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. Täuber 1) eine neue Untersuchung über die Alkaloïde von Peganum harmala mitgetheilt.

Durch Oxydation des Harmins wurde eine zweibasische Säure (C₁₀ H₈ N₂ O₄) gewonnen, welche unter Abspaltung von Kohlensäure eine Base C₈ H₈ N₂ 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 zwölffache 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 1990 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 $C_{13}H_{16}N_2$ | |
|--------|----------|----------------------------|--|
| C 72.6 | | 72.2 pCt. | |
| Н | 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 $C_{13}H_{15}N_3O_9$ |
|--------------|----------|-------------------------------|
| \mathbf{N} | 17.3 | 17.1 pCt. |

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 400.

Tetrabromharmin. Löst man Harmin in verdünnter Schweselsäure und versetzt unter gutem Kühlen mit überschüssigem Bromwasser, so erhält man einen flockig rothgelben Niederschlag, den man nach dem Absiltriren gut mit Wasser auswäscht. Derselbe riecht stark nach Brom und verliert das mechanisch anhastende Brom nach längerem Trocknen über gebranntem Kalk, wobei er eine hellgelbe Farbe annimmt. Der Analyse gemäss ist der Körper durch Addition von vier Bromatomen aus Harmin entstanden.

Beim Uebergiessen mit schwefliger Säure ober beim Erwärmen mit kohlensaurem Alkali oder sogar auch durch Kochen mit Alkohol verliert die Substanz alles Brom und geht wieder in Harmin über.

Reduction des Harmalins. Harmalin nimmt bei der Reduction in heisser concentrirter alkoholischer Lösung mit der 6—7 fachen Menge Natrium behandelt zwei Wasserstoffatome auf und geht dabei in das oben beschriebene Tetrahydroharmin über. Das Reductionsproduct schmilzt nämlich bei 1990 und zeigt auch im übrigen Verhalten keinen Unterschied. Ebenso gab die Analyse die für $C_{13}H_{16}N_2O$ berechneten Werthe.

| Gefunden | | | Berechnet |
|--------------|------|------|-----------|
| C | 72.2 | 72.6 | 72.2 pCt. |
| H | 7.7 | 7.5 | 7.4 » |
| \mathbf{N} | 13.1 | _ | 12.9 » |

Auch bei der Behandlung des Harmalins mit Zinkstaub und Salzsäure wurde dasselbe Tetrahydroharmin gewonnen, wenn es auch nach diesem Verfahren nicht so leicht erhalten wird. Um die Identität von Dihydroharmalin und Tetrahydroharmin noch weiter zu bestätigen, wurde das Hydroharmalin in das oben beschriebene Nitrosoderivat übergeführt.

| | Gefunden | Berechnet |
|---|----------|-----------|
| N | 17.3 | 17.1 pCt. |

Harmalol. Wie schon in der früheren Abhandlung bemerkt, entsteht bei der Einwirkung von Salzsäure auf Harmalin ein schöner gelber Farbstoff, der Harmalol genannt wurde.

Je 3 g Harmalin wurden mit $10\,\mathrm{ccm}$ concentrirter Salzsäure im Rohr etwa 3 Stunden auf $150^{\,\mathrm{o}}$ erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres entweicht Chlormethyl. Das Reactionsproduct stellt eine dunkelbraune Flüssigkeit dar, aus der sich nach einiger Zeit Krystalle abscheiden. Durch Verdampfen der überschüssigen Salzsäure auf dem Wasserbade wurden noch weitere Krystalle gewonnen. Dieselben bilden das salzsaure Salz des Harmalols und besitzen die Zusammensetzung: $\mathbf{C}_{12}\,\mathbf{H}_{12}\,\mathbf{N}_2\,\mathbf{O}$. $\mathbf{H}\,\mathbf{C}\mathbf{I} + 2\,\mathbf{H}_2\,\mathbf{O}$.

| | Gefunden | Berechnet 13.2 pCt. | |
|--------|----------|---------------------|--|
| H_2O | 13.7 | | |
| Cl | 13.2 | 13.0 | |

Wird das salzsaure Salz in heissem Wasser gelöst, so fällt auf Zusatz von heisser Sodalösung das freie Harmalol in schönen rothen Nadeln aus. Es löst sich in heissem Wasser, ist wenig löslich in Benzol, ziemlich leicht löslich in Chloroform und Aceton. An der Luft oxydirt es sich leicht, so dass die wässrigen Lösungen desselben nach einigen Tagen dunkelbraune harzartige Verbindungen abscheiden. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol mit drei Molekülen Krystallwasser, welche bei 100—105° im Wasserstoffstrom entweichen.

| | Gefunden | | Ber. für $C_{12}H_{12}N_2O + 3H_2O$ | |
|--------------|----------|-------|--|--|
| | H_2O | 21.1 | 21.2 pCt. | |
| | Gefu | ınden | Ber. für $C_{12}\mathrm{H}_{12}\mathrm{N}_2\mathrm{O}$ | |
| \mathbf{C} | 71.2 | 71.8 | 72.00 pCt. | |
| H | 6.04 | 6.1 | 6.00 » | |

Das Platinsalz des Harmalols besitzt die Zusammensetzung: $(C_{12}H_{12}N_2O.HCl)_2 + PtCl_4$.

Acetylharmalol. Harmalol wird mit der 5-6 fachen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid während einiger Stunden am Rückflusskühler gekocht. Beim Eingiessen in heisses Wasser scheidet sich ein weisses Harz ab, von dem noch heiss abfiltrirt wurde. Nach längerem Stehen schied die Lösung die Acetylverbindung in gelben Krystallwarzen ab.

| Gefunden | | Ber. für C_{14} H_{16} N_2 O_3 |
|--------------|------|--|
| \mathbf{C} | 63.9 | 64.6 pCt. |
| Н | 6.4 | 6.2 » |

Harminsäure. Wie früher mitgetheilt giebt Harmin in schwefelsaurer Lösung mit Chromsäure behandelt Harminsäure C₁₀ H₈ N₂ O₄. Das früher mitgetheilte Verfahren gab jedoch nur eine ungenügende Ausbeute; weit besser geht der Process nach folgendem Verfahren:

2 g Harmin wurden in 20 g Eisessig gelöst, zum Sieden erhitzt und nach und nach eine Lösung von 9 g Chromsäure in 40 g Wasser hinzugefügt. Man kocht etwa eine Stunde und erhält nach dem Erkalten ungefähr 1.2 g rohe Harminsäure, die in der früher beschriebenen Weise gereinigt wurde.

Harminsäure aus Harmalin. Neuerdings gelang es, auch das Harmalin in die Harminsäure überzuführen; die beste Ausbeute wurde bei Anwendung folgender Mengenverhältnisse gewonnen.

4 g Harmalin wurden in 20 g Eisessig heiss gelöst und nach und nach mit einer Lösung von 25 g Chromsäure in 80 g Wasser versetzt. Man erhält so ungefähr 1 g Harminsäure.

Dieser letztere Versuch ist leicht zu erklären, da ja Harmalin nach Fritsche durch vorsichtige Oxydation in Harmin übergeht. Wie früher bereits bemerkt wurde, beträgt die Ausbeute an Harmin dabei nicht mehr als etwa 60 pCt. des angewandten Harmalins. Man operirt am besten nach folgendem Verfahren:

In einem Kolben von 1.5—2 L Inhalt werden 10 g Harmalin in einer Mischung von 100 g Weingeist und 100 g rauchender Salzsäure gelöst. Man erhitzt bis zum beginnenden Sieden, entfernt die Flamme und setzt allmählich 5—6 g Salpetersäure (1.425 spec. Gewicht) zu.

Die Reaction giebt sich durch heftiges Aufschäumen kund. Nach 24 stündigem Stehen wird das Harminhydrochlorat abgesogen, mit salzsäurehaltigem Alkohol gewaschen und aus der heissen wässrigen Lösung das Harmin mit Ammoniak gefällt. Zur Controle der Reinheit dienen der Schmelzpunkt und die Fluorescenz der verdünnten schwefelsauren Lösung.

Die bei der Harmindarstellung hinterbleibenden Mutterlaugen enthalten noch beträchtliche Mengen Harmin und können ohne vorherige Reinigung der abgeschiedenen Rohbase auf Harminsäure verarbeitet werden. Man verdünnt zu diesem Zweck das alkoholisch salzsaure Filtrat mit vielem Wasser und versetzt mit überschüssiger Natronlauge. Die ausgewaschene und getrocknete Rohbase wird dann in derselben Weise wie das Harmin mit Chromsäure behandelt; zweckmässig wendet man hierbei \(^{1}/_{4}\) Gewichtstheil weniger Chromsäure an. Harminsäure giebt beim Erhitzen eine schöne krystallisirte Base, $C_8 H_8 N_2$, welche wir Apoharmin nennen wollen. Es empfiehlt sich, bei der Destillation der Harminsäure nicht mehr als 0.5 g anzuwenden und die Destillation im luftverdünnten Raum vorzunehmen.

Apoharmin, C₈ H₈ N₂. Zur Feststellung der Zusammensetzung dieser Base war früher nur eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung der Base und eine Platinbestimmung des Platindoppelsalzes mitgetheilt. Es seien daher noch folgende Daten hinzugefügt.

 $\begin{array}{ccc} & \text{Gefunden} & & \text{Ber. f\"{u}r} \ C_8 H_8 N_2 \\ N & 21.15 & & 21.2 \ pCt. \end{array}$

Das Goldsalz krystallisirt aus Wasser in hellgelben Nadeln.

 $\begin{array}{ccc} & Gefunden & Ber. \ f\"{u}r \ C_8H_8 \ N_2 \ . \ H \ Cl \ . \ Au \ Cl_3 \\ Au & 42.1 & 41.9 \ pCt. \end{array}$

Jodwasserstoffsaures Salz. Dasselbe krystallisirt aus verdünntem Holzgeist in weissen, fächerartig gruppirten Nadeln, die sich bei 220°, ohne vorher zu schmelzen, zersetzen. Die exsiccatortrockene Substanz enthält ein Molekül Krystallwasser.

 $\begin{array}{ll} \text{Gefunden} & \text{Ber. für C_8 H_8 N_2. HJ. H_2 O} \\ \text{J} & 45.8 & 45.7 \text{ pCt.} \end{array}$

Apoharmintetrabromid. Versetzt man eine verdünnte schwefelsaure Lösung der Base mit überschüssigem Bromwasser, so erhält man einen orangerothen Niederschlag, der bei längerem Liegen auf Thon das anhaftende Brom verliert und eine citronengelbe Farbe annimmt. Nach etwa 6 Tagen war kein Bromgeruch mehr bemerkbar und enthielt die Substanz nunmehr 69.5 pCt. Brom, während sich für die Formel $C_8\,H_8\,N_2\,Br_4\,$ 70.7 pCt. Brom berechnen.

Dihydroapoharmin, C8H10N2. Ein Gramm Base wurde mit 10 g Jodwasserstoffsäure (1.75 spec. Gewicht) und 1 g amorphen Phosphors etwa 6 Stunden auf 155-1650 erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich starker Druck. Nach dem Abdampfen der Jodwasserstoffsäure blieben lange Nadeln zurück, welche sich in Wasser lösten und auf Zusatz von Natronlauge eine weisse, in Aether leicht lösliche Fällung gaben. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieb ein unzersetzt siedendes Oel von intensivem Geruch nach Mäusekoth. Product destillirte bei 2620 und erstarrte in der Vorlage zu weissen, spiessigen Krystallen. Zur Reinigung wurde die Substanz in Aether gelöst und bis zur beginnenden Trübung mit Petroläther versetzt. Man erhält so schön ausgebildete glänzende Tafeln, welche bei 48 bis 490 schmelzen und in reinem Zustande völlig geruchlos sind. Aus Aether krystallisirt die Substanz mit Krystalläther, daher verwittern die Krystalle sehr rasch. Die verdünnte Lösung des schwefelsauren Salzes besitzt eine schön violette Fluorescenz. Die salzsaure Lösung färbt einen Fichtenspahn in der Kälte tieforange. Bei der Analyse der Base wurde in Folge der leichten Flüchtigkeit der Verbindung stets zu wenig Kohlenstoff gefunden.

| | Gefunden | Ber. für $\mathrm{C_{8}H_{10}N_{2}}$ | 2 |
|--------------|----------|--------------------------------------|---|
| \mathbf{C} | 70.4 | 71.6 pCt. | |
| H | 7.7 | 7.5 » | |
| N | 20.6 | 20.8 | |

Die Moleculargrösse der Base im Phenanthrenbade nach V. Meyer bestimmt ergab 4.2, während sich 4.6 berechnen.

Hydrochlorat. Erhalten durch langsames Verdunsten der salzsauren, alkoholischen Lösung bildet dieses Salz feine, verfilzte Nadeln, welche sich beim Erhitzen ohne vorherige Schmelzung zersetzen.

| | Gefunden | Ber. für $C_8H_{10}N_2$. HCl |
|--------------|----------|---------------------------------|
| \mathbf{C} | 56.28 | 56.3 pCt. |
| H | 6.9 | 6.45 » |
| Cl | 21.4 | 21.4 |

Platin salz. Lässt man eine stark verdünnte, mit Platincblorid versetzte salzsaure Lösung der Base im Vacuum langsam verdunsten, so erhält man derbe, prismatische, gelbe Krystalle, die leicht an der Luft verwittern. Aus concentrirter Lösung gefällt bildet das Platinsalz einen orangegelben, krystallinischen Niederschlag.

 $\begin{array}{c} \text{Gefunden} & \text{Berechnet} \\ \text{(durch Trocknen auf 110°)} & \text{für $C_8H_{10}N_2.2\,\text{HCl.PtCl}_4+2H_2O$} \\ \text{H}_2O & 5.9 & 6.2~\text{pCt.} \end{array}$

Die krystallwasserfreie Substanz ergab einen Platingehalt von 35.9 pCt., während sich 35.8 pCt. berechnen.

Goldsalz. Die salzsaure Lösung der Base scheidet auf Zusatz von Goldchlorid verfilzte, rothbraune, in Wasser schwerlösliche Nadeln ab, welche sich beim Kochen der wässrigen Lösung unter Goldabscheidung zersetzen. Das Salz schmilzt unter Aufschäumen bei 149°.

Αu

 $\begin{array}{ccc} \text{Gefunden} & & \text{Berechnet} \\ & \text{f\"{u}r} \ C_8 \, H_{10} \, N_2 \, . \, H \, \text{Cl} \, . \, \text{Au} \, \text{Cl}_3 \\ & 41.1 & 41.5 \, \, \text{pCt.} \end{array}$

Nitrosamin. Die Base C₈H₁₀N₂ ist eine secundäre Base. Löst man sie in verdünnter Schwefelsäure und versetzt vorsichtig mit überschüssigem Natriumnitrit, so fallen auf Zusatz von Ammoniak weissliche Kryställchen aus, welche, aus heissem Wasser umkrystallisirt, kleine lockere Nadeln bilden. Die Substanz sublimirt auf dem Wasserbade unzersetzt, schmilzt bei 134—135° und giebt die Liebermannsche Reaction.

Gefunden Ber. für $C_8 H_9 N_3 O$ N 25.6 25.76 pCt.

Schmelzen des Harmols mit Aetzkali. 2 g Harmol und 8 g Aetzkali wurden unter Zusatz von etwas Wasser im Silbertiegel geschmolzen. Die Masse färbt sich anfangs dunkelbraun, später tiefgelb. Nach etwa 1/2 stündigem Erhitzen ist das Harmol umgewandelt, was man leicht daran erkennt, dass beim Einleiten von Kohlensäure in eine verdünnte Lösung der Schmelze nichts ausfällt. alsdann die alkalische Lösung vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure, beseitigt die zuerst ausfallenden harzigen Verunreinigungen und erhält so bei weiterem Zusatz von Schwefelsäure die rohe Säure als ein dunkelgrünes, amorphes Pulver. Zur Reinigung wird dasselbe aus heissem Wasser umkrystallisirt. Es scheiden sich alsdann bei langsamem Erkalten kleine Nadeln ab, falls das Material schon vorher bei der Ausfällung mit Schwefelsäure möglichst vom Harz befreit war. Schmelzpunkt 246-247° unter Zersetzung. Die Lösung des Ammonsalzes giebt mit Bleiacetat, Chlorcalcium, Kupfersulfat und Silbernitrat schwerlösliche Niederschläge. Alle diese Fällungen zeigen jedoch unter dem Mikroskop ein amorphes Aussehen.

Die Analyse der Säure lieferte folgende Zahlen:

| | Gefunden | | D. C. C. H. N.O. |
|--------------|----------|-------|---|
| | I. | II. | Ber. für $\mathrm{C}_{12}\mathrm{H}_{10}\mathrm{N}_2\mathrm{O}_5$ |
| C | 55.6 | 55.2 | 54.9 pCt. |
| \mathbf{H} | 3.8 | 3.7 | 3.8 ° |
| N | 11.13 | 11.35 | 10.68 > |

Es entsteht somit wahrscheinlich diese Verbindung aus dem Harmol, C₁₂H₁₀N₂O, durch Aufnahme von 4 Atomen Sauerstoff, daher sei dieselbe Harmolsäure genannt.

Destillation der Harmolsäure. Destillirt man die Säure im luftverdünnten Raum, so erhält man unter lebhafter Gasentwicklung und reichlicher Kohleabscheidung ein aus kleinen Nadeln bestehendes Sublimat.

Der Körper löst sich kaum in Aether, leichter in Weingeist; letztere Lösung zeigt violette Fluorescenz, ebenso die schwefelsaure Lösung. Auch löst er sich leicht in verdünnter Natronlauge und wird bei der Uebersättigung mit Kohlensäure in weissen, spiessigen Nadeln wieder abgeschieden.

| | Gefunden | Ber. für $C_{11}H_{10}N_2O$ |
|--------------|----------|-----------------------------|
| C | 70.7 | 70.9 pCt. |
| H | 5.4 | 5.3 |
| \mathbf{N} | 14.9 | 15.05 |

Dementsprechend entsteht die Verbindung aus der Harmolsäure durch Austritt von Kohlensäure und 2 Atomen Sauerstoffe. Sie zeigt sowohl das Verhalten eines Phenols wie auch das einer Base.

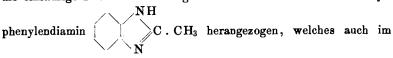
Platinsalz. Versetzt man die salzsaure Lösung mit Platinchlorid, so erhält man einen hellgelben, krystallinischen Niederschlag. Derselbe löst sich sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser und in verdünntem Weingeist. Aus heissem Wasser umkrystallisirt bildet die Platinverbindung kleine zu Sternchen vereinigte Prismen. Sie enthält kein Krystallwasser und zersetzt sich bei ungefähr 180°.

| | Gefunden | | Berechnet |
|--------|----------|------|--|
| I. II. | | II. | für ($C_{11}H_{10}N_2O$. $HCl)_2PtC$ |
| Pt | 24.3 | 24.3 | 24.8 pCt. |

Die Versuche über Harmin und Harmalin werden fortgesetzt.

Bemerkt sei noch, dass mannichfache Versuche zur Synthese des Apoharmins oder Hydroapoharmins bisher von Erfolg nicht gekrönt waren, ebensowenig ist eine dieser Basen identisch mit schon bekannten Körpern. In Betracht zu ziehen waren namentlich das Tetrahydrochinoxalin von Merz und Ris (diese Berichte XX, 1190), welches dieselbe Zusammensetzung und auch ähnliche Eigenschaften besitzt, wie das obenbeschriebene Dihydroapoharmin. Beide Basen sind aber sicher verschieden. Eine andere Klasse von Verbindungen, nämlich die Amidine, waren noch zum Vergleich herangezogen worden, da anch diese Basen manche Aehnlichkeiten mit dem Apoharmin zeigten, namentlich in ihrer Löslichkeit in Wasser und in ihrem Charakter

als einsäurige Basen. Zum Vergleich wurde zunächst das Aethenyl-



Schmelzpunkte 175° der Harminbase nahe kommt. Aber auch dieses Amidin ist vollständig verschieden vom Apoharmin, so schmilzt das Goldsalz des Amidins bei 178—180°, während das Goldsalz des Apoharmins bei 250° schmilzt; das Platinsalz des Amidins schmilzt unter Gasentwicklung bei 244°, während das Platinsalz des Apoharmins von 230° an zusammensintert, sich beim weitern Erhitzen schwärzt, ohne bis 360° vollständig zu schmelzen.

Das von Ladenburg (diese Berichte X, 1123) gewonnene, jedoch nicht ganz rein erhaltene Methenyltoluylendiamin, $C_8H_8N_2$, aus Toluylendiamin (1, 3, 4) und Ameisensäure wurde von uns nochmals dargestellt. Wir fanden, dass sich diese Base im Winter aus Wasser sehr schön krystallisiren lässt und dann bei 114° schmilzt (Ladenburg fand 98—101°). Das Methenyltoluylendiamin giebt in Holzgeistlösung mit 1 Molekül Jodmethyl behandelt schöne Nadeln des jodwasserstoffsauren Salzes der methylirten Base

$$C_6H_3$$
. CH_3 CH_3 CH_3

Das jodwasserstoffsaure Salz krystallisirt mit einem Molekül Wasser.

| Gefunden | | Ber. für $C_9H_{10}N_2HJ + H_2O$ |
|----------|-------|----------------------------------|
| H_2O | 6.2 | 6.16 pCt. |
| J | 43.36 | 43.49 » |

Die Base bildet ein helles Oel, welches bei etwa 280° uncorr. übergeht.

Das Methenylisotoluylendiamin aus Toluylendiamin (1, 2, 3) von Hübner und Schüpphaus (diese Berichte XVII, 775) ist ebenfalls verschieden, da es bei 143° schmilzt.

Ich habe dann auch noch das Methylmethenylphenylendiamin C_6H_4 $N \cdot CH_3$ CH zum Vergleich herangezogen. Dieses Product ent-

steht leicht aus Methenylphenylendiamin mit 1 Molekül Jodmethyl in Holzgeist oder ätherischer Lösung bei etwa 90—100°. Diese ebenfalls mit Apoharmin isomere Base destillirt bei 278° (bei 730 mm Druck), bildet weisse Prismen vom Schmelzpunkt 33°.

| | Gefunden | Ber. für $C_8 H_8 N_2$ |
|--------------|----------|------------------------|
| \mathbf{C} | 72.36 | 72.7 pCt. |
| \mathbf{H} | 6.27 | 6.06 » |

Das Goldsalz bildet gelbe Nadeln.

Gefunden $\begin{array}{c} \text{Berechnet} \\ \text{für } C_8H_8N_2HCl + \text{Au Cl}_3 \\ \text{Au} \quad 42.1 \\ \end{array}$

Wie man aus allen diesen Thatsachen ersieht, ist keine dieser Substanzen mit dem Apoharmin identisch. Die Anhydrobasen unterscheiden sich auch dadurch wesentlich von dem Apoharmin, dass sie sich in keiner Weise hydriren lassen. Das Aethenylphenylendiamin und Methenylphenylendiamin bleiben beim Behandeln mit Jodwasserstoff und Phosphor selbst bei 230° unverändert. Auch mit concentrirter Salzsäure verändern sie sich nicht selbst bei 270° unter Druck. Diese abnorme Beständigkeit der Anhydrobasen gegen reducirende Mittel (auch Natrium in absolutem Alkohol giebt kein fassbares Hydrür) spricht doch sehr gegen die Annahme einer doppelten Bindung in diesen Verbindungen. Ich halte es für wahrscheinlicher, dass diese Verbindungen N.N-Bindung enthalten.

Die Entstehung des obenbeschriebenen Methylmethenyldiamins spricht nicht gegen diese Auffassung. Dieselbe wäre so zu deuten:

Den HH. Dr. Hermann Koch, sowie Dr. Eduard Kock bin ich für ihre werthvolle Unterstützung bei dieser Arbeit zu lebhaftem Danke verpflichtet.