

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.

weise der physiologisch wirksame Bestandtheil der Arecanüsse zu suchen war, erschien eine genauere Untersuchung desselben von Interesse.

Zur Darstellung der Arecabasen wurden zwei Methoden benutzt, welche beide gleich gute Resultate lieferten.

Nach der einen wurden die gepulverten Samen mit Wasser, dem auf 1 kg Samen 2 g concentrirte Schwefelsäure zugesetzt war, dreimal kalt ausgezogen, die abgepressten und filtrirten Auszüge bis etwa auf das Gewicht des angewandten Rohmaterials eingedampft und nach dem Erkalten und abermaligen Filtriren mit Kaliumwismuthjodid und Schwefelsäure gefällt. Ein Ueberschuss des Fällungsmittels ist zu vermeiden, da derselbe lösend auf das abgeschiedene Doppelsalz wirkt. Der rothe krystallinische Niederschlag ward nach einigen Tagen abfiltrirt, ausgewaschen und durch Kochen mit Baryumcarbonat und Wasser zerlegt. Die Alkaloide gehen vollständig in Lösung, während Wismuthoxyjodid, Farbstoff u. s. w. ungelöst bleiben. Die abfiltrirte Alkaloïdlösung wurde auf ein kleines Volumen eingedampft, mit genügend Aetzbaryt versetzt und nun das im folgenden (wegen seiner öligen Beschaffenheit) als Arecolin bezeichnete Alkaloïd durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether ausgezogen. Die rückständige Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure neutralisirt und aus dieser Lösung, welche neben den jodwasserstoffsäuren Alkaloïden noch Jodbaryum enthielt, die Alkaloide in bekannter Weise durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Silbersulfat, Aetzbaryt und Kohlensäure frei gemacht. Die Lösung der reinen Alkaloide ward zur Trockne verdampft und der Rückstand mit kaltem, absolutem Alkohol (oder Chloroform) ausgezogen. Das Arecaïn bleibt hierbei ungelöst, während ein drittes Alkaloïd neben Farbstoff u. s. w. in Lösung geht und beim Verdunsten des Alkohols als amorphe Masse hinterbleibt.

Nach einer anderen Methode werden die gepulverten Arecanüsse mit Kalkmilch kalt ausgezogen, die filtrirten Ansätze mit Schwefelsäure neutralisirt und zur Syrupconsistenz eingedampft. Durch Auflösen in wenig Wasser und Filtriren wird der Gyps und ausgeschiedene Farbstoff beseitigt, dann die wieder concentrirte Lösung alkalisch gemacht und das Arecolin mit Aether ausgezogen. Die anderen Basen werden dann wie vorher durch Kaliumwismuthjodid und Schwefelsäure gefällt.

Die Ausbeute an Arecolin betrug 0.07 bis höchsten 0.1 pCt., diejenige an Arecaïn etwa 0.1 pCt. Von dem dritten Alkaloïde wurde nur eine sehr geringe Menge gewonnen.



Der in angegebener Weise erhaltenen ätherischen Lösung des Arecolins wurde dasselbe durch Ausschütteln mit angesäuertem Wasser entzogen, die neutralisirte Flüssigkeit auf ein kleines Volumen ein-

gedampft und nach Zusatz von genügend Kalilauge wieder mit Aether ausgeschüttelt. Die beim Verdunsten dieser Lösung hinterbleibende Base wurde mit Bromwasserstoffsäure neutralisirt und das eingetrocknete Salz durch wiederholtes Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol vollends gereinigt. Aus dieser reinen Verbindung wurden dann sowohl die freie Base als andere Salze dargestellt.

Das Arecolin bildet eine farblose, ölige Flüssigkeit von stark alkalischer Reaction, die in jedem Verhältniss in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform löslich ist. Es ist flüchtig und destillirbar, der Siedepunkt scheint gegen  $220^{\circ}$  zu liegen, konnte jedoch, weil das vorhandene Material hierzu nicht ausreichte, noch nicht mit Sicherheit bestimmt werden. Die Salze sind leichtlöslich, zum Theil zerfliesslich, aber meist krystallisirbar. Sie geben mit Kaliumwismuthjodid einen aus mikroskopischen Krystallen bestehenden granatrothen Niederschlag (empfindliche Reaction), mit Phosphormolybdänsäure weisse Fällung. Kaliumquecksilberjodid fällt aus nicht zu verdünnten Lösungen gelbe, ölige Tropfen, die nach mehreren Tagen krystallinisch erstarren, Jodlösung braune Tropfen, Pikrinsäure einen harzigen, später in Nadeln übergehenden Niederschlag. Goldchlorid fällt ebenfalls ölige Tropfen, die auch nach längerer Zeit nicht erstarren. Platinchlorid, Quecksilberchlorid und Gerbsäure geben keine Fällung.

Bromwasserstoffsäures Arecolin,  $C_8H_{13}NO_2, HBr$ , ist von den einfachen Salzen das am besten krystallisirende. Es ist leichtlöslich in Wasser und heissem, wenig in kaltem Alkohol und krystallisirt aus der alkoholischen Lösung wasserfrei in feinen Prismen. Das Salz ist luftbeständig, nicht hygroskopisch, es schmilzt bei 167 bis  $168^{\circ}$ . Die Analyse ergab folgende Resultate:

	Gefunden					Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	V.	für $C_8H_{13}NO_2, HBr$
C	40.8	40.97	40.96	—	—	40.67 pCt.
H	6.22	6.07	6.24	—	—	5.94 »
N	—	—	—	5.91	—	5.95 »
Br	—	—	—	—	33.71	33.87 »

Das salzsaure Salz krystallisirt aus der syrupdicken Lösung in feinen Nadeln, die beim Stehen an der Luft zerfliessen. Er ist auch in Alkohol, sowie Aetheralkohol leicht löslich. Aehnlich verhalten sich das schwefelsaure, essigsäure und salpetersaure Salz.

Arecolingoldchlorid,  $C_8H_{13}NO_2, HCl + AuCl_3$ ,

ist, wie erwähnt, eine gelbe ölige Flüssigkeit, wenig löslich in kaltem leichter in heissem Wasser.

Au	Gefunden	Berechnet
		für $C_8H_{13}NO_2, HCl + AuCl_3$
	39.5	39.76 pCt.

Arecolinplatinchlorid,  $(C_8H_{13}NO_2, HCl)_2 + PtCl_4$ .

Die Verbindung wird aus den vermischten alkoholischen Lösungen von salzsaurem Arecolin und Platinchlorid durch Aether in klebrigen Flocken gefällt. Nach dem Auswaschen mit Aetheralkohol und Lösen in Wasser krystallisirt sie beim Stehen dieser Lösung über Schwefelsäure in schön ausgebildeten orangerothern Krystallen, die nach der gütigen Bestimmung des Hrn. Professor Liebisch dem rhombischen Systeme angehören.

Das Salz enthält kein Krystallwasser, es schmilzt unter Aufschäumen bei  $176^\circ$

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $(C_8H_{13}NO_2, HCl)_2 + PtCl_4$
C	27.02	—	—	26.67 pCt.
H	4.13	—	—	3.9 »
N	—	4.36	—	3.9 »
Pt	—	—	27.14	27.06 »

Auch mit Cadmiumchlorid bildet das salzsaure Arecolin, wie es scheint mehrere, gut krystallisirende, leicht in Wasser, schwer in Alkohol lösliche Doppelsalze.

Hr. Professor Marmé hatte die Güte, das Arecolin auf seine physiologische Wirkung zu prüfen, und theilt darüber mit, dass es ein sehr giftiger, wegen der Art seiner Einwirkung interessanter Körper sei. Das Resultat seiner Untersuchung wird derselbe demnächst an anderer Stelle veröffentlichen. Ohne Zweifel ist das Arecolin der physiologisch wirksame Bestandtheil der Arecanüsse und wird auch deren Wirksamkeit gegen den Bandwurm bedingen. Es scheint in dieser Beziehung, wie auch nach seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften dem Pelletierin, einem der Alkaloïde der als Bandwurmmittel geschätzten Granatwurzelrinde, nahestehen. Dasselbe ist ebenfalls flüssig und flüchtig, seine Zusammensetzung entspricht nach Tanret der Formel  $C_8H_{15}NO$ .

Arecaïn,  $C_7H_{11}NO_2 + H_2O$ .

Das durch wiederholtes Umkrystallisiren aus 60 procentigem Weingeist gereinigte Arecaïn bildet farblose, luftbeständige Krystalle, leicht löslich in Wasser und verdünntem Weingeist, wenig löslich in stärkerem und beinahe unlöslich in absolutem Alkohol, der wasserentziehend wirkt. Ebenso ist es unlöslich in Aether, Chloroform und Benzol. Die wässrige Lösung reagirt neutral und besitzt einen wenig hervortretenden, schwach salzigen Geschmack. Bei  $100^\circ$  verliert das Arecaïn sein Krystallwasser, schmilzt dann unter Aufschäumen bei  $213^\circ$  und verkohlt bei stärkerem Erhitzen.

Kaliumwismuthjodid erzeugt in der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung des Arecaïns einen amorphen rothen Niederschlag, der sehr

bald krystallinisch wird. Bei weitem weniger empfindlich ist Kaliumquecksilberjodid. Es fällt die (neutrale) Lösung des freien Alkaloïds nicht, beim Ansäuern krystallisirt das Doppelsalz in gelben Nadeln aus oder der anfangs ölige Niederschlag verwandelt sich bald in Nadeln. Jodkalium reagirt ebenfalls nicht auf die neutrale Lösung, beim Ansäuern scheiden sich dunkel gefärbte Nadeln aus. Phosphormolybdänsäure sowie Gerbsäure geben geringe Trübung, Pikrinsäure fällt nicht, Goldchlorid und Platinchlorid fallen aus den nicht zu verdünnten Lösungen krystallinische Doppelsalze.

Die Bestimmung des Krystallwassers durch Trocknen bei 100° ergab folgendes Resultat:

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{11}NO_2 + H_2O$
$H_2O$	12.04	11.31 pCt.

Die Analyse des wasserfreien Alkaloïds ergab:

	Gefunden		Ber. für $C_7H_{11}NO_2$
	I.	II.	
C	59.4	—	59.54 pCt.
H	8.29	—	7.81 »
N	—	10.2	9.95 »

Das Arecaïn verbindet sich mit Säuren zu sauer reagirenden, leicht in Wasser, weniger in Alkohol löslichen, krystallisirbaren Salzen. Das salzsaure Salz, aus Alkohol krystallisirt und bei 100° getrocknet, gab bei der Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{11}NO_2, HCl$
Cl	20.0	19.97 pCt.

Arecaïn-Goldchlorid,  $C_7H_{11}NO_2, HCl + AuCl_3$ . Beim Vermischen concentrirter wässriger Lösungen von salzsaurem Arecaïn und Goldchlorid schied sich das Doppelsalz in Prismen aus, die aus sehr verdünnter, heisser Salzsäure umkrystallisirt wurden.

Das Salz schmilzt bei 186—187°

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{11}NO_2, HCl + AuCl_3$
Au	40.97	40.92 pCt.

Arecaïn-Platinchlorid,  $(C_7H_{11}NO_2, HCl)_2 + PtCl_4$ , krystallisirt auf Zusatz von Platinchlorid zu einer concentrirten wässrigen Lösung von salzsaurem Arecaïn in wasserfreien, orangegelben Octaedern.

Die Verbindung wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt, sie schmilzt unter Aufschäumen bei 213—214°.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $(C_7H_{11}NO_2, HCl)_2 + PtCl_4$
C	24.41	—	—	24.28 pCt.
H	3.61	—	—	3.47 »
N	—	4.35	—	4.06 »
Pt	—	—	28.07	28.16 »

Nach seinen Eigenschaften steht das Arecaïn dem Trigonellin<sup>1)</sup> (Methylnicotinsäurebetaïn) nahe und ist vielleicht wie dieses ein betaïn-artiger Körper. Wegen Mangel an Material konnten jedoch bis jetzt weitere Versuche nicht angestellt werden. Ebenso wie das genannte Betaïn erwies sich auch das Arecaïn bei Thierversuchen unwirksam, wie Hr. Prof. Marmé gütigst mittheilte.

Das dritte, oben erwähnte Areca-Alkaloïd konnte nicht näher untersucht werden, da die zur Verfügung stehende kleine Menge nicht ausreichte, analysenreine Verbindungen darzustellen. Es ist amorph, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwierig in Aether, von stark alkalischer Reaction. Das Platindoppelsalz krystallisirt in flachen Prismen oder Tafeln.

Göttingen, im November 1888.

### 630. H. Limpricht: Ueber Hydrazinsulfonsäuren und Triazoverbindungen.

(Eingegangen am 10. December.)

*m*-Hydrazinbenzolsulfonsäure,  $C_6H_4 \cdot N_2H_3 \cdot SO_3^3H, 2H_2O$ .

Eine Beschreibung dieser Säure habe ich in der chemischen Litteratur nicht auffinden können und glaube daher, dass die Veröffentlichung der Resultate einer schon vor 1 $\frac{1}{2}$  Jahren von W. Jaworowicz<sup>2)</sup> vollendeten Untersuchung nicht zu spät kommen wird.

Zu ihrer Darstellung wird die Diazoverbindung der *m*-Amidobenzolsulfonsäure in kleinen Portionen in eine mit Eis gekühlte Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure eingetragen, in welcher sie sich unter theilweiser Zersetzung und Stickgasentwicklung auflöst. Nach dem Entzinnen der Lösung mit Schwefelwasserstoff wird sie auf dem Wasserbade concentrirt und die sich ausscheidende Hydrazinsäure durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

Aus verdünnter Lösung krystallisirt sie in farblosen, regelmässigen rhombischen Tafeln, aus concentrirter in weissen Nadeln. Beim Aufbewahren färbt sie sich etwas gelblich. Bei 110<sup>0</sup> entweicht das Krystallwasser vollständig, bei 200<sup>0</sup> tritt noch keine Zersetzung ein;

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 2521 und XX, 2840.

<sup>2)</sup> Dissertation, Groiřswald, 13. Mai 1887.