Trommsdorff erwähnt. Es führt der Verfasser als von ihm gefundene Bestandtheile auf: 3 verschiedene Harze, ein wenig Guajaksäure, Guajacin und gummigen Extractivstoff. (*Jahrb. f. prakt. Pharm.* 11. p. 213. etc.) B.

Ueber das Harmalin; von Fritzsche.

Die Samen von *Peganum Harmala*, einer Pflanze, welche in den südrussischen Steppen häufig vorkommt, geben einen rothen Farbstoff, welcher aus einem darin vorkommenden Alkoloide erhalten wird. Göbel hat darüber zuerst Nachricht gegeben, Fritzsche aber das Nähere erforscht.

Ausser diesem Alkoloide, das man Harmalin genannt hat, ist noch ein anderes Alkoloide, Harmin, in den Samen enthalten, welches sich wie das erstere besonders reichlich in den Schalen findet. Zur Darstellung derselben werden die Samen mit essig- oder schwefelsaurem Wasser im Verdrängungsapparate ausgezogen. Aus der Extractflüssigkeit fällt man mittelst Kochsalz die fremdartigen Stoffe. Die salzsauren Salze sammelt man auf einem Filter, wäscht sie mit Kochsalzlösung bis die Mutterlauge entfernt ist, löst dann in kaltem Wasser, wobei der Farbstoff theilweise ungelöst zurückbleibt. Die gelbe oder bräunliche Lösung entfärbt man durch Thierkohle. Aus der Flüssigkeit schlägt man das Harmin durch Aetzammoniak, später das Harmalin nieder. Das Harmin wird in nadelförmigen, das Harmalin in blättrigen Krystallen erhalten, wesshalb sich beide Alkaloide durch das Mikroskop unterscheiden lassen. Aus heissem Essig oder salzsaurem Alkohol fällt man sie durch überschüssiges Aetzammoniak. Harmin wird bald abgesondert in prismatischen Krystallen, Harmalin scheidet sich erst allmählig aus. Die Menge der Alkaloide beträgt etwa 4 Proc., wovon das Harmalin $\frac{2}{3}$, das Harmin $\frac{1}{3}$ beträgt.

Das Harmalin ist im reinen Zustande vollkommen farblos; man erhält es gewöhnlich bräunlich gefärbt; um es zu reinigen, vertheilt man es in Wasser, tröpfelt so lange Essigsäure zu, bis der grösste Theil gelöst ist, verdünnt die filtrirte Lösung, fällt sie durch salpetersaures Natron, Kochsalz oder Salzsäure, worauf man abermals filtrirt und das mit der Lösung des Fällungsmittels ausgewaschene Salz durch lauwarmes Wasser vom Filter löst. Die Lösung wird dann durch Thierkohle entfärbt, bis sie nur noch schwefelgelb ist; man schlägt sie dann heiss durch überschüssiges Aetzkali nieder. Ist die Entfär-

bung nicht gehörig ausgefallen, so wiederholt man die Operation und schlägt mit Ammoniak nieder. So wird das Harmalin in schuppenartig perlglänzenden Krystallen erhalten. Will man grössere Krystalle erhalten, so löst man in Essigsäure auf, fällt mit salpetersaurem Natron, löst den Niederschlag in kaltem Wasser und fällt die zum Kochen erhitzte Lösung durch Kali. Nach dem Auswaschen des Niederschlags mit ausgekochtem Wasser übergiesst man denselben noch feucht mit heissem absolutem Alkohol in einem Kolben, in dessen Oeffnung durch einen hermetisch schliessenden Kork ein Gasleitungsrohr eingesetzt ist, welches mit einem mehr als dreissig Zoll langen Schenkel unter Quecksilber ausmündet. Der Inhalt des Kolbens wird nun vorsichtig erhitzt bis zum Sieden und so lange gekocht, bis alle Luft ausgetrieben ist. Man überlässt die Flüssigkeit in dem durch Quecksilber gesperrten Apparate der Krystallisation und erhält das Harmalin so in farblosen Krystallen.

Es ist in Wasser schwer löslich, fast geschmacklos, die Salze schmecken bitter. In kaltem Alkohol ist es nur wenig löslich, in siedendem dagegen reichlich; Aether nimmt wenig auf. Steinöl, Terpentinöl, Citronenöl nehmen kleine Mengen auf.

Die Analyse gab:

C	73,92	73,42	27	=	2028,24	73,672
H	6,56	6,54	14		174,72	6,346
N	12,33		2		350,12	12,718
O	—		2		200,00	7,264

2752,08

Der Verf. betrachtet das Harmalin als ein gepaartes Ammoniak und stellt es in die Klasse der Alkaloide, deren Paarlinge stickstoffhaltig ist.

Chlorwasserstoffsäures Harmalin wird erhalten durch Fällen von essigsäurem und schwefelsäurem Harmalin durch Chlornatrium. Es bildet lange, feine, prismatische, gelbe Nadeln, welche 4 Aeq. Wasser enthalten, die sie jedoch zum Theil leicht verlieren. Die Zusammensetzung ist diese:

Harmalin	83,91	84,07	82,59	2753,08	85,797
Chlorwasserstoff	14,04	14,24	14,4	455,76	14,203

3208,84.

Der Wassergehalt des frischen krystallisirten Salzes beträgt 42,60 Proc. oder 4 Aeq.

Mit Platinchlorid, wie Quecksilberchlorid, bildet das salzsaure Harmalin Doppelsalze.

Bromwasserstoffsäures Harmalin, erhalten wie das salzsäure unter Anwendung von Bromnatrium, erscheint in gelben Krystallen.

Jodwasserstoffsäures Harmalin wird wie das vorige erhalten durch Zersetzung des essigsäuren Harmalins, hier mittelst Jodkalium, erscheint als schwerer krystallinischer Niederschlag.

Cyanwasserstoffsäures Harmalin scheint als solches nicht zu existiren; in Verbindung mit Eisencyanür und Eisencyanid kann es bestehen und bildet sehr schwer lösliche, beständige Doppelsalze.

Rodanwasserstoffsäures Harmalin ist ein schwer lösliches Salz, welches als hellgelber Niederschlag und beim Umkrystallisiren in feinen, plattgedrückten, seidenglänzenden Nadeln erhalten wird, die jedoch beim Trocknen als eine verfilzte, glänzende Masse erscheinen.

Schwefelwasserstoffsäures Harmalin erhalten durch Zersetzung des essigs. Harmalins mittelst concentrirten, mit Schwefelwasserstoff vollkommen gesättigten Schwefelammonium, wird an der Luft schnell zersetzt.

Schwefelsäures Harmalin, erhalten durch Digestion von pulverförmigem Harmalin mit einer zum Auflösen nicht hinreichenden Menge Schwefelsäure. Man erhält eine gelbe Lösung des neutralen Salzes, welche beim Verdunsten in der Wärme einen durchsichtigen gelben Firniss darstellt, beim langsamen Verdunsten über Schwefelsäure als hellgelbe, strahlig krystallinische Masse erhalten werden kann. Setzt man der concentrirten Lösung des neutralen Salzes überschüssige Schwefelsäure zu, so sondert sich nach einiger Zeit ein nadelförmiges in Wasser leicht lösliches saures Salz aus.

Schwefligsaures Harmalin trocknet zu einem gelben Firniss ein.

Salpetersäures Harmalin bildet leicht nadelförmige Krystalle, ist schwer löslich in kaltem, besonders in Salpetersäure-haltigem Wasser, so dass es aus der Lösung fast gänzlich durch Salpetersäure ausgefällt werden kann.

Phosphorsaures Harmalin, erhalten durch Kochen des pulverförmigen Harmalins mit wenig verdünnter Phosphorsäure. Man erhält das Salz in nadelförmigen Krystallen. Ein Zusatz von Phosphorsäure fällt ein saures Salz von ähnlicher Form.

Kohlensaures Harmalin, erhalten durch Vermischen einer Lösung von essigsäurem Harmalin mit einer concentrirten Lösung von doppelt-kohlensaurem Kali; es

bilden sich feine Krystalle von zweifach-kohlensaurem Harmalin. Wenn man dieselben schnell mit recht kaltem Wasser auswäscht, zwischen Papier sorgfältig presst und an der Luft trocknet, so erhält man ein ziemlich unzersetztes Präparat. Auf dem nassen Filter zersetzt es sich schnell und es bleibt reines Harmalin zurück.

Oxalsaures Harmalin. Harmalin in Pulverform mit wenig Wasser zum Kochen erhitzt und mit einer nicht zur Lösung hinreichenden Menge Oxalsäure versetzt, giebt eine Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten nadelförmige Krystalle eines neutralen Salzes abscheidet. Ueberschüssige Oxalsäure giebt ein saures Salz.

Essigsäures Harmalin. Harmalin in Essigsäure gelöst, giebt erst eine syrupähnliche Flüssigkeit, welche beim Verdunsten Krystalle giebt.

Chromsaures Harmalin.

1) Neutrales Salz. Verdünnte Lösungen von neutralem chromsaurem Kali und von Harmalin bleiben klar beim kalten Zusammenbringen. Beim Erhitzen scheidet sich Harmalin ab. Bei Anwendung von essigsäurem Harmalin erhält man nach einiger Zeit neutrales chromsaures Harmalin.

2) Saures Salz erhält man beim Zusammenkommen von Auflösungen von Chromsäure oder doppelt-chromsaurem Kali mit verdünnten sauren Harmalinlösungen als Krystalle. (*Bullet. de l'Academ. de St. Petersbourg. VI. 125. — Pharm. Centrbl. 1847. Nr. 29.*) B.

Ueber das Proteinchlorid; von G. J. Mulder.

Der Herr J. E. de Vry, Lector der Chemie in Rotterdam, hat die Wahrheit ableugnen zu müssen geglaubt, dass der von mir früher erwähnte Körper desshalb kein Proteinchlorid sei, weil eine Flüssigkeit, durch Destillation einer Auflösung von Chlorkalium mit Weinsäure erhalten, keinen Niederschlag in einer Auflösung von Protein gebe *). Der Hr. de Vry scheint den Unterschied zwischen einem Körper, welcher bereits besteht, und einem Körper, welcher erst entsteht, gar nicht zu kennen, denn er hat selbst den Beweis nicht geliefert, dass er Cl^2O^3 hatte, und Herrn v. Liebig konnte also mit einer solchen Höflichkeitsbezeugung gar nicht gedient sein. — Es ist sehr leicht zu zeigen, dass derjenige Körper, wel-

*) Annalen der Chemie und Pharm. Febr. 1847. p. 248.