

	Berechnet.	Gefunden.
12 C = 900,0	34,34	34,02
7 O = 700,0	26,72	26,83
5 H = 62,5	2,38	2,58
Ba = 958,0	36,56	36,57
	<hr/> 2620,5	<hr/> 100,00
	100,00	100,00.

Das neutrale mellithsaure Aethyloxyd haben wir zwar auch dargestellt, aber bis jetzt noch nicht in so reinem Zustande erhalten, um die Analyse anstellen zu können.

Wir verdanken die Gelegenheit, einige Untersuchungen über die Mellithsäure anzustellen, namentlich der Liberalität des Königl. Preuss. Oberbergamtes zu Halle und des Herrn Salinen-Directors v. Kummer zu Artern, welche uns eine bedeutende, mehrere Pfunde betragende Menge Honigstein zur Verfügung gestellt haben. Die Ueberlassung dieses kostbaren Materiales, für welche wir uns zu dem innigsten Danke verpflichtet fühlen, hat uns in den Stand gesetzt, auch einige genauere Untersuchungen über mehrere Zersetzungsproducte der Mellithsäure anzustellen, deren Resultate wir in einer spätern Abhandlung mittheilen werden.

### XIII.

## Untersuchungen über die Samen von *Peganum Harmala*.

Von

**J. Fritzsche.**

(Zweite Fortsetzung.)\*

(Aus dem *Bullet. de St. Pétersbourg.*)

### II. Verwandlungen der *Harmala-Alkaloïde*.

#### A. Hydrocyanharmalin.

Die Reihe der zahlreichen Verwandlungsproducte, welche aus den beiden im Vorhergehenden ausführlich beschriebenen

\*) Vergl. dieses Journ. Bd. XLII, S. 291.

Alkaloïden durch die Behandlung mit verschiedenen Agentien hervorgebracht werden können, eröffne ich mit einem aus dem Harmalin entstehenden Körper, welcher dadurch ein besonderes Interesse darbietet, dass bei seiner Bildung das Harmalin keine materielle Veränderung erleidet, sondern nur ganz einfach einen anderen Körper in seine Zusammensetzung aufnimmt, und dadurch zwar seiner es als Harmalin charakterisirenden Eigenschaften verlustig geht, keineswegs aber aufhört ein Alkaloïd zu sein. Dieses Verhalten wird noch bei weitem interessanter dadurch, dass der Körper, gegen welchen sich das Harmalin auf eine solche Weise verhält, eine Säure ist, die Cyanwasserstoffsäure nämlich, so dass also hier aus der Verbindung eines in der Natur vorkommenden Alkaloïdes mit einer Säure nicht so, wie man es der Analogie zufolge erwarten sollte, ein Salz, sondern ein neues, künstliches Alkaloïd hervorgeht. Die Verbindung des Harmalins mit der Cyanwasserstoffsäure wird nämlich durch Alkalien nicht im geringsten zerlegt oder angegriffen, und eben so wenig wird die Cyanwasserstoffsäure daraus durch stärkere Säuren ausgetrieben; diese letzteren vereinigen sich vielmehr mit der Verbindung ganz einfach zu Körpern, welche vollkommen den Charakter der Salze besitzen, zugleich aber auch auf das Bestimmteste von den Salzen des Harmalins verschieden sind, und es kann daher keinem Zweifel unterliegen, dass man es mit einem wirklichen Alkaloïde zu thun hat. Dieses Alkaloïd, welches ich Hydrocyanharmalin nennen will, bildet sich nicht nur durch directe Verbindung der beiden Bestandtheile, sondern auch durch gegenseitige Zersetzung von Harmalinsalzen und löslichen Cyanmetallen, und wie gross im Allgemeinen das Vereinigungsbestreben der beiden Körper ist, dafür hat man einen Maassstab in dem Umstande, dass die freie Cyanwasserstoffsäure sogar dem essigsauren Harmalin das Alkaloïd zu entreissen vermag.

Zur Darstellung des Hydrocyanharmalins kann man auf verschiedene Weise verfahren. Am schönsten erhält man es, wenn man in verdünnter alkoholischer Blausäure Harmalin bis zur Sättigung kochend auflöst und die erhaltene Lösung noch heiss filtrirt, worauf sich aus ihr beim Erkalten das neugebildete Alkaloïd in kleinen rhombischen Tafeln ausscheidet.

Man kann das Hydrocyanharmalin ferner darstellen, indem

man zu einer concentrirten Lösung von essigsauerm Harmalin Cyanwasserstoffsäure zusetzt; es erfolgt dann anfangs keine sichtbare Einwirkung; überlässt man jedoch die Flüssigkeit der Ruhe, so beginnt nach einiger Zeit Hydrocyanharmalin krystallinisch sich auszuscheiden, welches nun, da es unlöslich in Wasser ist, durch Auswaschen von der Mutterlauge getrennt werden kann. Die Menge der auf diese Weise sich ausscheidenden Verbindung ist jedoch gewöhnlich verhältnissmässig nur gering, und daher ist dieses Verfahren als Darstellungsmethode nicht vortheilhaft.

Augenblicklich kann man beliebig grosse Mengen des neuen Alkaloides bilden, wenn man eine Lösung eines Harmalinsalzes entweder mit einer Lösung von Cyankalium oder auch zuerst mit überschüssiger Cyanwasserstoffsäure und dann mit einem Alkali versetzt, wodurch in beiden Fällen Harmalin in jener eigenthümlichen Verbindung mit Cyanwasserstoffsäure ausgefällt werden kann. Aus kalten wässrigen Lösungen erhält man auf diese Weise ein nicht krystallinisches, auch unter dem stärksten Mikroskope nur als formlose Flocken erscheinendes Präparat, welches beim langsamen Trocknen an der Luft eine theilweise, schon durch den Geruch nach Cyanwasserstoffsäure sich zu erkennen gebende Zersetzung und Verwandlung in Harmalin erleidet. Diesem Uebelstande kann man dadurch begegnen, dass man das Alkaloid noch feucht in Alkohol bei einer seinem Kochpunkte nahen Temperatur auflöst und aus dieser Lösung durch langsames Erkalten krystallisiren lässt, oder dass man sich einer alkoholischen Harmalinlösung zur Fällung bedient, aus welcher man sogleich ein krystallinisches Product erhält. Ein durch Harmalin verunreinigtes Präparat kann man dadurch reinigen, dass man es mit Wasser anrührt und dann bis zur sauren Reaction Essigsäure hinzusetzt, welche das Harmalin mit grosser Leichtigkeit auflöst, während sie das Hydrocyanharmalin in verdünntem Zustande und namentlich, wenn sie nicht lange mit ihm in Berührung bleibt, verhältnissmässig nur unbedeutend angreift. Man kann dann das ungelöst gebliebene und nun von Harmalin freie Hydrocyanharmalin entweder sogleich durch Filtriren von der Flüssigkeit trennen, oder erst nachdem man ihr noch Cyanwasserstoffsäure und Alkali in hinreichender Menge zur

gänzlichen Umwandlung des in ihr enthaltenen Harmalins in Hydrocyanharmalin zugesetzt hat.

Das Hydrocyanharmalin bildet in reinem Zustande farblose, dünne rhombische Tafeln, welche ich zwar bis zum Durchmesser einer halben Linie erhalten habe, deren genauere krystallographische Bestimmung jedoch ihrer geringen Dicke wegen unmöglich war. In krystallinischem Zustande verändert es sich nicht an der Luft und kann nicht nur bei dem gewöhnlichen Luftdrucke unverändert aufbewahrt werden, sondern erleidet auch keine Zersetzung weder im luftverdünnten Raume, noch auch wenn man es in trockenem Zustande bis  $+ 100^{\circ}$  erhitzt. In noch höherer Temperatur aber fängt es an sich zu zersetzen in Cyanwasserstoffsäure, welche entweicht, und in Harmalin, welches zurückbleibt: eine Zersetzung, welche bei  $+ 180^{\circ}$  ungefähr vollständig erfolgt. Eine gleiche Zersetzung erleidet das Hydrocyanharmalin beim Kochen mit Wasser, während dieses bei der gewöhnlichen Temperatur ohne alle Einwirkung auf dasselbe ist; und auch beim Kochen mit Alkohol, worin es in der Kälte nur in geringer, in der Wärme dagegen in grösserer Menge löslich ist, findet ein Entweichen von Cyanwasserstoff statt. Eben so leicht also, wie das neue Alkaloid sich aus den genannten beiden Bestandtheilen bildet, zerfällt es auch wieder in dieselben und bietet demnach auch in dieser Beziehung ein grosses Interesse dar.

Bei der Ausmittelung der Zusammensetzung des Hydrocyanharmalins konnte es sich nur darum handeln, ob die beiden dasselbe als nächste Bestandtheile constituirenden Körper darin zu gleichen Aequivalenten, oder in einem complicirteren Verhältnisse enthalten sind, und ferner, ob bei ihrem Zusammentreten eine Aufnahme oder eine Ausscheidung von Wasser stattfindet. Die erste Frage habe ich sowohl durch die Elementaranalyse beantwortet, als auch durch die Bestimmung der Mengen der Producte, in welche das Hydrocyanharmalin beim Erhitzen zerfällt, und dabei gefunden, dass es aus gleichen Aequivalenten Harmalin und Cyanwasserstoff zusammengesetzt ist. Die zweite Frage aber beantwortet sich aus der letzteren Bestimmung dadurch von selbst, dass das Hydrocyanharmalin weder bei seinem Zerfallen in die genannten beiden Bestandtheile Wasser abgibt, noch auch Wasser dabei aufnimmt. Da nun auf diese Weise die Zusammensetzung des neuen Alka-

10 \*

loides schon indirect ausgemittelt werden konnte, so habe ich bei der Elementaranalyse keine besondere Sorgfalt auf die Erlangung ganz genauer Resultate verwendet. Bei der einen mit demselben angestellten Verbrennung erhielt ich von 0,520 Grm. über Schwefelsäure getrockneter Substanz 1,331 Grm. Kohlensäure und 0,304 Grm. Wasser. Diese Mengen entsprechen 0,3634 Grm. oder 69,89 p. C. Kohlenstoff und 0,03377 Grm. oder 6,49 p. C. Wasserstoff; Zahlen, welche namentlich unter den obwaltenden Umständen hinreichend genau mit den durch Berechnung sich ergebenden übereinstimmen.

In 100 Theilen		
	berechnet.	gefunden.
$C_{29}$ = 2178,48	70,481	69,89
$H_{20}$ = 187,20	6,057	6,49
$N_6$ = 525,18	16,991	
$O_2$ = 200,00	6,471	
	3090,86	100,000.

Beim Erhitzen des Hydrocyanharmalins im Chlorzinkbade unter Darüberleiten eines Luftstromes, welcher zur Absorption des Cyanwasserstoffs durch einen Kaliapparat nebst Chlorcalciumrohr geleitet wurde, verloren 1,296 Grm. Hydrocyanharmalin 0,142 Grm. oder 10,96 p. C., welche von der Kalilauge aufgenommen worden waren, und es blieben 1,154 Grm. oder 89,04 p. C. Rückstand, welcher sich mit Leichtigkeit in verdünnter Essigsäure löste und überhaupt alle Eigenschaften des Harmalins besass. Die Resultate dieses Versuches stimmen, wie die folgende Zusammenstellung ergibt, so genau mit der Berechnung überein, dass ich seine Wiederholung für überflüssig hielt, zumal da ich bei der Analyse des chlorwasserstoffsäuren Hydrocyanharmalins noch direct die Menge des Cyanwasserstoffs bestimmt habe.

In 100 Theilen		
	berechnet.	gefunden.
1 At. Harmalin = 2753,08	89,072	89,04
1 At. Cyanwasserstoff = 337,78	10,928	10,96
	3090,86	100,00.

Das Hydrocyanharmalin ist also entstanden durch Zusammentreten gleicher Aequivalente von Harmalin und Cyanwasserstoffsäure, und zwar ist die Verbindung in einer solchen Weise vor sich gegangen, dass der neu entstandene Körper die basi-

schen Eigenschaften des Harmalins beibehalten hat und gleich ihm sich mit Säuren zu Salzen zu verbinden vermag.

#### *Salze des Hydrocyanharmalins.*

Diese Salze sind so zusammengesetzt, dass in ihnen die Säure genau so viel von dem neuen Alkaloide aufgenommen hat, als der Menge des zu ihrer Sättigung erforderlichen Harmalins entspricht; sie besitzen aber eine noch geringere Beständigkeit, als die Basis in freiem Zustande, und zerfallen sehr leicht in Cyanwasserstoff und die entsprechenden Harmalinsalze. Ein solches Zerfallen erfolgt theilweise schon vor und während ihres Ausscheidens aus den Behufs ihrer Darstellung gemachten Lösungen des Alkaloides in Säuren, und zwar um so leichter, je verdünnter diese Lösungen sind; namentlich leicht aber findet dasselbe statt beim Trocknen der bereits abgeschiedenen Salze, oder auch, wenn diess ohne Zersetzung gelungen ist, beim Aufbewahren derselben; eine Zersetzung, welche sich sowohl durch den Geruch nach Cyanwasserstoff, als auch durch die gelbe Farbe zu erkennen giebt, welche die ursprünglich farblosen Salze dabei annehmen. Es ist daher schwer, diese Salze in hinreichend reinem Zustande zu erhalten, um sie zur Analyse verwenden zu können, und es ist mir diess auch nur mit dem chlorwasserstoffsäuren gelungen; da sie jedoch hauptsächlich nur ihrer Existenz wegen von Interesse sind, so habe ich sie für jetzt wenigstens nicht ausführlich studirt, sondern nur einige davon darzustellen versucht und die Zusammensetzung eines derselben analytisch bestimmt.

Zur Darstellung der Salze des Hydrocyanharmalins muss man das schon fertig gebildete Alkaloid in Säuren auflösen, von welchen jedoch nicht alle damit Verbindungen eingehen zu können scheinen. So löst z. B. kalte concentrirte Essigsäure das Alkaloid zwar allmählig auf, allein es gelang mir nicht, aus dieser Auflösung ein festes essigsäures Hydrocyanharmalin zu gewinnen, und schon die gelbe Farbe, welche die Auflösung besitzt, macht es wahrscheinlich, dass das Harmalin darin nicht mehr mit dem Cyanwasserstoff verbunden ist. Die Darstellung der Salze des Hydrocyanharmalins gelang mir nicht durch Uebergiessen von Harmalinsalzen mit Cyanwasserstoffsäure, und ich erhielt auf diesem Wege nur Auflösungen, von welchen die Cyanwasser-

stoffsäure beim freiwilligen Verdampfen abdunstete, ohne eine Vereinigung mit dem Harmalin eingegangen zu sein. Auch als ich eine Auflösung von chlorwasserstoffsäurem Harmalin in Cyanwasserstoffsäure mit concentrirter Salmiaklösung versetzte, schied sich nur salzsaures Harmalin aus, und es muss demnach die Chlorwasserstoffsäure eine grössere Verwandtschaft zum Harmalin besitzen, als zum Hydrocyanharmalin.

*Chlorwasserstoffsäures Hydrocyanharmalin* (Hydrocyanharmalin-Ammoniumchlorid) erhält man, wenn man Hydrocyanharmalin zuerst mit etwas Wasser oder Weingeist übergiesst und dann eine hinreichende Menge Chlorwasserstoffsäure zusetzt. Grössere Krystalle des Alkaloïdes wandeln sich auf diese Weise scheinbar mit Beibehaltung ihrer Form in das chlorwasserstoffsäure Salz um; durch das Mikroskop erkennt man aber, dass sie sich dabei in zusammenhängende kleinere Krystalle dieses Salzes umgewandelt haben, welche zuweilen nach einer grossen Regelmässigkeit sowohl unter sich als auch im Verhältnisse zu dem Mutterkrystalle des Alkaloïdes angeordnet sind. Wendet man dagegen das Alkaloïd in feinvertheiltem Zustande an, so wie man es durch Niederschlagen einer mit Cyanwasserstoffsäure versetzten Harmalinlösung durch Ammoniak erhält, so löst sich bei hinreichender Gegenwart von Wasser oder Alkohol im ersten Augenblicke nach dem Zusatze von Salzsäure Alles zu einer klaren Flüssigkeit auf und erst allmählig scheidet sich dann das Salz als feines, aus einzelnen, schön ausgebildeten Individuen bestehendes Krystallmehl aus. Diese Krystalle sind auf das Bestimmteste von denen des chlorwasserstoffsäuren Harmalins verschieden und durch das Mikroskop auf den ersten Blick davon zu unterscheiden; denn während diese die Form langer, gelber Prismen besitzen, erscheinen die des chlorwasserstoffsäuren Hydrocyanharmalins unter dem zusammengesetzten Mikroskope als farblose, mit secundären Flächen versehene Rhombenocäeder. Wenn man sie nicht zu lange mit der Mutterlauge stehen und diese namentlich nicht damit verdampfen lässt, so bleiben sie von eingemengtem salzsaurem Harmalin vollkommen frei und lassen sich durch Sammeln auf einem Filter, Auswaschen und möglichst schnelles Trocknen zwischen oft erneutem Fliesspapier in einem Zustande erhalten, in welchem sie nun sich einige Zeit wenigstens ohne Zersetzung aufbewahren lassen und zugleich hinrei-

ehend rein sind, um zur Analyse verwendet werden zu können. Diese wurde mit einem auf solche Weise dargestellten Präparate auf die Weise ausgeführt, dass das Salz zuerst zur Austreibung der Cyanwasserstoffsäure mit Wasser gekocht und die Dämpfe in eine kaltgehaltene Lösung von salpetersaurem Silber geleitet, dann aber aus der rückständigen Lösung von salpetersaurem Silber durch Ammoniak und aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit die Chlorwasserstoffsäure durch salpetersaures Silber gefällt wurden.

0,670 Grm. lufttrocknen Salzes gaben dabei:

- 1) 0,316 Grm. Cyansilber, welchem 0,0637 Grm. oder 9,51 p. C. Cyanwasserstoff entsprechen.
- 2) 0,339 Grm. Chlorsilber, welchem 0,08617 Grm. oder 12,86 p. C. Chlorwasserstoff entsprechen.
- 3) 0,500 Grm. oder 74,63 p. C. Harmalin.

Die beiden ersten Zahlen stimmen, wie die folgende Zusammenstellung ergibt, mit der Berechnung vollkommen überein, und wenn diess auch nicht mit dem Harmalin der Fall ist, so liegt der Grund davon in der beim Harmalin erörterten, nicht völligen Unlöslichkeit dieses Alkaloides in Wasser.

		In 100 Theilen	
		berechnet.	gefunden.
1 At. Harmalin	2753,08	77,625	74,63
1 At. Cyanwasserstoff	337,78	9,524	9,51
1 At. Chlorwasserstoff	455,76	12,851	12,86
3546,62		100,000	97,00.

*Schwefelsaures Hydrocyanharmalin* (schwefelsaures Hydrocyanharmalin-Ammoniumoxyd) erhält man durch Uebergiessen des Alkaloides mit Schwefelsäure, wobei man je nach der Concentration der Säure verschiedene Erscheinungen beobachtet. Die concentrirteste Säure löst das Alkaloid ohne alle Zersetzung zu einer gelben Flüssigkeit auf, welche sowohl durch freiwilliges Anziehen von Wasser, als auch durch vorsichtiges Vermischen damit farblos wird und nun Krystalle von schwefelsaurem Hydrocyanharmalin absetzt. Eine wenig verdünnte Säure wandelt das Alkaloid mit scheinbarer Beibehaltung seiner Form, ohne vorhergegangene sichtbare Auflösung, in das schwefelsaure Salz um; bringt man dagegen feinvertheiltes Alkaloid mit hinreichend verdünnter Säure zusammen, so löst sich anfangs Alles zu einer klaren und farblosen Flüssigkeit auf und aus dieser scheidet

sich nach einiger Zeit ein Theil des Salzes in compacten mikroskopischen Krystallen aus, welche mit denen des schwefelsauren Harmalins eben so wenig verwechselt werden können, als diess bei dem salzsauren Salze der Fall ist.

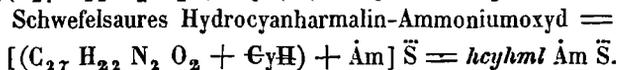
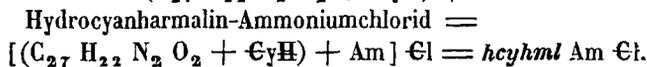
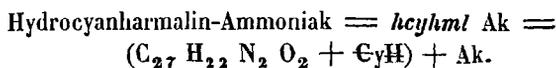
*Salpetersaures Hydrocyanharmalin* (salpetersaures Hydrocyanharmalin-Ammoniumoxyd). Bringt man Hydrocyanharmalin mit Salpetersäure zusammen, so entsteht aus der Vereinigung der beiden Körper zuerst ein öartiger, in der Mutterlauge schwimmender Körper, welcher erst nach einiger Zeit zu einer festen krystallinischen Masse erhärtet. Feinvertheiltes und mit vielem Wasser angerührtes Alkaloïd löst sich durch Zusatz von Salpetersäure zu einer klaren Flüssigkeit auf, welche nach einiger Zeit Krystalle des salpetersauren Salzes, gewöhnlich aber auch sehr bald salpetersaures Harmalin absetzt.

*Betrachtungen über die Zusammensetzungsart des Hydrocyanharmalins.*

Wirft man nun die Frage auf, wie man sich die Zusammensetzung des eben beschriebenen Alkaloïdes vorzustellen habe, um das mit den gewöhnlichen Gesetzen im Widerspruche stehende Verhalten der Cyanwasserstoffsäure zum Harmalin zu erklären, so wird die Beantwortung derselben leicht, sobald man mit Berzelius die Alkaloïde als gepaarte Ammoniakverbindungen betrachtet, in denen Körper der verschiedensten Art als Paarlinge auftreten können. Dieser Ansicht zufolge müssen wir dem Paarlinge des Harmalins ( $C_{27} H_{22} N_2 O_2$ ) die Eigenschaft zuschreiben, sich mit Säuren verbinden zu können, und das Hydrocyanharmalin als einen Körper betrachten, in welchem dieser Paarling sich mit der Cyanwasserstoffsäure verbunden hat, ohne aus seiner innigen Verbindung mit dem Ammoniak auszutreten. Demnach ist also das Hydrocyanharmalin ein mit einem salzartigen Körper gepaartes Ammoniak und schliesst sich denjenigen Alkaloïden an, in welchen der Paarling ein salpetrigsaures organisches Oxyd ist. Die Erklärung des Umstandes, dass die Cyanwasserstoffsäure gleichsam dem Ammoniak vorbeigeht und nicht gleich anderen Säuren mit ihm sich verbindet, ist in der geringen Verwandtschaft des Ammoniaks zur Cyanwasserstoffsäure zu suchen, welche hier von der des Paarlings

übertroffen wird; dass auch diese jedoch nicht gross sein könne, geht hervor sowohl aus dem leichten Zerfallen des freien Alkaloids in seine Bestandtheile, als auch aus der leichten Umwandlung der Salze des Hydrocyanharmalins in Harmalinsalze durch Entweichen von Cyanwasserstoff. Wenn aber diese leichte Zersetzbarkeit eines salzartigen Körpers in eine entweichende Wasserstoffsäure und in einen zurückbleibenden, mit basischen Eigenschaften begabten Körper auf den ersten Blick sonderbar erscheint, so brauche ich nur an das Verhalten der Chlorwasserstoffsäure zur Thonerde und anderen verwandten Basen zu erinnern, welches eine vollkommene Analogie mit Obigem darbietet. Dass andere Säuren sich nur mit dem Ammoniak und nicht auch mit dem Paarlinge des Harmalins verbinden, wenn man dieses Alkaloid mit einem Ueberschusse von ihnen zusammenbringt, lässt sich dadurch erklären, dass die grössere Verwandtschaft des Harmalins zu diesen Säuren die Bildung solcher Verbindungen verhindere; wenn diese aber auf gewöhnlichem Wege nicht hervorgebracht werden können, so schliesst diess noch keinesweges die Möglichkeit ihrer Existenz aus, und es ist vielmehr wahrscheinlich, dass wir mit der Zeit mehrere derartige Körper nicht allein vom Harmalin, sondern auch von anderen Basen kennen lernen werden, so dass das Hydrocyanharmalin der Ausgangspunct für die Entdeckung zahlreicher anderer künstlicher Alkaloide zu werden verspricht. Eben so ist es nicht unwahrscheinlich, dass auch ein cyanwasserstoffsäures Salz des Harmalins existiren kann, und dass mit der Zeit die Darstellung desselben gelingen werde.

Wenn nun einerseits die Ansichten von Berzelius über die Natur der Alkaloide die Zusammensetzungsart des Hydrocyanharmalins erklären, so dient andererseits dieses Alkaloid wiederum jenen Ansichten zur Stütze. Gerade des leichten Eintretens und Austretens der Cyanwasserstoffsäure wegen können wir uns hier ein deutlicheres Bild von der Zusammensetzungsart des mit dem Ammoniak gepaarten Körpers machen und mit grösserer Sicherheit eine rationelle Formel für das Hydrocyanharmalin aufstellen, als für die meisten anderen Alkaloide. Dem zufolge erhalten wir nun für das Hydrocyanharmalin und die von ihm angeführten Salze folgende rationelle Formeln und nach ihnen gebildete wissenschaftliche Benennungen und Symbole:



#### *Verwandlungen des Hydrocyanharmalins.*

Obgleich das Hydrocyanharmalin nur eine sehr geringe Beständigkeit besitzt, so findet doch bei der Einwirkung kräftiger oxydirender Substanzen auf dasselbe kein Zerfallen in Harmalin und Cyanwasserstoffsäure statt, sondern es wirken diese Substanzen auf das Hydrocyanharmalin als solches ein und es bilden sich dabei eigenthümliche, von den unter denselben Umständen aus dem Harmalin entstehenden gänzlich verschiedene Verwandlungsproducte. Es ist nicht meine Absicht, diese hier ausführlich zu beschreiben, und ich behalte mir diess vielmehr vor, bis ich die näher liegenden Capitel des mir zur Aufgabe gestellten Gegenstandes abgehandelt haben werde; allein Einiges davon, was zur Charakteristik des Hydrocyanharmalins beitragen kann, will ich schon hier kurz anführen.

Versetzt man feinzetheiltes, mit Wasser angerührtes Hydrocyanharmalin mit einem grossen Ueberschusse von Salpetersäure und erhitzt nun dieses Gemenge zum Sieden, so nimmt die Flüssigkeit, während sich der grösste Theil des Alkaloïdes auflöst, beim Kochen unter Entwicklung von salpetriger Säure bald eine schön purpurrothe Farbe an, und wenn man sie dann noch heiss filtrirt, so setzt sich aus ihr beim Erkalten ein prächtig rother pulverförmiger, unter dem Mikroskope als runde nichtkrystallinische Körner erscheinender Körper ab. Aus der davon abfiltrirten Mutterlauge scheidet sich eine weitere Menge dieses Körpers beim Verdünnen mit Wasser aus, und dasselbe findet auch beim unvollständigen Sättigen mit Ammoniak statt, ein Ueberschuss von Ammoniak aber schlägt daraus einen schön grünen Körper nieder, in welchen sich auch der bereits ausgeschiedene rothe Körper beim Zusammenbringen mit Ammoniak augenblicklich umwandelt. Dieser rothe Körper, dem ich nicht eher einen Namen geben will, bis ich ihn genauer studirt haben werde, besitzt nur eine geringe Beständigkeit; in Alkohol z. B.

löst er sich zwar ziemlich leicht mit schöner Purpurfarbe auf, allein diese Farbe geht bald in eine schmuziggelbe über und es gelingt nicht, durch Verdampfen der rothen Lösung den rothen Körper unverändert wieder zu erhalten. Aether nimmt damit keine rothe Farbe an, zieht jedoch daraus eine beim Verdampfen zurückbleibende Substanz aus, von welcher noch auszumitteln ist, ob sie nur ein Gemengtheil oder schon ein Verwandlungsproduct ist. Dieser rothe Körper ist übrigens nicht das einzige sich bildende Product, denn beim Abdampfen der sauren, von Wasser nicht mehr gefällt werdenden Lösung bleibt noch ein gelber harzartiger, in Alkalien mit braungelber Farbe löslicher Körper zurück. Auch erhält man ein bei weitem weniger rothes Product, wenn man das mit Wasser angerührte Alkaloid allmählig in kochende Salpetersäure einträgt, und wendet man Alkohol statt des Wassers an, so scheiden sich beim Erkalten mehrere Körper aus. Ein harzartiges Product bildet sich ferner, wenn man Hydrocyanharmalin mit Chlorwasserstoffsäure übergießt und damit erhitzt, nachdem man vorher noch chloresaures Kali zugesetzt hat; aus allem diesen geht aber hervor, dass die Verwandlungsproducte des Hydrocyanharmalins noch ein sorgfältiges Studium erfordern.

---

## XIV.

### Ueber das Harmalaroth.

Von

**J. Fritzsche.**

(Aus dem *Bulletin de St. Pétersbourg.*)

Vor einiger Zeit wurde mir mitgetheilt, dass der Apotheker Elsingk in Taganrog vor mehreren Jahren das Goebel'sche Geheimniss der Bereitung eines rothen Farbstoffes aus den Harmalasanen käuflich an sich gebracht habe, seitdem aber verstorben sei, und dass seine Erben dieses Geheimniss nicht selbst