

444. Otto Fischer: Ueber Harmin und Harmalin. (III.)

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 25. October.)

Die früheren Untersuchungen (diese Berichte 18, 400 und 22, 637) über die Alkaloide des Samens von *Peganum harmala* haben festgestellt, dass Harmalin als Dihydroharmin zu betrachten ist. — Dies wurde nicht nur dadurch bewiesen, dass bei der Oxydation des Harmalins Harmin entsteht (Fritsche), sondern dass auch beide Alkaloide durch geeignete Reductionsmittel in dasselbe Tetrahydroharmin (Dihydroharmalin) übergehen. Durch Oxydationsmittel wurden dann beide Alkaloide bis zu einer Base $C_8H_5N_2$ (Apoharmin) abgebaut.

Die folgende Untersuchung des leider schwerzugänglichen Materials bringt nun den Nachweis, dass sowohl Harmin wie Harmalin, Dihydroharmalin, Apoharmin und Dihydroapoharmin secundäre Basen sind. Für das Dihydroharmalin und Dihydroapoharmin war dies schon früher durch Bildung von Nitrosaminen bewiesen, während es damals nicht gelang, Anhaltspunkte für die secundäre Natur des Harmins, Harmalins, sowie des Apoharmins beizubringen, da die gewöhnlichen Reagentien, wie Essigsäureanhydrid, salpetrige Säure hier versagten. Es wurden daher in den ersten Abhandlungen diese Körper als tertiäre Basen angenommen, was nicht zutreffend ist, da diese Körper durch Methyliren beständige charakteristische Methylverbindungen geben, die sich nun ihrerseits wie tertiäre Basen verhalten.

Von den allgemeinen Eigenschaften des Harmins und Harmalins sei dann noch erwähnt, dass die beiden Alkaloide optisch inactiv sind. Sie wurden in essigsaurer Lösung untersucht, wobei eine zwei-procentige Harminlösung und eine 0.5-procentige Harmalinlösung verwandt wurden. Da essigsaures Harmalin gelbgefärbt ist, konnte die Lösung nicht stärker gemacht werden. In diesen Concentrationen drehen die Körper nicht.

Molekulargewichtsbestimmungen des Harmins und Harmalins in Phenollösung. Ber. für $C_{13}H_{12}N_2O$ (Harmin):

Mol.-Gewicht 212.

Gef. » 185, 190, 185; Mittel 187.

Ber. für $C_{13}H_{14}N_2O$ (Harmalin):

Mol.-Gewicht 214.

Gef. » 180.

In Eisessiglösung gab Harmalin etwas höhere Werthe.

Gef. Mol.-Gewicht im Mittel 228.

Ber. » » 214.

Ueberführung von Harmalin in Harmin durch Oxydation.

Diese Ueberführung wurde zuerst von Fritsche mittelst Salpetersäure bewirkt. Ich habe (diese Berichte 22, 640) das Verfahren ausführlich beschrieben und angegeben, dass die Reaction zuweilen unter heftigem Aufschäumen vor sich geht. Bei diesem heftigen Verlauf der Reaction werden nun leicht Nebenproducte gebildet, wodurch die Reinheit des gebildeten Harmins beeinträchtigt wird. Ich habe daher neuerdings die Oxydation mit KMnO_4 ausgeführt und gefunden, dass dies zweckmässiger ist. Man löst zu diesem Zweck das Harmalin in stark verdünnter Schwefelsäure und setzt nach und nach etwas mehr, als die berechnete Menge von Permanganatlösung hinzu. Zum Schluss der Operation wird gelinde erwärmt. Nun wird alkalisch gemacht und der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag mit Holzgeist gut ausgekocht. Bei kleineren Proben kann man das Harmin mit Aether extrahiren, worin dasselbe allerdings schwerlöslich ist. Man erkennt dann das Product, nachdem man es in heisser verdünnter Salzsäure gelöst und mit Ammoniak gefüllt hat, an den charakteristischen feinen Nadeln, sowie an der violettblauen Fluorescenz der schwach angesäuerten, alkoholischen Lösung.

Methylharmin, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}(\text{CH}_3)\text{N}_2\text{O}$. Wie früher erwähnt (diese Berichte 18, 402) bildet sich aus Harmin und Jodmethyl ein in schönen langen Nadeln krystallisirendes Additionsproduct. Dasselbe ist das jodwasserstoffsäure Salz des Methylharmins. Das Salz wurde in heisser wässriger Lösung mit Kalilauge behandelt. Nach dem Erkalten scheiden sich schwach gelbgefärbte Nadeln ab, welche man wiederholt aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Die Base ist leicht löslich in Alkohol und sehr schwerlöslich in Aether. Die im reinen Zustande nahezu farblose Substanz schmilzt bei 209° , sie zieht stark Kohlensäure an. Zur Analyse wurde sie aus Benzol krystallisirt und bei 110° getrocknet.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$.

Procente: C 74.3, H 6.2, N 12.40.

Gef. " " 73.5, " 6.5, " 12.34.

Charakteristisch ist die gelblichgrüne Fluorescenz der verdünnten alkoholischen Lösung. Ebenso zeigt die gelbe Lösung der Base in concentrirter Schwefelsäure schöne grüne Fluorescenz. Diese gelbe Lösung in Schwefelsäure wird beim Erhitzen zuerst roth, dann violett.

Das saizsaure Salz ist in Wasser schwerlöslich und krystallisirt in farblosen Nadeln. Das Platinsalz bildet einen fleischfarbenen, in Wasser sehr schwerlöslichen Niederschlag, der im Vacuum getrocknet 21.65 pCt. Pt gab, während sich für $(\text{C}_{13}\text{H}_{11}(\text{CH}_3)\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HCl})_2 \text{PtCl}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ 21.66 pCt. Pt berechnen.

Durch Oxydation liefert das Methylharmin die später beschriebene Methylharminsäure.

Dimethylharmin. Methylharmin, mit Jodmethyl in Holzgeistlösung einige Zeit unter Druck erhitzt, scheidet eine farblose krystallinische Verbindung ab, welche durch Addition von JCH_3 entstanden ist. Aus heissem Wasser krystallisirt dieses Jodmethylat in büschelförmig vereinigten Nadeln. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure fluorescirt stark grün, beim Erwärmen Jod abscheidend.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{14}N_2O \cdot CH_3J$.

Procente: J 34.4.

Gef. » » 34.0 (bei 100° getrocknet).

Die Verbindung ist als echtes Ammoniumsalz gegen Kalilauge sehr beständig, wird dagegen durch Silbersalze umgewandelt. Kocht man die heisse wässrige Lösung mit Silbernitrat und filtrirt vom AgJ ab, so scheidet sich beim Erkalten das Nitrat in schönen weissen Nadeln aus, deren wässrige Lösung schön himmelblau fluorescirt.

Die bei 130–140° getrocknete Substanz ergab:

Analyse: Ber. für $(C_{15}H_{17}N_3O_4)$.

Procente: C 59.5, H 6.16.

Gef. » » 59.4, » 5.60.

Platinsalz und Goldsalz sind in kaltem Wasser schwerlösliche, gut krystallisirende, gelbe Nadelchen.

Analyse: Ber. für $(C_{15}H_{17}N_2OCl)_2PtCl_4$.

Procente: Pt 21.85.

Gef. » » 21.99 (bei 100° getrocknet).

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{17}N_2OCl \cdot AuCl_3$.

Procente: Au 33.93.

Gef. » » 33.97.

Beim Schmelzen mit Aetzkali liefert die Verbindung nur wenig flüchtige Producte, welche, dem Geruch gemäss, hauptsächlich Ammoniak und methyilirte Amine sind; eine glatte Spaltung konnte nicht erreicht werden.

Acetylharmalin. Während bisher alle Versuche, das Harmin zu acetyliren, gescheitert sind, gelang es neuerdings, das Harmalin in eine Acetylverbindung überzuführen, jedoch ist bei der Zersetzlichkeit der Substanz Vorsicht bei der Darstellung nöthig, da man sonst leicht nur rothgefärbte harzige Körper gewinnt. 2 g feingepulvertes Harmalin wurden mit 12 g frisch destillirtem Essigsäureanhydrid und 2 g geschmolzenem Natriumacetat versetzt und die Masse durch Schütteln in Lösung gebracht. Zuletzt wurde noch einige Minuten auf 60° erwärmt, wobei sich zuweilen die Acetylverbindung schon in der Hitze abschied. Man lässt nun wenige Stunden stehen und gießt in kaltes Wasser, wäscht den Niederschlag aus und krystallisirt denselben aus

wenig heissem Alkohol um, worin er sich in der Hitze leicht auflöst. Es werden so schöne farblose Nadelchen vom Schmp. 204—205° erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{16}N_2O_2$.

Procente: C 70.30, H 6.2, N 10.9.

Gef. » » 70.39, » 7.3, » 10.8.

Die Verbindung ist sehr empfindlich gegen Säuren. Die alkoholische Lösung derselben giebt z. B. mit Salzsäure eine anfangs gelbe Lösung, die sich rasch braunroth färbt und beim Erhitzen grün wird. Diese grüne Lösung wird durch starkes Verdünnen mit Wasser schwach blau. In concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure löst sich die Acetylverbindung mit orangerother Farbe, beim Kochen tritt Entfärbung ein.

Methylharmalin. Die Berichte 18, 405 beschriebene Verbindung aus Harmalin und Jodmethyl wurde in heissem Wasser gelöst und mit Barythydrat einige Zeit gekocht. Beim Abkühlen scheidet sich ein Theil des Methylharmalins in gelblichen Flocken ab, der Rest wurde durch mehrmaliges Ausäthern der alkalischen Lösung gewonnen. Die Verbindung ist empfindlich gegen Licht und färbt sich besonders im unreinen Zustand leicht dunkel. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus absolutem Aether wurde sie in nahezu farblosen Kryställchen gewonnen, welche bei 162° unter theilweiser Zersetzung schmolzen. Sie sind leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Holzgeist, etwas schwerer in Aether oder Benzol, schwer in Ligroin und Wasser. Die Salze der Base sind wie die des Harmalins gelb gefärbt. Die im Vacuum getrocknete Substanz gab folgende Daten:

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{16}N_2O$.

Procente: C 73.6, H 7.0, N 12.28.

Gef. » » 73.1, » 6.9, » 12.70.

Die Verbindung ist sehr beständig gegen Kalilauge und wird auch beim Schmelzen mit Aetzkali nur wenig verändert. Es tritt dabei neben Ammoniak und Methylamingeruch zuletzt auch ein an die Pyridinbasen erinnernder Körper auf, jedoch war keine genauere Untersuchung möglich. Das Methylharmalin addirt, einige Stunden unter Druck mit Jodmethyl in Holzgeistlösung behandelt, nochmals CH_3J . Die entstehende Jodverbindung hinterbleibt nach Abdunsten des Lösungsmittels als dunkelgefärbte krystallinische Masse, welche durch Auswaschen mit Aether-Alkohol gereinigt wurde.

Dihydroharmalin (Tetrahydroharmin). Diese schon früher beschriebene Verbindung (diese Berichte 22, 638) wurde damals mittels Natrium in alkoholischer Lösung gewonnen. Auch nach dem Verfahren von Bamberger wurde nur Dihydroharmalin gewonnen. Da aber diese letztere Methode rascher zum Ziel führt, so sei der Process kurz geschildert. 7 g Harmalin wurden in 80 g Amylalkohol

gelöst und die siedendheisse Lösung auf 8 g in Scheiben geschnittenes Natrium fliessen gelassen. Nach etwa 30 Minuten langem Kochen war das Natrium aufgelöst. Der Amylalkohol wurde nun mit Wasserdampf verjagt und die zurückbleibenden Klumpen des Hydroproductes aus Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt wurde wie früher bei 199° beobachtet.

Das Dihydroharmalin färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure zunächst grünlichgelb, beim Erhitzen schmutziggelblichbraun werdend. Die kochende salzsaure Lösung desselben färbt einen Fichtenspahn schön grün.

Acetylhydroharmalin. Man löst das Hydroproduct in der 10—12-fachen Menge Essigsäureanhydrid und erwärmt gelinde. Beim Abkühlen erstarrt alsbald die Masse zu einem Brei von farblosen Nadeln. Die Verbindung ist in Alkohol schwer, in Benzol leichter löslich und wird am zweckmässigsten aus Alkohol, dem man etwas Benzol zusetzt, umkrystallisirt. Schmp. 239° . Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure intensiv grün.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{18}N_2O_2$.

Procente: C 69.76, H 7.0, N 10.85.

Gef. » » 70.10, » 7.3, » 10.80.

Das Benzoylhydroharmalin, nach Schotten-Baumann gewonnen, krystallisirt aus Holzgeist in farblosen warzenförmigen Krystallen oder auch in Krusten vom Schmp. $158—159^{\circ}$. Es färbt sich, ähnlich wie die Acetylverbindung, mit Alkohol und concentrirter Schwefelsäure grün.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{15}N_2O.COC_6H_5 = C_{20}H_{20}N_2O_2$.

Procente: N 8.7.

Gef. » » 8.9.

Es wurden auch mannigfache Versuche angestellt, durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure Harmalin resp. Dihydroharmalin weiter zu reduciren, welche indess nicht zu entscheidenden Ergebnissen führten. Bemerkt sei nur, dass beim Erhitzen der Basen mit rauchendem Jodwasserstoff und Phosphor bei $280—300^{\circ}$ aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit Wasserdampf geringe Mengen eines sehr unangenehm schierlingsartig riechenden Körpers abtreibt.

Harminsäure. Diese Säure entsteht, wie früher beschrieben, durch Oxydation des Harmins und Harmalins mittels Chromsäure. Am besten nimmt man dabei Eisessig als Lösungsmittel. Man muss jedoch anfangs das Oxydationsmittel nur sehr langsam zusetzen, da sich sonst schwerlösliches Chromat abscheidet, welches heftiges Stossen der Masse zur Folge hat. Es ist ferner zweckmässig, die gegen Schluss der Operation sich noch in der Hitze abscheidende Säure

abzusaugen und das Filtrat weiter zu oxydiren. Wenn die Säure stärker gefärbt ausfällt, so löst man sie in wenig alkoholischem Ammoniak und entfärbt diese Lösung mit Thierkohle. Das farblose Filtrat scheidet dann auf Zusatz von Salzsäure in der Hitze die Säure vollkommen weiss ab. Die Harminsäure entsteht nach dem gleichen Verfahren auch aus Harmol, sowie aus den von Fritsche beschriebenen Substitutionsproducten des Harmins — dem mittels chloresurem Kalium und Salzsäure daraus erhaltenen Dichlorharmin und dem mittels Salpetersäure gewonnenen Nitroharmin. Bei der Oxydation dieser Substitutionsproducte wurden aus 1 g Nitroharmin 0.4 g, aus 1 g Dichlorharmin nur 0.2 g Harminsäure gewonnen. Ebenso entsteht Harminsäure bei energischer Oxydation des Harmins resp. Nitroharmins mit starker Salpetersäure (2 Th. conc. Salpetersäure und 1 Th. Wasser). Man kocht solange, bis die Entwicklung von Stickoxydgasen aufgehört hat, verjagt den Rest der Salpetersäure durch Einleiten von Wasserdampf, löst den Rückstand in verdünntem Ammoniak und fällt die Harminsäure mit heisser Salzsäure aus. Aus 3 g Harmin wurde in dieser Weise 1 g Harminsäure gewonnen. In der Harminsäure sind die basischen Eigenschaften des Harmins fast ganz verschwunden, obschon die Substanz noch beide Stickstoffatome besitzt. Von den beiden Carboxylgruppen ist die eine durch den basischen Rest des Moleküls neutralisirt, wovon man sich leicht bei der Titration der Säure mittels Normalkalilauge überzeugen kann. Es tritt dabei neutrale Reaction ein, nachdem genau 1 Mol. Kalilauge zugesetzt ist. Dagegen zeigt die Harminsäure Resorcin gegenüber das Verhalten der Phtalsäure. Beim gelinden Erwärmen damit unter Zusatz von concentrirter Schwefelsäure bildet sich eine grüngelbe Masse, deren ammoniakalische oder alkalische Lösung eine dem Fluorescein analoge, stark grüngelbe Fluorescenz zeigt. Zu erwähnen ist ferner, dass die Harminsäure, deren verdünnte Lösungen ohne Fluorescenz sind, in concentrirter Schwefelsäure schön blauviolett fluorescirt, sodass also in letzterer Lösung wieder die Fluorescenz der Harminsalze zum Vorschein kommt.

Methylharminsäure. Diese neue Säure kann nach zwei verschiedenen Methoden gewonnen werden, entweder durch Oxydation des Methylharmins oder durch Methyliren der Harminsäure.

1 Th. Methylharmin wurde in wenig Eisessig gelöst und nach und nach mit 4 Th. Chromsäure, welche in verdünnter Essigsäure gelöst waren, versetzt. Das anfangs sich abscheidende braune Chromat geht beim Kochen alsbald wieder in Lösung. Nach etwa 15 Minuten langem Kochen wurde mit Wasser verdünnt, wobei ein Theil der Methylharminsäure sich in schwach röthlichbraunen, kurzen Prismen abschied, während der Rest durch Verjagen der Essigsäure gewonnen wurde. Zur Reinigung wurde das Rohproduct in verdünnter

ammoniakalischer Lösung mit Thierkohle entfärbt und die heisse Lösung mit verdünnter Salzsäure oder Essigsäure im geringen Ueberschuss versetzt. Dabei schieden sich farblose kurze Prismen der Säure ab, deren Menge sich beim Abkühlen noch etwas vermehrte. Die Methylharminsäure ist in siedendem Wasser nicht unbeträchtlich löslich, weniger in absolutem Alkohol oder Aether. Die verdünnte, alkoholisch-ammoniakalische Lösung fluorescirt blau. Von starken Säuren, auch von Eisessig, wird sie leicht gelöst, ist also stärker basisch, als die Harminsäure. Beim Erhitzen färbt sie sich von 260° an braun; bei 280° wird sie schwarz.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{10}N_2O_4$.

Procente: C 56.4, H 4.27, N 11.96.

Gef. » » 55.8, » 4.30, » 11.99¹⁾.

Methylharminsäure aus Harminsäure. Wenn man Harminsäure in Holzgeist mittels Kalilauge in Lösung bringt und mit Jodmethyl bei 100° unter Druck behandelt, so wird, einerlei ob man ein oder zwei Mol. Kalilauge resp. Jodmethyl anwendet, nicht der Methyläther der Harminsäure, sondern Methylharminsäure gebildet, analog wie ja bekanntlich Amidobenzoësäuren, Amidoessigsäure etc. ebenfalls leicht am Stickstoff methylirt werden. Die Isolirung der Methylharminsäure geschah in derselben Weise, wie oben erwähnt. Das Product wird dabei sehr schön rein gewonnen.

Analyse: Ber. Procente: N 11.96.

Gef. » » 12.00.

Aethylharminsäure. Dieselbe wurde in analoger Weise wie die Methylsäure gewonnen, indem man 1 Th. Harminsäure, 20 Th. Alkohol und 1 Mol. Kalilauge zuerst durch Erwärmen in Lösung brachte und nun unter Zusatz von 1 Mol. JC_2H_5 einige Stunden auf 100° erhitze.

Der nach dem Abdampfen des Lösungsmittels bleibende Rückstand wurde in verdünntem Ammoniak gelöst und mit Essigsäure die Aethylharminsäure gefällt. Sie bildet farblose, feine, sternförmig gruppirte Nadeln. Wie die Methylharminsäure löst sie sich in starken Säuren, z. B. leicht in conc. Salzsäure. Beim Erhitzen wird sie bei 280° schwarz.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_7N_2O_4(C_2H_5)$.

Procente: N 11.3.

Gef. » » 11.7.

Apocharmin. Diese durch Abspaltung von 2 Mol. Kohlensäure aus Harminsäure entstehende Base war bezüglich ihrer Dampfdichte schon früher untersucht worden (diese Berichte 18, 404). Da jedoch, in Folge geringer Zersetzung der Substanz beim Siedepunkt, die

1) Bei 110° getrocknet.

Dichte etwas zu niedrig angefallen war, so habe ich neuerdings die Molekulargröße nach der Gefrierpunktmethode in Phenol bestimmt, wobei im Mittel $M = 129$ gefunden wurde, während sich für $C_8H_8N_2$ $M = 132$ berechnet.

Von den Salzen wurde noch das Pikrat in schönen, gelben, meist concentrisch gruppirten Nadeln vom Schmp. 247° gewonnen.

Analyse: Ber. für $C_8H_8N_2 \cdot C_6H_5(NO_2)_2OH$.
 Procente: C 46.54, H 3.05.
 Gef. " " 46.90, " 3.70.

Charakteristisch ist auch das in gelben Nadeln sich abscheidende Chromat, welches, an die Luft gebracht, sich braun färbt. Es ist sehr beständig und wurde durch mehrstündiges Kochen mit Eisessig nicht weiter verändert.

Einwirkung von Salpetersäure. 2 g Base wurden mit 15 g concentrirter Salpetersäure etwa 10 Minuten lang gekocht. Die anfangs rothe Lösung wird nach und nach heller. Beim Verdünnen mit Wasser fällt nichts aus. Neutralisirt man aber vorsichtig mit Ammoniak, so fällt ein schwach gelb gefärbter, körnig-krySTALLINISCHER Niederschlag aus, der sich sowohl in Säuren als auch in Alkalien leicht auflöst. Aus Holzgeist, worin der Körper ziemlich schwer löslich ist, scheidet er sich in farblosen Nadeln ab, welche beim Erhitzen sich gegen 240° dunkel färben und gegen 270° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_8H_7(NO_2)_2N_3$.
 Procente: C 54.23, H 3.95, N 23.72.
 Gef. " " 53.80, " 4.20, " 23.76.

Nach dem Befund der Analyse wäre die Substanz ein Nitrokörper. Es ist jedoch nicht sicher, ob die Nitrogruppe am Kohlenstoff oder am Stickstoff sich befindet. Die Löslichkeit in Alkalien (mit gelber Farbe) spricht gegen einen gewöhnlichen Nitrokörper.

Methylapoharmin. Die Base $C_9H_9N_2$ wird durch Erwärmen mit Jodmethyl in Holzgeistlösung sehr leicht in das jodwasserstoffsäure Salz des Methylapoharmins übergeführt. Letzteres krySTALLISIRT aus heissem Wasser in farblosen Nadeln, welche bei 100° getrocknet wurden.

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}N_2J$.
 Procente: J 46.3.
 Gef. " " 46.1.

Versetzt man die concentrirte wässrige Lösung des Jodids mit Kalilauge und kühlt ab, so werden feine Nadeln abgeschieden, die man über Glaswolle absaugt. Aus Benzol, unter Zusatz von etwas Ligroin, wurden Nadeln vom Schmelzpunkte $77-78^\circ$ erhalten, deren

Lösungen in Benol oder Aether schön bläulich fluoresciren, während die Lösungen des Apoharmins, dessen Schmelzpunkt früher bei 183^o, neuerdings etwas höher bei 186^o gefunden wurde, nur sehr schwach bläulich fluoresciren.

Analyse: Ber. für $C_9H_{10}N_2$.

Procente: N 19.17.
Gef. » » 19.50.

Das Platinsalz krystallisirt aus heissem Wasser oder verdünntem Alkohol in gelben Prismen, welche sich beim Erhitzen von 240^o an dunkel färben und gegen 260^o sich vollständig zersetzen:

Analyse: Ber. für $(C_9H_{10}N_2.HCl)_2PtCl_4$.

Procente: Pt 27.70.
Gef. » » 27.84.

Zum Schluss sei noch bemerkt, dass sehr energische Oxydation des Apoharmins in saurer Lösung mit Kaliumpermanganat hauptsächlich Oxalsäure und Ammoniak lieferte. Auch das aus Harmin durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure bei 140^o (besser bei 150—160^o) entstehende Harmol (diese Ber. 18, 402) lieferte bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in verdünnter Schwefelsäure, neben geringen Mengen complicirterer Substanzen, beträchtliche Quantitäten von Oxalsäure und Ammoniak. Die Oxalsäure wurde durch das Bleisalz isolirt. Indem ich mir vorbehalte, später auf die aus den experimentellen Daten zu ziehenden Folgerungen näher zurückzukommen, will ich nicht unterlassen den HHrn. Assistenten Dr. G. Fischer, Dr. Albert und Dr. W. Reess meinen Dank für die Unterstützung bei vorliegender Untersuchung auszudrücken.

445. O. Fischer und C. Giesen: Ueber die Einwirkung von Basen auf Aposafranin.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 25. October.)

Im Anschluss an die Untersuchungen von O. Fischer und E. Hepp über Indulin und Fluorindinbildungen aus Aposafranin (diese Berichte 29, 361) haben wir die Einwirkung von Methylamin, *p*-Anisidin, Aethylendiamin, *o*-Amidophenol und *o*-Naphthylendiamin auf das genannte Farbderivat studirt. Die Monamine bilden dabei Induline, die Diamine auch Fluorindine.