

134. Eug. Bamberger: »Ueber den Fichtelit«.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 15. März.)

Veranlassung zur folgenden Notiz ist die soeben erschienene Mittheilung von C. Hell¹⁾ über den gleichen Gegenstand. Meine Versuche sind bereits vor 2 bis 3 Jahren abgeschlossen worden. Sie haben ebensowenig wie diejenigen des Herrn Hell Klarheit über die chemische Natur des merkwürdigen Kohlenwasserstoffs zu verbreiten vermocht. Ursprünglich nicht zur Veröffentlichung bestimmt²⁾, werden sie dennoch mitgetheilt, weil sie vielleicht späteren Bearbeitern des gleichen jetzt seiner unverdienten Vergessenheit entrissenen Gegenstandes von Interesse sein könnten.

Das Material³⁾ zu meinen Versuchen entstammt einem — meines Wissens bisher nicht bekannt gewordenen — Fundort⁴⁾, dem Hochmoor Kolbermoor bei Rosenheim in Oberbaiern; mein College O. Löw hatte die Güte, mich auf das dortige Vorkommen des Fichtelits aufmerksam zu machen. Die Provenienz ist ähnlich der zu Redwitz im Fichtelgebirge: man trifft es auf den zwischen dem Torf eingebetteten Wurzelstöcken fossiler Fichten als efflorescenzartigen, weissen Ueberzug, häufig auch in Form wohlausgebildeter, glänzender Krystallindividuen, welche direct zu goniometrischer Untersuchung Verwendung finden können.

Zur Isolirung des Kohlenwasserstoffs ist es unnöthig, die umständliche Methode Clark's — Extraction mit Aether, Lösen des Rückstands in starkem Alkohol, Zusatz von Bleiacetat, Behandlung des Filtrats mit Schwefelwasserstoff und Abkühlen der Flüssigkeit auf 0° — in Anwendung zu bringen; es genügt, das zerkleinerte Holz einfach mit kochendem Ligroïn auszuziehen, um bei genügender Concentration Fichtelitkrystalle von seltener Schönheit und allen Kriterien der Reinheit zu erhalten. Einzelne der aus Ligroïn ausgeschiedenen Individuen wogen mehrere Gramme. Herr Dr. Grünling hat die

¹⁾ Diese Berichte XXII, 498.

²⁾ Die betreffenden Notizen sind daher auch leider nicht aufbewahrt und ich muss mich meist auf mein Gedächtniss verlassen.

³⁾ Eine Probe des Minerals verdanke auch ich der Güte des Herrn Apotheker Alb. Schmidt in Wunsiedel. Zu besonderem Dank bin ich Hrn. Verwalter Julius Schill verpflichtet, welcher für mich in dem seiner Leitung unterstellten Torfwerk Kolbermoor eine Partie fichtelithaltigen Holzes sammeln liess.

⁴⁾ Ueber ein anderes, neuerdings beobachtetes Vorkommen siehe Mineralog.-Petrograph. Mittheil. von G. Tschermak VII. Bd. I. Heft p. 88.

Krystalle im mineralogischen Institut der hiesigen Universität einer genauen Untersuchung unterzogen, worüber er an anderem Ort Bericht erstatten wird. Aus Alkohol werden glasglänzende Prismen erhalten, an Pracht und Grösse die aus Ligroin nicht entfernt reichend. Die besten Lösungsmittel für Fichtelit sind Chloroform und Ligroin.

Auch meine Versuche ergaben wie diejenigen Hell's, dass die von Clark abgeleitete Formel $C_{40}H_{70}$ jedenfalls unrichtig ist. Die im Dampfe siedenden Schwefels bestimmte Dichte betrug 7.6; der Kohlenstoffgehalt 87, der Wasserstoffgehalt 12.9 pCt. Eine Formel mit Sicherheit aus diesen Zahlen abzuleiten, wird erst möglich sein, wenn man über genaue analytische Daten von Derivaten des Fichtelits verfügt.

Meine Versuche, solche zu erhalten, waren ebenso erfolglos, wie diejenigen Hell's. Die Beständigkeit dieses so wasserstoffreichen Körpers ist geradezu erstaunlich. Ich habe denselben ohne Zersetzung zu beobachten, über rothglühendes Bleioxyd destillirt: Das Oel erstarrte in der Vorlage zu einer Krystallmasse unveränderten Fichtelits vom Schmelzpunkt 46° .

Vielleicht ist in dem Verhalten gegen Jod bei höherer Temperatur ein Weg angedeutet, auf welchem man der räthselhaften Natur des Minerals näher kommen wird. Die Erwägung, derselbe könne in nahen Beziehungen zu den Terpenen stehen (eine Ansicht, welcher sich auch Hell zuneigt), veranlasste mich, ihn mit Jod zu erhitzen. Ich verwendete auf ein Molekül Fichtelit (dasselbe zu $C_{16}H_{28}$ angenommen) etwas mehr als 1 Molekül des Halogens; nach kurzem Erwärmen am Luftkühler entwichen Ströme von Jodwasserstoff. Die nach Beendigung der Reaction zurückbleibende syrupöse, gelbbraune Masse wurde unter einem Druck von 270 mm fractionirt; die Hauptmenge ging bei 290 bis 295° als zähflüssiges, nahezu farbloses Liquidum von prächtig blauvioletter Fluorescenz über. Das Reactionsproduct scheint ein »Dehydrofichtelit« zu sein, von dem Ausgangsproduct durch den Mindergehalt von zwei Atomen Wasserstoff unterschieden. Bei der Analyse lieferte es 87.8 pCt. Kohlenstoff und 12.3 pCt. Wasserstoff ¹⁾.

Diese Beobachtungen, welche — ebenso wie das Vorkommen des Fichtelits ²⁾ auf Beziehungen zu den Terpenen hindeuten — bedürfen

¹⁾ Ich gedenke — sobald meine Zeit es erlaubt — mit dem mir noch übrig gebliebenen Fichtelitmaterial das Product der Jodreaction noch einmal zu untersuchen; vielleicht gestattet dasselbe, weitere Schlüsse zu ziehen.

²⁾ Dass auch das Reten ein Umwandlungsproduct früheren Baumharzes ist, ist in einem unter der Presse befindlichen Artikel des neuen Handwörterbuchs für Chemie ausgeführt.

nicht nur der Ergänzung, sondern auch der Bestätigung, denn sie sind mit sehr geringen Materialmengen ausgeführt worden. Anderweitige Versuche weichen in ihren Resultaten von denen Hell's nicht ab, weshalb von näherer Mittheilung abgesehen werden darf.

München, den 13. März 1889.

135. Otto Fischer: Ueber Harmin und Harmalin. II.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]
(Eingegangen am 13. März.)

Vor vier Jahren haben O. Fischer und E. Täuber¹⁾ eine neue Untersuchung über die Alkaloide von *Peganum harmala* mitgetheilt.

Durch Oxydation des Harmins wurde eine zweibasische Säure ($C_{10}H_8N_2O_4$) gewonnen, welche unter Abspaltung von Kohlensäure eine Base $C_8H_8N_2$ lieferte. Zur Ergänzung der früheren Mittheilung sei noch das Folgende bemerkt.

Reduction des Harmins. Harmin nimmt mit Natrium und Alkohol behandelt vier Wasserstoffatome auf und geht in Tetrahydroharmin über.

Zu diesem Zweck wurde Harmin mit absolutem Alkohol übergossen und nun ungefähr die zwölfwache Menge Natrium in kleinen Stückchen eingetragen. Die Flüssigkeit erwärmt sich und das in kaltem Alkohol schwerlösliche Harmin geht allmählich in Lösung.

Man versetzt nun mit Wasser und destillirt den grössten Theil des Alkohols ab. Das so gewonnene unreine Hydroproduct wurde aus verdünntem Alkohol nach längerem Kochen mit Thierkohle rein erhalten. Es bildet verwachsene spiessige Nadeln, die bei 199° schmelzen. Die Lösungen zeigen eine schwache bläulich grüne Fluorescenz, die durch Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid oder Silbernitrat stärker grün wird und dann lebhaft an die Harmalin-Fluorescenz erinnert.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{16}N_2O$
C	72.6	72.2 pCt.
H	7.6	7.4 »

Das Tetrahydroharmin ist eine secundäre Base, die in verdünnter Schwefelsäure gelöst mit Natriumnitrit eine hellgelbe Nitrosoverbindung giebt, die beim Trocknen braun wird.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{15}N_3O_2$
N	17.3	17.1 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 400.