

Über Arecolin und Arecaidin

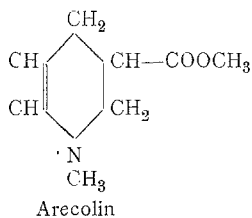
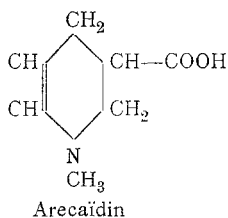
von

Dr. Hans Meyer.

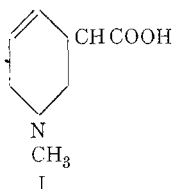
Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. October 1901.)

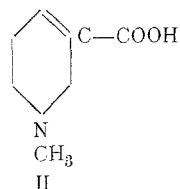
Vor kurzem¹ habe ich die Gründe dargelegt, welche gegen die von Jahns² für das Arecaidin und dessen Methyläther, das Arecolin, aufgestellten Formeln:



sprechen, und Versuche in Aussicht gestellt, welche zwischen den für diese beiden Alkaloide nunmehr ausschließlich in Frage kommenden Lagen der Doppelbindung:



und



eine Entscheidung bringen sollten³.

Die vorliegende Notiz berichtet über die in dieser Richtung gewonnenen Resultate.

¹ Monatshefte für Chemie, 21, 940 (1900).

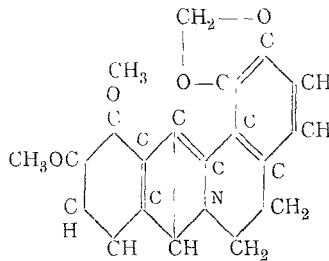
² Arch. für Pharm., 229, 683 (1891).

³ Durch ein Versehen sind in meiner citierten Abhandlung bei den Formelbildern auf S. 940 und 941 die Carboxylgruppen in die α -Stellung, statt in die β -Stellung eingezeichnet.

Wie ein Blick auf die Formel I lehrt, enthält dieses Schema ein asymmetrisches Kohlenstoffatom; gelingt es, ein optisch actives Arecaidin oder Arecolin darzustellen, so ist die Formel I bewiesen.

Es gelang mir nun nicht, aus dem synthetischen, natürlich inactiven Arecaidin mittels Weinsäure, oder aus bromwasserstoffsäurem Arecolin durch Umsetzung mit Dextrobromkampfer-sulfonsäurem Silber gut krystallisierbare Salze zu erhalten; aber auch das natürliche, von Merck in behutsamster Weise aus den Betelnüssen gewonnene Arecolin ist, nach freundlicher Privatmittheilung der genannten Firma, optisch inactiv, und ich kann diesen Befund für das Bromhydrat des natürlichen Arecaidinesters bestätigen.

Dass ein natürliches Alkaloid mit asymmetrischem Kohlenstoffatom die Polarisationsebene nicht dreht, ist bis jetzt nur in einem einzigen Falle,¹ beim Berberin² beobachtet worden, für welches Perkin die Formel:



ausführlich begründet hat.

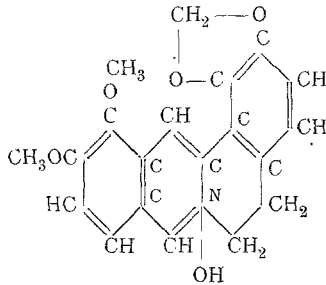
Aber auch diese einzige Ausnahme ist nach den jüngsten Arbeiten von Gadamer³ verschwunden, da dieser Forscher

¹ Inactives Lupanin ist in den Mutterlaugen des Rechts-Lupanins aufgefunden worden (Soldaini, *Gaz. Chim.*, 23, I, 145; 25, I, 365), aber als racemisierte Form desselben aufzufassen (E. Schmidt und Davis, *Arch. Pharm.*, 235, 196 [1897]). Das Gleiche gilt von dem aus Hyoscyamin entstehenden Atropin (Will, *B.*, 21, 1717, 2777 [1888]).

² *Journ. chem. soc.*, 55, 63; 57, 991.

³ Vortrag, gehalten auf der 73. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte, Hamburg 1901. *Ref. Ch. Ztg.* (1901), Nr. 80, S. 863. — *Arch. Pharm.*, 239, 653 [1901].

gezeigt hat, dass das bislang als tertiäre, krystallwasserhaltige Base aufgefasste Berberin eine starke quaternäre Base ist, deren Sulfat nur durch Baryumhydrat, und deren salzsaures Salz nur durch Silberoxyd zerlegt werden kann. Die dementsprechend modifizierte Formel für dieses Alkaloid:



enthält kein asymmetrisches Kohlenstoffatom.

Spricht somit die optische Inaktivität des Arecaïdins (Arecolins) gegen die Formel I, so ist in dem Verhalten der Areca-Alkaloide gegen Alkali ein Beweis für die Formel II zu sehen.

Bekanntlich wandelt unter dem Einflusse starker wässriger oder alkoholischer Lauge die Doppelbindung $\beta\gamma$ -ungesättigter Carbonsäuren in der Richtung gegen das Carboxyl, unter Bildung der isomeren $\alpha\beta$ -ungesättigten Säure.

Diese Reaction, welche zuerst von Baeyer¹ und Fittig² und deren Schülern an einem reichhaltigen Materiale constatirt wurde, hat schon vielfach zu Constitutionsbestimmungen Verwendung gefunden, so von Aschan³ bei der Δ^2 - und der Δ^1 -Tetrahydrobenzoesäure und neuerdings wieder von Buchner⁴ und Einhorn-Willstätter⁵ bei den Cycloheptatriencarbonsäuren und der Suberencarbonsäure.

¹ Baeyer, Ann., 251, 268 (1889); Rupe, Ann., 256, 22 (1889); Ruhemann und Dufton, Soc., 57, 373 (1890); 59, 750 (1891).

² B., 24, 82 (1891); B., 26, 40, 2079 (1893); Ann., 283, 47, 269 (1894); 299, 10 (1898).

³ B., 24, 2617 (1891); Ann., 271, 231 (1892).

⁴ B., 31, 2242 (1898); Einhorn und Willstätter, B., 27, 2827 (1894); Buchner und Lingg, B., 31, 2249 (1898).

⁵ Ann., 280, 111 (1894).

Wir sind danach zu dem Schlusse berechtigt, dass eine Säure mit einer Doppelbindung, welche durch Kochen mit Lauge nicht isomerisiert wird, als $\alpha\beta$ -ungesättigt anzusprechen sei.

Die entsprechenden Versuche mit Arecaidin und Arecolin ergaben nun vollständige Unveränderlichkeit dieser Alkaloide bei der Behandlung mit Alkalien.

5 g Arecaidin wurden 8 Stunden lang am Rückflusskühler mit 20procentiger wässriger Kalilauge gekocht. Dabei färbte sich die Flüssigkeit vorübergehend schwach grünlich. Die mit Schwefelsäure vorsichtig neutralisierte Flüssigkeit wurde zur Trockne gedampft und wiederholt mit 90procentigem Alkohol extrahiert. Das von Kaliumsulfat durch Umkrystallisieren völlig befreite Product wurde in concentrirter Salzsäure gelöst und in vier Fractionen mit Platinchloridlösung gefällt. Jede einzelne dieser Fractionen zersetzte sich im Capillarröhrchen bei 211 bis 212° und blieb dieser Schmelzpunkt auch nach dem Umkrystallisieren der Proben aus concentrirter Salzsäure constant. Den gleichen Schmelzpunkt zeigte — auch nach dem Vermischen mit jenen — genuines Arecaidinplatinchlorid.

Von Fraction I und IV wurden Platinbestimmungen vorgenommen.

- I. 0·521 g gaben 0·1469 g Pt.
- IV. 0·286 g gaben 0·0806 g Pt.

In 100 Theilen:

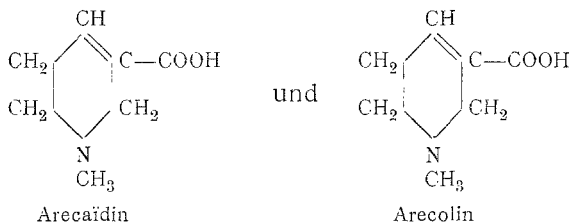
	Gefunden			Berechnet für
	I	IV		$(C_7H_{11}NO_2HCl)_2PtCl_4$
Pt	28·2	28·2		28·1

In gleicher Weise wurden 4 g Arecolin mit alkoholischer Lauge 6 Stunden lang auf dem Wasserbade gekocht. Der mit Salzsäure neutralisierten Lösung wurde nach dem Eindampfen mit starkem Alkohol das durch Verseifung entstandene Arecaidin entzogen, der nach dem Abdestillieren des Alkohols verbleibende Rückstand mit concentrirter Salzsäure versetzt, wobei sich noch etwas Chlorkalium abschied, und das Filtrat mit Goldchlorid gefällt. Die citronengelbe voluminöse Fällung wurde aus warmer Salzsäure umkrystallisiert und schmolz dann — gerade so wie

von Jahns für das Arecaidingoldchlorid angegeben wurde — bei 197 bis 198°.

Schließlich sei noch erwähnt, dass das Verhalten des Arecolins gegen den Luftsauerstoff und in der Wärme für die Formel eines Δ^1 -Tetrahydro-*n*-Methylnicotinsäureesters spricht, denn dasselbe wird beim Stehen an der Luft nicht verändert, lässt sich einige Zeit ohne zu verharzen auf dem Wasserbade erwärmen und ist unzersetzt mit Wasserdämpfen flüchtig, in kleiner Menge direct destillierbar. Ester von ungesättigten Säuren dagegen, welche eine Δ^2 -Bindung besitzen, werden bekanntlich schon durch den Luftsauerstoff oxydiert oder verharzen äußerst schnell, so der Δ^{2-5} Dihydroterephthalsäuremethylester,¹ der Δ^{1-5} -Dihydroterephthalsäureester² und der Δ^2 -Tetrahydrobenzoesäuremethylester.³

Wir sind sonach berechtigt, für das Arecaidin und seinen Methylester die Formeln:



als den wahren Ausdruck ihrer Constitution anzunehmen.

¹ v. Baeyer, Ann., 251, 267 (1889).

² Herb, Ann., 258, 18 (1890).

³ Aschan, B., 24, 1865 (1891); Ann., 271, 244 (1892).