

56. J. Herzig und H. Meyer: Ueber den Nachweis und die Bestimmung des am Stickstoff gebundenen Alkyls.

(Eingegangen am 1. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Im Gegensatz zu der ausgezeichneten Methoxybestimmungsmethode von Zeisel haben wir bis jetzt noch keine einfache, allgemein anwendbare Methode, um das am Stickstoff gebundene Alkyl quantitativ zu bestimmen. Der qualitative Nachweis hat sich vielmehr in einzelnen Fällen ziemlich schwierig gestaltet und konnte nur auf Umwegen erbracht werden. Jedenfalls waren die dabei in Anwendung gekommenen Verfahren bis jetzt nicht von der Art, dass man an eine quantitative Bestimmung des Alkyls denken konnte.

Die Methode, die wir für die qualitative und quantitative Bestimmung des Alkyls am Stickstoff gefunden haben, geht von der von uns gemachten Beobachtung aus, dass sich die Jodalkyl-derivate des Pyridins und Chinolins beim Erhitzen glatt in Jodalkyl und die Basen zersetzen und dass der bekannte Zeisel'sche Apparat nur einiger kleiner Modificationen bedarf, um auch in diesem Falle zur quantitativen Bestimmung des Jodalkyls verwendet werden zu können. Wir erhielten so beim:

- I. Jodäthylpyridin 11.49 pCt C_2H_5 statt 12.34 pCt.
 II. Jodäthylchinolin 9.37 » » » 10.17 »

Es entstand nun naturgemäss die Frage, ob nicht die Hydrojodide derjenigen Basen, welche ein Alkyl am Stickstoff besitzen, sich in gleichem Sinne zersetzen, womit nicht nur eine allgemeine qualitative Methode zum Nachweis des Alkyls am Stickstoff gegeben, sondern auch eine quantitative Bestimmung desselben möglich geworden wäre. Wir haben nun in dieser Richtung die jodwasserstoffsauren Salze des Nicotins, Cocaïns und Atropins untersucht und haben bei sämtlichen Präparaten ein positives befriedigendes Resultat erhalten:

Mit Rücksicht auf den Umstand, dass der Apparat sowie das ganze Verfahren noch verbesserungsfähig sind und heute gewiss noch nicht in ihrer letzten Form vorliegen, unterlassen wir es, dieselben zu beschreiben, und wollen nur die Resultate mittheilen, die wir schon jetzt bei den oben erwähnten Alkaloïden erhalten haben. Wir fanden beim:

- I. Jodwasserstoffs. Nicotin 8.53 pCt. statt 9.25 pCt. auf freie Base gerechnet.
 II. » Cocaïn 4.92 » » 4.91 » » »
 III. » Atropin 4.48 » » 5.18 » » »

Durch einen entsprechenden Versuch konnten wir uns ausserdem überzeugen, dass in der That nur Körper mit Methyl am Stickstoff im Apparat nennenswerthe Mengen von Jodsilber liefern. Wir wählten dazu ein Alkaloïd mit einer relativ langen Seitenkette, das Coniin.

Jodwasserstoffsäures Coniin 2 Stunden erhitzt lieferte nur 0.3 pCt. auf Methyl umgerechnet. Ausserdem war die Substanz nahezu intact geblieben.

Wir gedenken nun diese Methode noch bei einer ganzen Reihe von Körpern anzuwenden, um einerseits die Brauchbarkeit des Verfahrens zu erproben und andererseits in einigen zweifelhaften Fällen eine Entscheidung treffen zu können.

Enthält eine Base ausserdem Methylgruppen, so werden beide Bestimmungen nach einander gemacht werden können, ohne dass die Nothwendigkeit vorläge, die sogen. Norverbindung rein darzustellen. Uebrigens könnte das Erhitzen der Hydrojodide zumal im Vacuum auch dazu verwendet werden, bei vielen Basen die entsprechenden alkylfreien Körper darzustellen, eine Aufgabe, die bis jetzt in einzelnen Fällen wohl gelöst wurde, für die wir aber noch keine allgemeine Methode besitzen.

Wir haben die begründete Hoffnung, die Methode in der Art ausarbeiten zu können, dass wir auch mehrere am Stickstoff gebundene Alkylgruppen werden quantitativ bestimmen können.

Vielleicht ergibt sich auch die Möglichkeit, den quaternären vom tertiären Stickstoff zu unterscheiden, und wir behalten uns diesbezügliche Versuche vor.

Schliesslich möchten wir noch bemerken, dass durch die oben angeführten Thatsachen die Erklärung, die Michaël¹⁾ von der sogen. Atomwanderung bei der Darstellung der Homologen des Pyridins und Chinolins gegeben hat, sehr an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

Wien, I. Chem. Univ.-Laboratorium.

57. H. v. Pechmann: Ueber die Bildungsweisen der Formazylverbindungen.

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

(Eingegangen am 1. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Formazylverbindungen, d. h. Körper, welche die einwerthige

»Formazylgruppe« $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} \text{N} : \text{N} \text{C}_6 \text{H}_5 \\ \text{N} \cdot \text{N} \text{H} \text{C}_6 \text{H}_5 \end{array}$ enthalten, sind bis jetzt auf

zwei Wegen erhalten worden:

1. Aus Phenylhydrazonen und Diazobenzol meist in alkalischer Lösung:

¹⁾ Diese Berichte 14, 2107.