

110 g desselben lieferten 73 g einheitlich überdestillirendes Benzylamin, wogegen 110 g des Carbonats $C_7H_7NH_3 \cdot HCO_3$ 70 g Benzylamin hätten erwarten lassen.

Obige Ausbeute entspricht also 24 pCt. der Theorie, während die mit alkoholischem oder wässrigem Ammoniak aus Benzylchlorid erhältlichen Ausbeuten an Benzylamin ja bekanntlich äusserst zweifelhaft sind.

Durch geeignete Abänderung der Versuchs- und Isolirungsbedingungen lässt sich die Ausbeute vielleicht auch noch steigern.

Weit schlechtere Ausbeute als mit Benzylchlorid wurde mit Benzylbromid erhalten.

Als dann nach den Angaben von Kraut¹⁾ Aethylenbromid mit concentrirtem wässrigen Ammoniak in 17 fachem Ueberschuss erhitzt wurde, resultirte ein etwas zäh sich anfühlendes Bromhydrat, das in trockenem Zustand mit Natronhydrat und Kalk erhitzt, ein innerhalb ziemlich weiter Temperaturgrenzen übergehendes Destillat lieferte, wogegen Anwendung von Phenollösung bei gleichem Ueberschuss von Ammoniak und bei analoger Verarbeitungsweise ein sehr schön bei 120° überdestillirendes Product, also so gut wie reines Aethylenaminhydrat ergeben hatte, allerdings in einer Ausbeute von nur 38 pCt. der Theorie. Das Bromhydrat war übrigens durch Ausschütteln der mit Aether vermischten Phenollösung mit Wasser isolirt worden. Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure analog wie bei Benzylamin hätte voraussichtlich bessere Ausbeute ergeben.

Stuttgart. Organ. Laboratorium d. Königl. Polytechnikums.

476. E. Jahns: Ueber die Alkaloide der Arecanuss.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit habe ich²⁾ über das Vorkommen mehrerer Alkaloide in der Arecanuss (von *Areca Catechu*) berichtet und zwei derselben, das Arecolin, $C_8H_{13}NO_2$, und das Arecaïn, $C_7H_{11}NO_2 + H_2O$, näher beschrieben, während die Natur einer dritten, nur in sehr geringer Menge vorhandenen Base noch zu ermitteln war.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 212, 254.

²⁾ Diese Berichte XXI, 3404.

Die Verarbeitung einer grösseren Menge Arecanüsse ¹⁾ lieferte genügendes Material, um auch jene dritte Base untersuchen zu können. Dabei hat sich ergeben, dass dieselbe nichts anders war als Cholin, das durch die Eigenschaften und Zusammensetzung des charakteristischen Platindoppelsalzes leicht als solches zu identificiren war. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $(C_5H_{14}NOCl)_2, PtCl_4$
C	19.52	19.48 pCt.
H	4.78	4.55 »
Pt	31.34	31.63 »

Die Anwesenheit dieses so häufig vorkommenden und namentlich in fetthaltigen Samen selten fehlenden Pflanzenbestandtheiles wurde zwar von vornherein vermuthet, da es sich indessen in der Arecanuss nur in sehr kleiner Menge findet und das früher erhaltene Quantum nicht anreichte, es in analysenreine Verbindungen überzuführen, wurde das Cholin früher nicht gleich als solches erkannt. Einige bei dieser Gelegenheit gemachte Beobachtungen mögen zur Ergänzung der vorhandenen Literaturangaben hier erwähnt werden.

Das Cholin-Platinchlorid erhält man bekanntlich bei langsamer Verdunstung der wässrigen Lösung in krystallwasserfreien, monoklinen ²⁾ Tafeln von orangerother Farbe. Die Angabe von Hundeshagen ³⁾, dass diese Krystalle dem rhombischen System angehören, beruht ohne Zweifel auf einem Irrthum, da eine krystallographische Untersuchung seines Präparates nicht stattgefunden zu haben scheint. Die Krystalle, welche man durch Abkühlung der heiss gesättigten wässrigen Lösung des Doppelsalzes erhält, sind von den eben genannten nicht verschieden, nur sind sie mehr gestreckt und haben das Ansehen flacher Prismen. Sie sind ebenfalls wasserfrei. Lässt man das Salz jedoch aus heissem verdünnten Weingeist krystallisiren, so scheidet es sich in gelben Octaëdern aus, die nicht, wie Hundeshagen angiebt, wasserfrei sind, sondern 1 Mol. Krystallwasser enthalten.

	Gefunden	Berechnet für $(C_5H_{14}NOCl)_2 PtCl_4 + H_2O$
H ₂ O	2.98	2.84 pCt.

Der von Hundeshagen angenommene Trimorphismus des Cholin-Platinchlorids läuft demnach darauf hinaus, dass das Salz in zwei

¹⁾ Die Verarbeitung des Rohmaterials wurde mit dankenswerther Bereitwilligkeit von den HHrn. Dr. Popp und Dr. Walz in Frankfurt a. M. ausgeführt.

²⁾ Nach den Messungen von Söffing und Rinne, diese Berichte XVIII, 2520.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. 28, 246.

Formen auftritt, entweder wasserfrei in monoklinen Krystallen oder mit 1 Mol. Krystallwasser in (regulären?) Octaëdern.

Das Cholin-Platinchlorid schmilzt unter Aufschäumen bei 225°. Der gleiche Schmelzpunkt wurde bei Präparaten verschiedener Abkunft gefunden, welche mir von früheren Arbeiten ¹⁾ (aus Bockshornsamensamen, Hanfsamen, Erdnüssen, Linsen u. s. w.) vorlagen.

Der Schmelzpunkt des Cholin-Goldchlorids, welcher sich in der Literatur ebenfalls nicht angegeben findet, liegt bei 244—245°.

A r e c o l i n.

Ueber die Darstellung, Eigenschaften und Zusammensetzung des Arecolins ist bereits früher berichtet. Es ist, wie angegeben, eine flüssige, stark alkalisch reagirende, unzersetzt flüchtige Base, die stark giftig wirkt.

Erhitzt man Arecolin mit concentrirter Salzsäure (spec. Gewicht 1.2) auf 150—160°, so erleidet es Zersetzung. Beim Oeffnen des Rohres war Druck bemerkbar und das entweichende Gas brannte mit grüngesäumter Flamme, es war demnach Chlormethyl abgespalten. Der Rohrinhalt wurde zur Trockne verdampft, wieder in Wasser gelöst und mit Silbercarbonat behandelt. Die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit lieferte, nach Beseitigung der in Lösung befindlichen Spur Silber durch Schwefelwasserstoff, beim Eindampfen als zweites Spaltungsproduct einen gut krystallisirenden Körper, der sich als isomer mit dem Arecaïn erwies und deshalb als Arecaïdin bezeichnet werden mag. Der Vorgang verläuft nach der Gleichung: $C_8H_{13}NO_2 + HCl = C_7H_{11}NO_2 + CH_3Cl$. Das unbequeme Arbeiten mit Druckröhren lässt sich vermeiden, wenn man statt der Salzsäure Jodwasserstoffsäure anwendet. Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure von 1.7 spec. Gewicht wird das Arecolin leicht gespalten und es wird neben Jodmethyl gleichfalls das oben erwähnte Arecaïdin erhalten. Ebenso wie diese beiden Säuren wirken auch starke Basen; es genügt ein wenige Minuten anhaltendes Kochen mit Kalilauge oder Barytwasser, um eine glatte, quantitativ verlaufende Zersetzung des Arecolins in Arecaïdin und Methylalkohol herbeizuführen.

Die Identität des nach diesen verschiedenen Methoden gewonnenen Arecaïdins wurde durch Vergleichung der freien Basen sowohl als der Gold- und Platinsalze festgestellt.

Zur Verseifung des Arecolins durch Basen ist nicht einmal Siedhitze erforderlich, sondern es findet schon in der Kälte bei länger dauernder Einwirkung theilweise Zersetzung statt. Bei der Gewinnung des Arecolins aus den Arecanüssen ist deshalb die Anwendung von starken Basen zu vermeiden. Die eine der früher von mir an-

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2520; Archiv d. Pharm. 225, 483.

gegebenen Darstellungsmethoden, die Nüsse mit Kalkmilch auszuziehen, ist daher nach den neuerdings gemachten Erfahrungen nicht mehr zu empfehlen, vielmehr ist das andere Verfahren (Ausziehen der Nüsse mit verdünnter Schwefelsäure) vorzuziehen.

In seiner Monographie über die Areca theilt Lewin¹⁾ mit, dass er in der Absicht, ein flüchtiges Alkaloïd zu isoliren, die Arecanüsse sowohl mit Kalkmilch als auch mit Natronlauge destillirt, aber keine Spur eines Alkaloïds aufzufinden vermocht habe. Nach dem Mitgetheilten ist dieses negative Ergebniss leicht erklärlich. Auf nicht flüchtige Alkaloïde hat Lewin überhaupt nicht geprüft, sonst würde er im Destillationsrückstande neben den anderen Basen auch das Arecaïdin als Zersetzungsproduct des Arecolins aufgefunden haben.

Arecaïdin, $C_7H_{11}NO_2 + H_2O$.

Das Arecaïdin lässt sich am einfachsten darstellen, indem man Arecolin mit überschüssigem Barytwasser kurze Zeit kocht, dann den Baryt durch Schwefelsäure genau ausfällt, filtrirt und eindampft. Oder man kocht das Arecolin mit concentrirter Jodwasserstoffsäure, verdünnt mit Wasser und fügt kohlen-saures Silber in geringem Ueberschuss hinzu. Nach dem Filtriren wird das in Lösung gegangene Silber durch Schwefelwasserstoff beseitigt und die silberfreie Lösung eingedampft. Es ist bei diesem Verfahren zu beachten, dass die silberhaltige Lösung nicht erwärmt werden darf, da sonst Bräunung eintritt. Das erhaltene Product wird aus 60—70 procentigem Weingeist umkrystallisirt.

Das Arecaïdin bildet farblose, luftbeständige Krystalle in Form vier- und sechsseitiger, derber Tafeln. Es ist leicht löslich in Wasser und verdünntem Weingeist, weniger in stärkerem und beinahe unlöslich in absolutem Alkohol. Ebenso ist es unlöslich in Aether, Chloroform und Benzol. Die wässrige Lösung reagirt neutral, die concentrirte sehr schwach sauer, durch eine Spur Eisenchlorid wird sie röthlich gefärbt. Bei 100° verliert das Arecaïdin sein Krystallwasser, schmilzt dann bei 222°—223° unter Aufschäumen und verkohlt bei stärkerem Erhitzen.

Das Krystallwasser wurde durch Trocknen bei 100° bestimmt.

	Gefunden		
	I.	II.	Ber. für $C_7H_{11}NO_2 + H_2O$
H_2O	12.02	11.55	11.31 pCt.

¹⁾ Lewin: Ueber Areca Catechu, Chavica Betle und das Betelkauen. Stuttgart 1889.

Die Analyse der wasserfreien Substanz lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{11}NO_2$
C	59.32	59.54 pCt.
H	8.39	7.81 »
N	10.1	9.95 »

Das Arecaidin ist demnach isomer mit dem Arecaïn, dem es auch im Uebrigen, mit Ausnahme des Schmelzpunktes (letzteres schmilzt bei 213—214°) sehr ähnlich ist. Die Löslichkeitsverhältnisse sind bei beiden Körpern nahezu dieselben, so dass eine Trennung durch Krystallisation nicht möglich ist, wenn ein Gemenge beider vorliegt, wie es sich bei der ursprünglichen Darstellung aus dem Rohmaterial ereignen kann. Ebenso wie das Arecaïn wirkt das Arecaidin nicht giftig, wie Hr. Prof. Marmé durch Versuche an Thieren gütigst feststellte. Es verbindet sich mit Säuren zu sauer reagirenden, leicht in Wasser, weniger in Alkohol löslichen, gut krystallisirenden Salzen.

Arecaidinplatinchlorid, $(C_7H_{11}NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$.

Auf Zusatz von Platinchlorid zu einer concentrirten Lösung von salzsaurem Arecaidin krystallisirt das Doppelsalz in gelben Octaëdern. Das Salz ist wasserfrei, es schmilzt unter Aufschäumen bei 208—209° (Arecaïnplatinchlorid schmilzt bei 213—214°).

	Gefunden	Ber. für $(C_7H_{11}NO_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$
Pt	28.08	28.16 pCt.

Arecaidingoldchlorid, $C_7H_{11}NO_2 \cdot HCl + AuCl_3$, scheidet sich beim Vermischen concentrirter Lösungen von salzsaurem Arecaidin und Goldchlorid in vierseitigen Prismen aus, die aus sehr verdünnter heisser Salzsäure umkrystallisirt wurden. Die Verbindung schmilzt bei 197—198° (Arecaïngoldchlorid schmilzt bei 186—187°).

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{11}NO_2 \cdot HCl + AuCl_3$
Au	40.85	40.92 pCt.

Es erschien von Interesse zu versuchen, das Arecaidin durch Methylierung in das Arecolin zurückzuverwandeln. Da letzteres, wie aus seinem Verhalten gegen Alkalien und Säuren hervorgeht, als der Methyläther des Arecaïdins aufzufassen ist, waren dementsprechende Methoden in Anwendung zu bringen. Durch Erhitzen des Arecaïdins mit Aetzkali und Methyljodid (in dem berechneten Verhältniss) einerseits, sowie durch Erhitzen mit Aetzkali und methylschwefelsaurem Kali andererseits war kein befriedigendes Ergebniss zu erzielen. Dagegen wurde mit gutem Erfolge in nachstehender Weise verfahren.

Das Arecaidin wurde fein zerrieben mit absolutem Methylalkohol übergossen und trockner Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet.

Das Product ward zum Syrup eingedampft, mit sehr concentrirter Kalilauge im Ueberschuss versetzt und das gebildete Arecolin mit Aether ausgeschüttelt. Es mag bei dieser Gelegenheit nachträglich bemerkt werden, dass sich das Arecolin aus wässriger Lösung oder aus verdünnten Salzlösungen nicht mit Aether ausschütteln lässt. Wird die Lösung aber mit leichtlöslichen Salzen oder Aetzkali gesättigt, so scheidet es sich als ölige Schicht ab.

Die Identität des Productes mit dem natürlichen Arecolin wurde durch die Eigenschaften der freien Base sowohl als des charakteristischen bromwasserstoffsäuren Salzes (Schmp. 167—168°) und des Platindoppelsalzes (Schmp. 176°) festgestellt.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{13}NO_2 \cdot HBr$
Br	33.68	33.87 pCt.

Homarecolin (Arecaidin-Aethyläther), $C_9H_{15}NO_2$.

Die befolgte Methode der Aetherification des Arecaidins gewährt die Möglichkeit, durch Ersetzung des Methylalkohols durch andere Alkohole zu homologen Aethern resp. Basen zu gelangen. Von derartigen Verbindungen wurde der Aethyläther dargestellt und zwar unter Anwendung von absolutem Alkohol ganz in derselben Weise, wie der Methyläther (Arecolin).

Das Homarecolin ist dem Arecolin sehr ähnlich. Es bildet ebenfalls eine farblose, stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, die sich in jedem Verhältniss mit Wasser, Aether und Alkohol mischt, unzer setzt destillirbar und mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist. Es ist giftig und wirkt nach gefälliger Mittheilung des Hrn. Prof. Marmé, der das Ergebniss seiner Untersuchung demnächst an anderer Stelle veröffentlichen wird, ganz ähnlich dem Arecolin. Die toxische Wirkung der Aether des Arecaidins ist sehr bemerkenswerth gegenüber der völligen Ungiftigkeit des Arecaidins selbst.

Das salzsaure Homarecolin krystallisirt aus der syrupdicken Lösung in Nadeln, die äusserst hygroskopisch sind und an der Luft schnell zerfliessen. Ebenso schwierig krystallisirbar und zerfliesslich sind das bromwasserstoffsäure, jodwasserstoffsäure, schwefelsäure und salpetersäure Salz. Das pikrinsäure Salz ist amorph, harzartig.

Homarecolin-Goldchlorid bildet eine ölige Flüssigkeit, wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser.

Homarecolin-Platinchlorid scheidet sich beim Vermischen alkoholischer Lösungen von salzsaurem Homarecolin und Platinchlorid als amorpher Niederschlag aus, der im Wasser leicht löslich ist. Die Verbindung konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Beim Erkalten

der heissen concentrirten Lösung scheidet sie sich in öligen Tropfen aus, auch beim langsamen Verdunsten der wässrigen Lösung wurde sie nur als amorphe orangerothe Masse erhalten. Zur Platinbestimmung wurde das Salz bei 80—90° getrocknet, da schon bei 100° unter Entweichen von Salzsäure Zersetzung beginnt.

	Gefunden	Berechnet
		für $(C_6H_{13}NO_2 \cdot HCl)_2 + PtCl_4$
Pt	26.25	26.04 pCt.

Die Bildungs- und Zersetzungsweise der Aether des Arecaïdins lässt keinen Zweifel darüber, dass letzteres als eine, wenn auch schwache, einbasische Säure aufzufassen ist, und dass demnach seine beiden Sauerstoffatome einer Carboxylgruppe angehören. Seiner Säurenatur entsprechend vermag sich das Arecaïdin auch mit Basen zu verbinden, und zwar vereinigt es sich sowohl mit Oxyden, als es auch im Stande ist, Carbonate anzugreifen. Eine im berechneten Verhältniss stattfindende Zersetzung der letzteren scheint allerdings ausgeschlossen. Die gebildeten Salze zeigen, ebenso wie die Aether, alkalische Reaction.

Endlich ist noch als ein, wenn auch negativer Beweis dafür, dass das Arecaïdin eine Carboxylgruppe und nicht etwa eine alkoholische (Phenol-) Hydroxylgruppe enthält, zu erwähnen, dass es nicht gelang, eine Acetylverbindung darzustellen. Beim Kochen des Arecaïdins mit Essigsäure-Anhydrid und wasserfreiem essigsäuren Natron fand keine Reaction statt, sondern es wurde das Arecaïdin unverändert wiedergewonnen.

Die bis jetzt ermittelten Thatsachen berechtigen dazu, die Zusammensetzung des Arecolins durch die theilweise aufgelöste Formel $C_6H_{10}N \cdot COOCH_3$ auszudrücken. Ich verzichte darauf, weitere Vermuthungen über die Constitution des stickstoffhaltigen Kernes hinzuzufügen, da die in dieser Hinsicht angestellten Versuche noch nicht abgeschlossen und deren Ergebnisse noch zu lückenhaft sind, um sichere Schlüsse aus denselben ziehen zu können.

Göttingen, im August 1890.