

#### 14. O. Fischer: Über Harmin und Harmalin.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 19. Dezember 1913.)

Zur Beurteilung der Konstitution des Harmins und Harmalins muß man nach dem jetzigen Stand der Untersuchung hauptsächlich folgende Tatsachen berücksichtigen:

1. Beide Alkaloide enthalten einen methoxylierten Benzolkern und sind sekundäre Basen, die bei der Behandlung mit Jodmethyl zunächst eine Methylgruppe aufnehmen und in tertiäre Basen übergehen. Durch Entmethylieren erhält man aus Harmin »Harmol«, aus Harmalin »Harmalol«, phenolartige Körper von der Zusammensetzung  $C_{12}H_9N_2OH$  und  $C_{12}H_{11}N_2OH$ .

2. Durch Reduktion des Harmols, indem man in diesem zunächst das Hydroxyl durch die Aminogruppe und letztere Gruppe mit Hilfe der Griesschen Reaktion durch Wasserstoff ersetzt, gelangt man zum Harman,  $C_{12}H_{10}N_2$ .

3. Durch Kalischmelze des Harmols gelangt man zur Harmolsäure, die bei der Sublimation im Vakuum in eine neue Base  $C_{11}H_{10}N_2O$  übergeht;

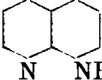
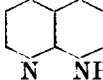
4. Harmalin ist Dihydro-harmin (Fritsche). Harmalin nimmt noch 2 H-Atome auf und geht in Dihydro-harmalin über. Zu dieser selben Substanz kommt man auch durch energische Reduktion des Harmins.

5. Bei der Oxydation des Harmins und auch des Harmalins mit Chromsäure in essigsaurer Lösung entsteht die zweibasische Orthocarbonsäure,  $C_{10}H_8N_2O_4$  (Harminsäure). Aus der Harminsäure lassen sich die beiden Carboxylgruppen der Reihe nach abspalten, wobei zunächst Apoharmin-carbonsäure,  $C_9H_8N_2O_3$ , dann Apoharmin,  $C_8H_8N_2$ , entstehen. Apoharmin ist eine cyclische, sekundäre Base, die befähigt ist, einen Nitro-körper zu bilden und durch Addition von 2 Wasserstoffatomen in Dihydro-apoharmin (O. Fischer), resp. durch Addition von 4 H-Atomen in Tetrahydro-apoharmin (Hasenfratz) überzugehen. Apoharmin zeigt in mancher Beziehung eine große Beständigkeit gegen Oxydationsmittel, wird aber bei energischer Behandlung mit  $KMnO_4$  in saurer Lösung fast vollständig zu Kohlensäure, Ammoniak, Wasser und Oxalsäure verbrannt.

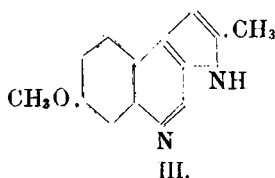
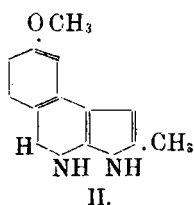
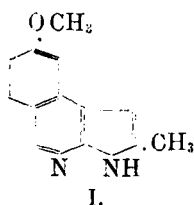
6. Harmalin, nicht aber Harmin, gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure die *m*-Nitro-anissäure ( $COOH = 1$ ,  $NO_2 = 3$ ,  $OCH_3 = 4$ ).

7. Harmalin kuppelt im Gegensatz zu Harmin mit Diazoniumverbindungen, wobei Disazofarbstoffe gebildet werden, ähnlich wie aus Pyrrol<sup>1)</sup>.

Am Schlusse der Abhandlung von O. Fischer und Boesler wurde dann noch mitgeteilt, daß Harmalin auch mit Aldehyden reagiert, und wir behielten uns vor, darauf ausführlicher zurückzukommen. Da erschienen nun zwei Abhandlungen von W. H. Perkin jun. und Robinson<sup>2)</sup>, die gleichzeitig mit uns die Reaktionen des Harmins und Harmalins gegenüber Aldehyden studiert haben. Diese Forscher schlossen aus dem Verhalten des Harmins gegen Benzaldehyd, daß sowohl diese Base, wie auch das Apoharmin eine Methylgruppe enthalte, was mit unserem Befunde übereinstimmt. W. H. Perkin und Robinson änderten dann die von O. Fischer aufgestellte Formel des Apoharmins

  $\cdot H$  ab in   $\cdot CH_3$ , wonach also ein Pyridinkern mit

einem Pyrrolkern verbunden sei. Für das Harmin stellen sie die Formel I, für Harmalin II auf. M. V. Hasenfratz<sup>3)</sup> schließt sich im allgemeinen Perkin und Robinson an, stellt aber Formel III für Harmin auf:



Nun abgesehen davon, daß man nicht weiß, ob sich die Methylgruppe im Pyridin- oder Pyrrolkern befindet, sind diese Formeln auch sonst nicht haltbar. Wie ich nämlich durch neuere Untersuchungen im Verein mit Frl. Dr. L. Angermann und Dr. E. Diepolder festgestellt habe, gibt Harminsäure, sowie auch Apoharmin-carbonsäure bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure unter Druck  $\gamma$ -Pyridin-carbonsäure (Isonicotinsäure)<sup>4)</sup>. Hierdurch war zum ersten Male nachgewiesen, daß Apoharmin und somit auch Harmin einen Pyridiuring enthält, und daß von den 8 C-Atomen des Apoharmins

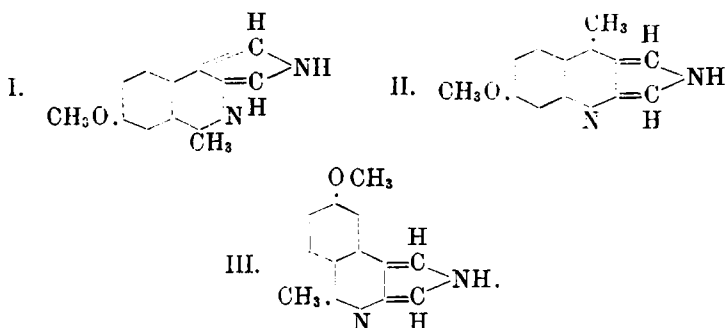
<sup>1)</sup> O. Fischer und W. Boesler, B. **45**, 1930 [1912].

<sup>2)</sup> Soc. **101**, 1775 [1912] und P. Ch. S. **1912**, 28.

<sup>3)</sup> Thèses présentées à la Faculté des Sciences de l'Univ. de Paris [1912]. Vergl. auch C. **1912**, I, 828, 1472; II, 269, 1290.

<sup>4)</sup> Referat, Z. Ang. **19**, 160 [1912].

nunmehr 6 fixiert sind. Damit ist nachgewiesen, daß sowohl die früheren Formeln von O. Fischer über Apoharmin und Harmin usw., wie auch die von W. H. Perkin und Robinson und die von Hasenfratz<sup>1)</sup> den Tatsachen nicht entsprechen. Der Pyrrolkern kann nicht mit der NH-Gruppe in der *ortho*-Stellung zum Pyridin-Stickstoff haften, denn dann könnte man bei der Oxydation der Harminsäure wohl eine Nitro-pyridin-carbonsäure resp. durch Hydrolyse eine Oxy-pyridin-carbonsäure erwarten, nicht aber eine Pyridin-carbonsäure. Die Methylgruppe, deren Stellung noch ganz unbestimmt ist, dürfte wegen der Bildung von *Dis-azo*-Verbindungen aus Harmalin viel eher wohl im Pyridinkern als im Pyrrolkern anzunehmen sein, daher entsprechen folgende Formeln für Harmin besser den Tatsachen:



Bei Formel II wäre die Methylgruppe in *para*-Stellung fixiert, nach Formel I und III müßte sie in der *ortho*-Stellung sein<sup>2)</sup>. Es wurden nun auch Versuche angestellt, den Pyrrolkern nachzuweisen, z. B. nach Ciamician und Zanetti durch Überführung mit Hydroxylamin in ein Dioxim. Dabei zeigte sich, daß Harmin mit diesem Reagens nicht reagiert, Harmalin aber kein Dioxim liefert, sondern mit Hydroxylamin durch Addition eine neue Verbindung gibt. Dies zeigt wiederum die Neigung des Harmalins, durch Addition in Reaktion zu treten, wie dies von Fritsche für Cyanwasserstoff, von mir für das Acetyl-harmalin gegenüber dem Wasser nachgewiesen wurde, wobei aus Acetyl-harmalin,  $C_{15}H_{16}N_2O_2$ , die Base  $C_{15}H_{18}N_2O_3$  erhalten wird. Diese Additionsprodukte liefern ebenso wie Dihydro-harmalin mit sal-

<sup>1)</sup> Die Formel von Hasenfratz ist auch schon deshalb unhaltbar, weil sie die Bildung der *m*-Nitranissäure aus Harmalin nicht erklärt, da diese Säure nicht, wie Hasenfratz annimmt, die Nitrogruppe in der *ortho*-Stellung zum Carboxyl enthält, sondern in der *meta*-Stellung.

<sup>2)</sup> Formel I ist von diesen die wahrscheinlichere, da Harmin auch die Chinophthalon-Reaktion gibt.

petriger Säure Nitrosamine<sup>1)</sup>, während Harnin und Harmalin dies nicht tun, und lassen daher vermuten, daß die Additionen überall an derselben Stelle des Harmalin-Moleküls vor sich gehen. Unter dieser Voraussetzung war daher nicht zu erwarten, daß Dihydroharmalin etwa mit Hydroxylamin reagiere. Tatsächlich wurde auch keine Einwirkung beobachtet. Ist es nun auch nicht gelungen, durch Aufspalten mit Hydroxylamin einen Pyrrolkern in den Harmala-Alkaloiden nachzuweisen, so darf deshalb keineswegs auf die Abwesenheit eines solchen geschlossen werden, da die Reaktion von Ciamician und Zanetti von beschränkter Anwendung ist und nach deren Angaben schon versagt, wenn im Pyrrolkern Substitution durch Phenylgruppen stattfindet.

### Experimentelles.

(Mitbearbeitet von Fr. L. Angermann und E. Diepolder.)

**Methyl-harmalin.** Diese Base, deren Darstellung früher beschrieben ist, ist im unreinen Zustande sehr unbeständig, namentlich gegen alkoholische Lösungen von Alkalien, wobei sie leicht verharzt. Ihre Salze sind jedoch schön krystallisierende, relativ beständige Körper. Das in schön gelben Nadeln oder Säulen in Methylalkohol schwer lösliche jodwasserstoffsäure Salz scheidet sich beim Kochen von Harmalin mit Jodmethyl in Methylalkohol direkt ab<sup>2)</sup>. Wird die Mutterlauge derselben eingeeengt, so scheidet sich zunächst noch etwas von diesem Salz (Schmp. 260°) ab, später nach starkem Einengen kommen jedoch dunkelgelbe, auch in Wasser leicht lösliche Säulchen heraus, die das quartäre Dimethyl-harmalinjodid sind (siehe unten). Das salzsaure Methyl-harmalin, durch Umsetzung des in siedendem Wasser gelösten jodwasserstoffsäuren Salzes mit Chlorsilber gewonnen, bildet schöne, schwalbenschwanz-artige Zwillingsskrystalle mit Perlmutterglanz vom Schmp. 265° unter Zersetzung.

0.4210 g Subst. verloren bei 110°: 0.0885 g H<sub>2</sub>O. — 0.1791 g Subst. bei 110° getrocknet: 0.0975 g AgCl.

$C_{14}H_{17}N_2OCl + 4H_2O$ . Ber. H<sub>2</sub>O 20.7. Gef. H<sub>2</sub>O 21.0.

$C_{14}H_{17}N_2OCl$ . Ber. Cl 13.43. Gef. Cl 13.47.

**Methyl-harmalin-Pikrat.** Dies scheidet sich beim Zusammenbringen von salzsaurem Methyl-harmalin und Natriumpikrat in heißer, wäßriger Lösung in feinen, gelben Nadeln ab, die bei 216° schmelzen und krystallwasserfrei sind.

<sup>1)</sup> Das Nitrosamin des Hydroxylamin-Additionsproduktes ist allerdings sehr unbeständig, gibt aber deutlich die Liebermannsche Reaktion.

<sup>2)</sup> O. Fischer und E. Täuber, B. 18, 400 [1885]; 30, 2484 [1897].

0.2069 g Sbst.: 0.3988 g CO<sub>2</sub>, 0.0791 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 52.52, H 4.15.

Gef. » 52.57, » 4.27.

Methyl-harmalin-Nitrat. Dieses Salz wird aus heißer wäßriger Lösung des salzsauren Salzes durch Umsetzung mit heißer Salpeterlösung in derben gelben Prismen oder Tafeln mit bläulichem Schimmer gewonnen und zersetzt sich beim Erhitzen über 230°.

0.1956 g Sbst.: 0.4123 g CO<sub>2</sub>, 0.1014 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 57.7, H 5.7.

Gef. » 57.5, » 5.78.

Goldchlorwasserstoffsäures Methyl-harmalin. Gibt man zur heißen salzsauren Lösung des salzsauren Methyl-harmalins Goldchlorid, so scheiden sich feine rotgelbe Nadeln aus, die beim Kochen mit Wasser Gold abscheiden, sich aber aus salzsäure-haltigem Alkohol umkrystallisieren lassen und so in violettstichigen Nadeln gewonnen werden, die sich bei ca. 153° zersetzen.

0.1897 g Sbst.: 0.0655 g Au.

C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>OCl<sub>4</sub>Au. Ber. Au 34.62. Gef. Au 34.53.

Das analog dargestellte platinchlorwasserstoffsäure Methyl-harmalin bildet aus salzsäure-haltigem Alkohol schöne, orangefarbige Blättchen, die sich bei ca. 220° zersetzen.

0.202 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.0456 g Pt.

C<sub>28</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Ber. Pt 22.52. Gef. Pt 22.57.

Methyl-dihydroharmalin. 2 g salzsaures Methyl-harmalin wurden mit 20 g Amylalkohol übergossen, zum Sieden erhitzt und nun 2 g metallisches Natrium in Form von Draht zugegeben. Die Flüssigkeit färbte sich dabei dunkelgelb. Nachdem das Natrium vollkommen gelöst war, wurde mit Wasser versetzt und der Amylalkohol mit Wasserdampf entfernt. Es blieben braune Klumpen zurück, die man in Benzol löste und längere Zeit mit Tierkohle kochte. So gewann man nahezu farblose Blättchen vom Schmp. 173—174°. Die Krystalle verwitern an der Luft unter Abgabe von Krystallbenzol. Die alkoholische Lösung fluoresciert grün.

0.1904 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.5088 g CO<sub>2</sub>, 0.1337 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. C 73.04, H 7.82.

Gef. » 72.9, » 7.85.

Das salzsaure Salz der Base scheidet sich aus heißer, stark verdünnter Salzsäure in feinen, weißen Schüppchen ab, die sich bei ca. 142—146° zersetzen.

0.1682 g Sbst.: 0.090 g AgCl.

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>OCl. Ber. Cl 13.3. Gef. Cl 13.24.

Einwirkung von Jodmethyl auf Dihydroharmalin. Während bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Harmin und Harmalin hauptsächlich jodwasserstoffsäures Methyl-harmin sich bildet, erhält

man beim Dihydroharmalin das quartäre Dimethyl-dihydroharmalin-Salz.

10 g Dihydro-harmalin wurden in 60 g Methylalkohol suspendiert und mit 20 g Jodmethyl einige Minuten erwärmt. Man ließ einige Tage stehen und erhielt in reichlicher Ausbeute warzenförmige, graugefärbte Krystalle, die aus Methylalkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, farblos wurden und bei 203° schmolzen.

0.1836 g Sbst.: 0.1150 g AgI.

$C_{15}H_{21}N_2OI$ . Ber. I 34.1. Gef. I 33.9.

Um zu sehen, ob sich diese Verbindung nach A. W. Hofmann aufspalten läßt, kochte man 2.5 g des Salzes mit 12 g Ätzkali in 15 ccm Methylalkohol etwa eine Stunde. Dabei bildeten sich dunkle Flocken, die sich zusammenballten und als dicke Ölschicht obenauf schwammen. Man versetzte mit 80 ccm Wasser, worauf sich das Öl in eine bröcklige, graue Krystallmasse verwandelte, die sich meist von Äther ausschütteln ließ. Die ätherische Lösung wurde nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat verdampft und hinterließ ein dunkles Öl, das beim Reiben krystallinisch erstarrte (1.5 g Sbst.). Zur Reinigung extrahierte man den Körper im Soxhlet mit Petroläther, aus dem sich farblose Nadeln vom Schmp. 129° abscheiden.

0.1627 g Sbst. (bei 108° getrocknet): 0.4124 g  $CO_2$ , 0.1277 g  $H_2O$ . — 0.2228 g Sbst. (bei 108° getrocknet): 0.5639 g  $CO_2$ , 0.1727 g  $H_2O$ . — 0.1552 g Sbst.: 14.88 ccm N (19°, 743 mm).

$C_{15}H_{22}N_2O_2$ . Ber. C 68.7, H 8.45, N 10.96.

Gef. » 69.1, 69.0, » 8.78, 8.67, » 10.81.

Die Substanz hat also die Zusammensetzung eines quartären Dimethyl-harmalin-ammoniumhydroxyds, ist aber offenbar, schon wegen der Äther-Löslichkeit, nicht dieses, sondern eine Pseudobase. Eine Abspaltung von Trimethylamin tritt hier nicht ein. Dagegen entwickelt das Dimethyl-harmalin-jodid mit Kalilauge schon in der Kälte Trimethylamin, so daß sich auch hier wiederum die größere Unbeständigkeit der Harmalin-Abkömmlinge gegenüber denen des Dihydro-harmalins zeigt. Wie oben bemerkt, entsteht bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Harmalin immer etwas Dimethyl-Produkt, das bei starkem Einengen der Mutterlauge auskrystallisiert. Aus 20 g Harmalin gewann man etwa 3 g des quartären Salzes, das auch in Wasser leicht löslich, sich jedoch aus dieser Lösung mit Jodkalium aussalzen läßt. Man gewann gelbe, derbe Krystalle, die bei ca. 220° schmolzen. Exsiccattrocken gaben

0.1727 g Sbst.: 0.1070 g AgI.

$C_{15}H_{19}N_2OI + \frac{1}{2}aq$ . Ber. I 33.5. Gef. I 33.49.

3 g des quartären Salzes wurden in 150 ccm Wasser gelöst, dann 3 g Ätzkali zugesetzt und längere Zeit auf 90—100° erhitzt. Dabei

schied sich eine reichliche Menge dunklen Harzes ab, aus dem nichts Einheitliches zu entwirren war. Dagegen konnte man das abgespaltene Trimethylamin sicherstellen. Zu diesem Ende kochte man die alkalische Flüssigkeit am Rückflußkühler, leitete das Amin in Salzsäure, verdampfte die vorgelegte Salzsäure und gewann so 0.2 g salzsaures Trimethylamin, das als platinchlorwasserstoffsäures Salz bestimmt wurde. Letzteres wurde aus wäßrig-alkoholischer Lösung in rotgelben Säulen gewonnen, die beim raschen Erhitzen sich bei ca. 248° zersetzen.

0.0952 g Sbst.: 0.0354 g Pt.

Ber. Pt 36.9. Gef. Pt 37.18.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Harmalin. 2 g Harmalin wurden mit 1.5 g salzsaurem Hydroxylamin, 1.2 g Natriumcarbonat und 40 ccm Alkohol von 96 % sechs Stunden am Rückflußkühler gekocht. Schon nach kurzer Zeit verschwand die grüne Harmalin-Fluorescenz.

Das Gemisch wurde mit 100 ccm Wasser versetzt und einige Tage stehen gelassen. Es waren nun graustichige Kryställchen abgeschieden, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol in farblosen Nadeln gewonnen wurden, die bei 180° schmolzen. Die Substanz ist unlöslich in Alkalien, kann daher kein Dioxim sein, wie man erwartete; sie löst sich aber leicht in Mineralsäuren. Die Lösungen zeigen keine Fluorescenz.

0.1465 g Sbst.: 0.3387 g CO<sub>2</sub>, 0.0960 g H<sub>2</sub>O. — 0.1233 g Sbst.: 18.2 ccm N (15°, 740 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 63.16, H 6.88, N 17.00.

Gef. » 63.06, » 7.27, » 17.03.

Die Substanz ist also durch Addition von NH<sub>2</sub>.OH an Harmalin entstanden.

Dihydro-harmalin, das in derselben Weise mit Hydroxylamin behandelt wurde, blieb unverändert, ebenso Harmin.

Einwirkung von Benzaldehyd auf Harmin, Harmalin und Dihydro-harmalin.

Die Darstellung des Benzyliden-harmins, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub> und die des Benzyliden-diharmalins, C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, ist bereits ausführlich von W. H. Perkin jun. und Robinson beschrieben worden (s. Einleitung), so daß es sich erübrigt, hier nochmals diese Substanzen zu beschreiben, da unsere gleichzeitigen Versuche mit denen der englischen Chemiker im wesentlichen übereinstimmen. Das Benzyliden-harmin bildet gelbe Nadeln, deren Schmelzpunkt wir höher fanden als Perkin und Robinson, nämlich bei 194° (statt 191—192°). Gefunden wurde von

uns, daß das Dihydro-harmalin ebenfalls mit Benzaldehyd reagiert und zwar in gleicher Weise wie Harmalin. Kocht man Dihydro-harmalin in konzentrierter Lösung mit etwa dem gleichen Gewicht Benzaldehyd, so erhält man eine intensiv rotgefärbte Lösung, aus der sich auch beim längeren Stehen fast nichts abscheidet. Es wurde daher konzentrierte Salzsäure zugesetzt, worauf sich ein voluminöser, gallertartiger Niederschlag des salzsauren Salzes abschied. Dies wurde mit wenig Alkohol aufgenommen, worauf sich, besonders beim Reiben, nahezu farblose, äußerst feine Nadelchen abschieden, die mit Äther gewaschen wurden. Das Salz färbt sich bei längerem Stehen an der Luft gelblich. Es ist außer in Alkohol auch in Wasser sehr leicht löslich.

0.1629 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 13.35 ccm N (15°, 740 mm). — 0.1263 g Sbst.: 0.0596 g AgCl.

$C_{33}H_{38}N_4O_2Cl_2$ . Ber. N 9.44, Cl 11.95.

Gef. N 9.47, » 11.95.

Das Benzyliden-*bis*-dihydroharmalin fällt aus der Lösung des salzsauren Salzes mit verdünnter Natronlauge in farblosen Flocken aus, die sich am Licht gelb färben.

0.1653 g Sbst.: 16.0 ccm N (16°, 726 mm).

$C_{33}H_{26}N_4O_2$ . Ber. N 10.77. Gef. N 10.92.

#### Isonicotinsäure aus Harminsäure resp. Apoharmin-carbonsäure.

Erhitzte man je 1–1½ g Harminsäure mit 2 ccm Salpetersäure (1.4 spez. Gew.) und 6 ccm Wasser unter Druck einige Stunden auf 150–160°, so ward lediglich 1 Mol. Kohlensäure abgespalten, indem sich Apoharmin-carbonsäure bildete. Anders war die Reaktion bei 180–200°. Beim Öffnen der Röhre entwichen Ströme von Gasen. Die erhaltene klare, grünlich gefärbte Lösung wurde zur Trockne abgedampft, wobei das leichtlösliche Nitrat der  $\gamma$ -Pyridin-carbonsäure in Form einer klebrigen, krystallinen Masse zurückblieb. Man nahm diese in Wasser auf, neutralisierte mit Ammoniak und versetzte heiß mit Kupferacetat-Lösung, wobei sich ein schwer lösliches, hellgrünes Kupfersalz absetzte, das zunächst flockig und voluminös war, aber nach einigem Erwärmen auf dem Wasserbad krystallinisch wurde. Aus der Mutterlauge desselben schied sich nach längerem Stehen auch eine kleine Menge eines lichtblauen Kupfersalzes ab. Ob dies eine andre Modifikation<sup>1)</sup> des grünen darstellt, konnte noch nicht festgestellt werden.

<sup>1)</sup> Vergl. Skraup, M. 17. 369 [1896].



Das grüne Kupfersalz wurde in heißer, sehr verdünnter Essigsäure gelöst und mit Schwefelwasserstoff entkupfert. Nach dem Filtrieren vom Schwefelkupfer erhielt man eine gelbe Lösung, die etwas kolloidales Kupfersulfid enthält. Man kochte einige Minuten mit etwas Tierkohle und verdampfte das Filtrat zur Trockne. Hierbei gewann man noch etwas gefärbte Krystalle, die durch Extraktion im Soxhlet mit absolutem Äther vollkommen farblose Krystallkrusten bildeten. Die Substanz war in kaltem Wasser schwer, in heißem ziemlich leicht löslich. Aus 6 g Harminsäure gewann man etwa 0.4 g der Säure, die im zugeschmolzenen Röhrchen bei 307—308° schmolz (unkorr.) und mit Barythydrat gemischt beim Glühen Pyridin entwickelte.

0.1546 g Sbst.: 0.3318 g CO<sub>2</sub>, 0.0634 g H<sub>2</sub>O. — 0.0967 g Sbst.: 10.7 ccm N (16°, 745 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 58.5, H 4.06, N 11.38.

Gef. » 58.53, » 4.58, » 11.42.

Die Säure wurde mit nach Weidel dargestellter Isonicotinsäure einem genauen Vergleich unterzogen, wobei weder die Schmelzpunktsprobe, noch die Mischprobe einen Unterschied erkennen ließ. Ebenso wurden die platin- und goldchlorwasserstoffsäuren Salze genau verglichen und weder in krystallographischer Hinsicht noch in Löslichkeit, Schmelzpunkten und Mischproben verschieden gefunden.

Der Bildung der  $\gamma$ -Pyridin-carbonsäure aus Harminsäure oder Apoharmin-carbonsäure geht offenbar die Bildung einer Pyridin-polycarbonsäure voraus, die aber nicht zu fassen war, da diese unter Kohlensäureabspaltung in die sehr beständige Monocarbonsäure übergeht, wie dies ja auch für eine Reihe von Pyridin-tri- und tetra-carbonsäuren bei Erhitzen für sich bekannt ist. Daher gab auch 2.4-Lutidin, als wir dieses mit verdünnter Salpetersäure einige Stunden unter Druck auf 190—200° erhitzen, nicht 2.4-Pyridin-dicarbonsäure, sondern  $\gamma$ -Pyridin-monocarbonsäure (Isonicotinsäure). Die Oxydation verschiedener Pyridin- und Chinolin-Homologen mit verdünnter Salpetersäure unter Druck ist von uns in Angriff genommen, ebenso soll die Brauchbarkeit der Reaktion bei einigen natürlichen Alkaloiden studiert werden.