt's veranlasst hat, „ausdrücklich erklären, dass auch die Halogenalkylate des reinen Papaverins sich genau so verhalten, wie wir früher beschrieben haben, und wie es der oben (dies Journ. [2] 38, 491) für das Isochinolin gegebenen Darstellung entspricht.“

Die Basen, wie sie direct bei ihrer Darstellung durch Kali erhalten werden, sind in der Wärme bräunliche Oele, die allmählich zu weichen, harzähnlichen Massen erstarren, welche bei unseren Versuchen, sie mittelst der verschiedensten Lösungsmittel zu reinigen, zu offenbar immer weniger reinen, immer mehr verharzten Präparaten führten, so dass wir die Versuche, sie im reinen Zustand zu isoliren, aufgegeben haben.¹⁾ Wohl im Unmuth über die unliebsame Form, in welcher die Basen bei den Versuchen, sie zu krystallisiren, erhalten wurden, hat Huetlin in seiner Dissertation für dieselben den drastischen Ausdruck: „Schmiere, schmierig“ gebraucht. Wenn Goldschmidt diesen Ausdruck in seinem Aufsatz, wie es scheint, mit Vorliebe citirt, so ist das Geschmackssache; wenn er aber aus der, von uns doch deutlich genug ausgesprochenen Thatsache, dass wir die Basen im isolirten, freien Zustand nicht rein erhalten konnten, ohne Weiteres das Urtheil zu abstrahiren sich erlaubt (S. 677 unten): „unsere Beobachtungen wären überhaupt an Körpern gewonnen, die als Schmieren bezeichnet würden“ — so ist das gewiss ein starkes Stück — aber doch

mit kann natürlich nicht die auf einem Versehen beruhende, ja schon von Goldschmidt selbst längst als irrthümlich nachgewiesene Angabe, dass das Jodmethylat bei 80° schmelze, gemeint sein. Und es muss Jemand besonders geneigt sein, unsere Worte misszuverstehen, um ihnen diese Deutung zu geben. Für das aus dem nicht gereinigten Papaverin dargestellte Jodmethylat fand Huetlin, wie Goldschmidt selbst aus dessen Dissertation citirt: 21,5% H₂O und den Schmelzp. = 195°—196°. Für das später aus dem gereinigten Papaverin dargestellte Jodmethylat fand Huetlin, (nicht Edinger, wie Goldschmidt citirt): 19,8% H₂O und den Schmelzp. 193°—195°. Und das sind allerdings Differenzen, die nicht der Rede werth sind, und von denen ich nichts glauben machen möchte!

¹⁾ Vergl. dies. Journ. [2] 38, 494.

noch lange nicht das stärkste, was sich Goldschmiedt geleistet hat!

Denn nachdem er im Anfang seines Aufsatzes (S. 674) den Ausspruch gethan, unsere, oben S. 466 citirte Abhandlung enthalte über den in Frage stehenden Gegenstand, streng genommen, „Nichts“, beschäftigt er sich von S. 678 an gerade mit den in dieser Notiz von uns betonten Beobachtungen (Verschiedenheit der Salze der durch Kali entstandenen Basen von den isomeren Additionsprodukten; Fällbarkeit der ersteren durch Ammoniak; Wassergehalt der Platindoppelsalze dieser Basen), um sie durch Wiederholung unserer Versuche — ebenso wie die erst in unserer zweiten Notiz hervorgehobene Nichtbildung von kohlensauren Salzen für diese Basen — nun durchaus¹⁾ bestätigt zu finden. Aber nun nimmt auch Goldschmiedt diese Thatsachen als von ihm beobachtet für sich in Anspruch, indem er bei ihrer Zusammenfassung S. 682 die Bescheidenheit hat, wörtlich das Folgende zu sagen: „Hierbei reflectire ich nur auf meine eigenen Beobachtungen, da ja Claus und seine Schüler reine Basen und auch reine Salze nicht in Händen hatten. Die von mir (d. h. Goldschmiedt) constatirten Differenzen sind zunächst der Umstand, dass ich bei den aus der Base erhaltenen Platindoppelsalzen thatsächlich einen Wassergehalt constatiren konnte, der aber etc. etc. Schwerwiegender scheint mir die Thatsache zu sein, dass Ammoniak die durch Kalilauge erzeugten Basen, wenn auch nur in concentrirten Lösungen, abscheidet, was ich bei den Additionsprodukten nie beobachten konnte!“ — Diesem Citat ein weiteres Wort hinzuzufügen, wäre wohl überflüssig!

„Complicirter“, fährt Goldschmiedt S. 683 fort, „gestaltet sich aber die Sache dadurch, dass nach einem andern Versuch, den ich nun mittheilen will, die beiden Reihen der in Rede stehenden Salze doch als identisch angesehen werden müssen. Ich bin vorläufig nicht in der Lage diesen Wider-

¹⁾ Goldschmiedt stellt das sofortige Eintreten der Ausscheidung der Basen aus den Salzen durch Ammoniak, auch für concentrirte Lösungen, noch in Abrede, doch geträute ich mich, dass er bei nochmaliger Wiederholung unserer Versuche auch über diesen, im Ganzen recht geringfügigen, Punkt zur Uebereinstimmung mit unseren Beobachtungen kommen wird.

spruch aufzuklären und beschränke mich . . . etc. etc.“ — Und nun beschreibt Goldschmiedt im Folgenden, wie er aus einem noch von Stransky stammenden Rest schön krystallisirten Aethylpapaveriniumoxyds, welches auch zu dessen Analysen verwendet worden war, durch Auflösen in Bromwasserstoffsäure und Krystallisirenlassen der Lösung Papaverin-äthylbromid erhalten hat, welches nicht nur den früher von ihm beobachteten Schmelzpunkt,¹⁾ sondern auch die Krystallform dieser Verbindung zeigte, andererseits aber auch durch Ammoniak nach längerem Stehen unter Abscheidung der Base zersetzt wurde!

Nun mir scheint die Erklärung für diese, sich scheinbar widersprechenden Beobachtungen nicht so schwer zu finden. Sie wird sich einfach daraus ergeben, dass eben das schön krystallisirte, sogenannte Aethylpapaveriniumoxyd Stransky's keine reine Verbindung, kein einheitliches, chemisches Individuum ist, und dass desshalb aus demselben durch Bromwasserstoffsäure ein Gemisch des Papaverinbrom-äthylates und des bromwasserstoffsäuren Salzes des Aethylpapaverines erhalten wird! Die Krystalle des ersteren waren durch das letztere verunreinigt und daher die Reaction mit Ammoniak!

Wie weit damit auch die Verhältnisse der neueren krystallographischen Bestimmungen des Herrn Fullon zusammenhängen, wird sich vielleicht später ergeben: Die Beantwortung der von diesem gemachten Bemerkungen muss Herrn Beckenkamp vorbehalten bleiben.

Für mich ist zur weiteren Begründung meiner oben ausgesprochenen Ansicht betreffs der Unreinheit des Stransky'schen Präparates eine andere Thatsache von entscheidender Bedeutung, die sich aus dem Vergleich der von Stransky und der von Goldschmiedt über das sogenannte Aethylpapaveriniumoxyd gemachten Angaben ergibt. Nach Stransky (Monatsh. 9, 753) ist dieses Präparat in Aether leicht löslich;²⁾ Goldschmiedt dagegen sagt (Monatsh. 10, 679) aus-

¹⁾ Nach diesen Beobachtungen, wie sie in den Wien. Mon. 6, 695 beschrieben sind, ist jedoch der wirkliche Schmelzpunkt schwer bestimmbar!

²⁾ Und diese Angabe kann nicht wohl als auf einem Irrthum, oder auf einem Versehen beruhend angenommen werden, da dieselbe

drücklich, dass seine Base in Aether unlöslich ist! Trotzdem aber giebt Goldschmiedt kurz vorher (S. 678) an, „die krystallisirte Base zeigte die von Stransky beschriebenen Eigenschaften!“ Und die von ihm ebenda angeführte Analyse stimmt auch bis zu einem gewissen Grad mit den früher von Stransky gegebenen Zahlen überein!

Man wird nun wohl diesen Daten gegenüber kaum einen Irrthum begehen, wenn man daraus den Schluss zieht, dass die durch die Kalireaction von Stransky erhaltenen Krystalle eine nichteinheitliche Substanz repräsentiren, aus welcher, je nachdem, durch Umkrystallisiren und Reinigen bald die in Aether lösliche, bald die in Aether unlösliche Substanz gewonnen wird. Dabei ist es jedenfalls auffallend, dass diese beiden doch entschieden ganz verschiedenen Körper bei der Analyse nahezu gleiche Resultate ergeben haben, eine Thatsache, welche meine oben ausgesprochene Ansicht auf das treffendste bestätigt, dass für die hier behandelte Frage nach der Natur dieser Basen durch analytische Bestimmungen kaum etwas¹⁾ zu erreichen oder zu beweisen ist!

Andererseits aber zeigen die zuletzt hervorgehobenen Thatsachen in recht drastischer Weise, wie wenig Berechtigung und Veranlassung gerade Goldschmiedt dazu hatte, unsere Angabe, dass die Isolirung dieser Basen in reinem Zustand mit grossen Schwierigkeiten verbunden sein dürfte und uns nicht gelungen ist, so absprechend zu behandeln und dagegen die Reinheit der von Stransky und ihm dargestellten Krystalle immer wieder hervorzuheben!

Auf die für Herrn Stransky gewiss wenig rühmliche Geschichte von dem Wassergehalt der Platindoppelsalze will ich gar nicht weiter eingehen. — Ich hoffe jedoch, ähnlichen unberechtigten Angriffen Goldschmiedt's in unserer Literatur nicht wieder begegnen zu müssen.

Angabe für die aus dem Chlorbenzylat und für die aus dem Jodmethylat erhaltenen Krystalle ausdrücklich wiederholt ist.

¹⁾ Vergl. dies. Journ. [2] 38, 494.