

der  $\alpha$ -bromsubstituirten Fettsäureester beschäftigt. Zu diesem Zwecke wurde  $\alpha$ -Bromcapronsäureester bereitet nach dem Verfahren, das der Eine von uns im Juni 1887 beschrieben hat. Die Ausbeute an reinem, zwischen 205—220<sup>o</sup> (Hauptmenge 210—215<sup>o</sup>) unter geringer Zersetzung siedendem  $\alpha$ -Bromcapronsäureäthylester beträgt 90 pCt. der Theorie. Hell<sup>1)</sup> giebt für  $\alpha$ -Bromcapronsäureäthylester den Siedepunkt 205—210<sup>o</sup> an. Auf diese Weise erweist sich die von dem Einem von uns zuerst angewandte Methode (Brom auf Bromanhydrid der betreffenden Säure in offenen Gefässen und bei niedriger Temperatur einwirken zu lassen) als sehr praktisch, und ohne Zweifel werden auch die höheren Fettsäuren unter diesen Bedingungen sehr leicht in  $\alpha$ -bromsubstituirt Fettsäureester übergehen. Wie einfach und bequem diese Methode ist, ist aus einer späteren Abhandlung des Prof. Volhard<sup>2)</sup> zu ersehen, der sich auch mit der Bromirung der Fettsäuren beschäftigte<sup>3)</sup>.

Eine ausführlichere Abhandlung über unsere Arbeit wird demnächst im Journ. d. russ. Chem. Gesellsch. publicirt werden.

Odessa. Organisches Universitätslaboratorium.

### 628. P. Drawe: Ueber die Unterphosphorsäure und einige neue Salze derselben.

(Eingegangen am 7. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als Th. Salzer im Jahre 1877 seine erste Abhandlung »Ueber die Unterphosphorsäure« veröffentlichte und derselben drei weitere über denselben Gegenstand folgen liess, lenkte er die Aufmerksamkeit der anorganischen Chemiker auf ein seit langem nicht mehr bebautes Feld der Forschung. Während man bis dahin annahm, dass bei der langsamen Oxydation des Phosphors an feuchter Luft ein Gemenge von Phosphorsäure und phosphoriger Säure entstände, zeigte Salzer, dass sich bei diesem Prozesse noch eine Säure bildet, welche man bis dahin übersehen hatte. Er isolirte dieselbe in Form eines schwerlöslichen Natriumsalzes und nannte sie Unterphosphorsäure. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel  $H_4P_2O_6$  ausgedrückt; beim

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2218.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 242, 62.

<sup>3)</sup> Ueber die Bromirung der Bernsteinsäure und Korksäure siehe Hell, diese Berichte XIV, 891; XV, 142; XXI, 1726.

Aufbewahren zersetzt sie sich. Das bemerkenswertheste der von Salzer dargestellten Subphosphate ist das saure Natriumsalz,  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ , welches wegen seiner Schwerlöslichkeit (1 : 45) und seiner Krystallisationsfähigkeit leicht rein zu erhalten ist, sich an der Luft nicht verändert und sich vorzüglich zur Darstellung anderer unterphosphorsaurer Salze eignet.

Bei der Absicht, neue Salze der Unterphosphorsäure darzustellen, kam es mir zunächst darauf an, eine möglichst ergiebige Quelle für das saure Natriumsalz ausfindig zu machen. Dieses ist mir in soweit gelungen, als ich durch eine Abänderung der Salzer'schen Darstellungsmethode eine fast doppelt so grosse Ausbeute erhielt als Salzer.

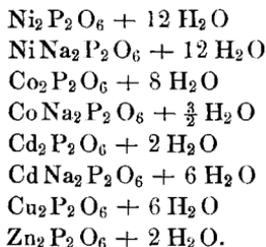
Diese Abänderung bestand darin, dass ich die Oxydationsproducte in einer 25 procentigen Lösung von Natriumacetat auffing, wobei das saure Natriumsubphosphat entstand unter Freiwerden von Essigsäure. Den Apparat, dessen ich mich bediente, bildete ich dem Salzer'schen nach: Phosphorstangen wurden in Fläschchen von 5 cm Durchmesser und 10 cm Höhe gethan und soviel der Natriumacetatlösung hineingegossen, dass der Phosphor 1 cm herausragte. An Bindfäden, welche um die weiten Mäse der Fläschchen geschlungen waren, wurden dieselben zu 5 bis 8 in irdene Töpfe gestellt; die freien Enden der Bindfäden fielen über den Rand des Topfes, welcher mit einer Glasplatte bedeckt wurde. Der hierdurch hergestellte Abstand von 1 bis 2 mm zwischen Topf und Platte gestattete der für die Oxydation des Phosphors erforderlichen Luftmenge den Zutritt und regulirte denselben so, dass eine Entzündung des Phosphors verhindert wurde. Die Ausbeute bestimmte ich in der Weise, dass ich den Phosphor vor und nach der Oxydation wog und das Gewicht des nach einmaligem Umkrystallisiren erhaltenen sauren Natriumsubphosphats ermittelte. Bei einem dieser Versuche hatte ich anfangs 696.5 g Phosphor, nachher 526.5; während des viertägigen Stehens an der Luft bei einer Temperatur von 10 bis 15° C. waren mithin 170 g Phosphor oxydirt worden, welche sich in 45 Fläschchen und 7 irdenen Töpfen befanden. Ich erhielt 93.2 g  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ , welche 18.4 g Phosphor oder 10.8 pCt. des im ganzen oxydirten enthielten. Es war dies aber keineswegs die ganze Menge der entstandenen Unterphosphorsäure, denn ein Theil derselben ging beim Umkrystallisiren verloren, ein weiterer wurde durch die andern in Lösung befindlichen Natriumsalze am Auskrystallisiren verhindert.

Meine Versuche, neue Salze der Unterphosphorsäure darzustellen, z. B. das Nickelsubphosphat, begann ich in der Weise, dass ich Lösungen von Nickelsulfat und saurem Natriumsubphosphat mischte und eine Lösung von Natriumacetat zusetzte, um die bei dem Prozesse frei werdende Schwefelsäure zu binden, welche sonst einen beträchtlichen Theil des entstehenden Nickelsalzes in Lösung hält. Meine

Analysen des hellgrünen Niederschlags wiesen jedoch derartige Abweichungen unter einander auf, dass ich nothwendig annehmen musste, ich hätte es mit einem Salzgemenge zu thun. Diese Vermuthung bestätigte sich, als ich das Mikroskop zu Hülfe nahm, unter welchem ich in dem Niederschlage deutlich zwei Krystallformen unterschied, die eine in Prismen, die andere in sechseckigen Tafeln auftretend. Die Prismen erschienen allein, wenn ich den vorhin erwähnten Zusatz von Natriumacetat unterliess. Im Laufe der Arbeit fand ich, dass die beiden Krystallformen sich auch bildeten, wenn ich die Lösung von Nickelsulfat mit dem normalen Natriumsubphosphat,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 + 10\text{H}_2\text{O}$ , mischte, welches ich nach Salzer's Angabe aus dem sauren Salze darstellte. Nur mit Hülfe des normalen Salzes gelang mir die Reindarstellung des tafelförmigen Nickelsalzes, und auch für die Darstellung des andern prismatischen ist es zweckmässiger zu verwenden als das saure Natriumsubphosphat.

Das in Prismen auftretende Salz, welches die Analyse als das normale Nickelsubphosphat auswies, gewann ich in grösserer Menge dadurch, dass ich eine verdünnte, warme Lösung von  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 + 10\text{H}_2\text{O}$  unter Umrühren in einen Ueberschuss von warmer Nickelsulfatlösung eintrug. Das sechseckig-tafelförmige, dem hexagonalen System angehörige Salz war ein Doppelsalz: Nickel-Natriumsubphosphat. Seine Reindarstellung gelang in der Weise, dass ich stark verdünnte und auf  $0^\circ$  abgekühlte Lösungen in Anwendung brachte und die Lösung des Nickelsulfats in dünnem Strahl in eine einen Ueberschuss enthaltende Lösung von normalem Natriumsubphosphat einfliessen liess, wobei letztere Lösung beständig umgerührt wurde. Die Niederschläge wurden in beiden Fällen abfiltrirt und an der Luft getrocknet.

Ganz dieselben Erscheinungen wie beim Nickel traten bei den andern Metallen auf, welche ich in Betracht zog: beim Kobalt, Cadmium, Kupfer, Zink, deren normale Subphosphate und Doppelsalze ich auf die eben beschriebene Weise erhielt. Dargestellt habe ich folgende Salze:



Diese Salze sind in Wasser so gut wie unlöslich; die Doppelsalze werden durch dasselbe zersetzt. In verdünnten Säuren lösen sie sich. Beim Erhitzen auf  $110^\circ$  verlieren einige Krystallwasser bis zum constanten Gewicht, andere zersetzen resp. oxydiren sich.

Man sollte vermuthen, dass die unterphosphorsauren Salze beim Glühen an der Luft durch Aufnahme eines Atoms Sauerstoff in die Pyrophosphate übergehen würden. Nach meinen Beobachtungen trifft dies jedoch nicht zu. Denn während einige, wie das Cadmiumsubphosphat, sich unter Bildung des Phosphormetalls zersetzen, oxydiren sich andere, z. B. die Nickel- und Kobaltsalze bis zum constanten Gewicht, jedoch ohne genügend Sauerstoff für die Bildung des Pyrophosphats aufzunehmen.

Es würde zu weit führen, an diesem Orte die Analysen der Salze und das Verfahren bei denselben anzugeben; betreffs derselben muss ich auf die anderweitig niedergelegten Thatsachen verweisen.

Anorgan. Labor. der techn. Hochschule zu Charlottenburg.

#### 629. E. Jahns: Ueber die Alkaloïde der Arecanuss.

(Eingegangen am 8. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Areca- oder Betelnüsse, die Samen der ursprünglich auf den Sunda-Inseln einheimischen, jetzt im wärmeren Theile von Vorder- und Hinterindien sowie auf den Philippinen in grosser Ausdehnung cultivirten Arecapalme (*Areca Catechu*), sind in ihrer Heimath ein wichtiger Handelsartikel. Sie werden dort bekanntlich von den Eingeborenen mit etwas Kalk und den Blättern des Betelpfeffers gekaut, gelegentlich auch in China und Indien als wurmabtreibendes Mittel benutzt. Einige glückliche Erfolge in dieser Hinsicht haben ihnen Aufnahme in den Arzneischatz einiger europäischer Länder verschafft und auch bei uns finden sie bisweilen als Mittel gegen den Bandwurm Verwendung.

Welchem ihrer Bestandtheile die Arecanüsse eine so ausgedehnte Verwendung als Genussmittel bei den Malayen<sup>1)</sup> verdanken und welcher Bestandtheil ihre Wirksamkeit als Bandwurmmittel bedingt, ist bis jetzt nicht bekannt. Sie enthalten<sup>2)</sup> etwa 15 pCt. Gerbstoff, 14 pCt. Fett, Farbstoff u. s. w., ferner nach einer Beobachtung von Bombelon<sup>3)</sup> ein flüssiges, flüchtiges Alkaloïd, dessen Eigenschaften und Zusammensetzung jedoch nicht bekannt sind. Da in diesem Alkaloïde möglicher-

<sup>1)</sup> Nach v. Bibra sind an 100 Mill. Menschen dem Betelkauen ergeben.

<sup>2)</sup> Flückiger and Haxbury, *Pharmacographia* 670.

<sup>3)</sup> *Pharm. Zeitung* 1886, 146.