

bisulfit weisses Indiumsulfid¹⁾ gefällt. Hierin wurde das Indium als Oxyd bestimmt.

0.6345 g Sbst.: 0.3964 g In_2O_3 .

Ber. In 51.3. Gef. In 51.6.

Dieses Oxyd wurde jedoch nur in sehr geringer Menge erhalten, sodass es nicht näher untersucht werden konnte.

Schmelzbarkeit und Krystallisation des Indiumoxyds.

Um die Schmelzbarkeit des Indiumoxyds zu untersuchen, wurden Stäbchen dieses Oxyds (wie sie bei Nernst'schen Glühlichtlampen Verwendung finden) direct der Gebläseflamme (Wasserstoff und Sauerstoff) ausgesetzt. Dieselben wurden leicht brüchig, doch zeigte es sich, dass zur Controlle benutzte Stäbchen aus Aluminiumoxyd längst schmolzen, als das Indiumoxyd noch vollständig unverändert war.

Ferner wurde Indiumoxyd auf dem Boden einer Schale aus hessischem Thon einige Centimeter hoch aufgeschichtet und direct mit der Flamme erhitzt, ohne dass auch hierbei die Masse zum Schmelzen gebracht werden konnte.

Als jedoch einmal bei einem Versuch mit einer grossen Menge Oxyd die Flamme entfernt wurde, war die obere Schicht mit glänzenden Krystallfittern bedeckt, die jedoch zu klein waren, als dass weitere Untersuchungen damit hätten vorgenommen werden können.

Ebenso wenig lieferte ein in grösserem Maassstabe im elektrischen Ofen ausgeführter Versuch bessere Ergebnisse.

331. G. Goldschmiedt und O. Hönigschmid: Zur quantitativen Bestimmung des Methyls am Stickstoff.

[Aus dem chem. Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.]

(Eingegangen am 25. Mai 1903.)

Vor nahezu 10 Jahren hat Schranzhofer²⁾ auf Veranlassung des Einen von uns die Einwirkung von Jodmethyl auf Papaverinsäure studirt und hierbei drei Verbindungen erhalten, von welchen die eine in schönen, gelben Täfelchen krystallisirende als Methylbetain der Papaverinsäure oder α -Veratroylapophyllensäure bezeichnet worden ist.

¹⁾ Bayer, Ann. d. Chem. 158, 372.

²⁾ Monatsh. f. Chem. 14, 521 [1893].

Aus dieser Verbindung ist ein vollkommen homogen erscheinendes, schön krystallisirtes Platindoppelsalz erhalten worden, dessen Analyse ein ganz unverständliches Resultat ergab: es enthielt nicht mehr als die Hälfte des zu erwartenden Platingehaltes. Später haben sich Goldschmiedt und Kirpal¹⁾ wieder mit derselben Reaction beschäftigt. Es wurde die inzwischen von Herzig und Meyer²⁾ ausgearbeitete Methode der Bestimmung von Methyl am Stickstoff, sowie die Zeisel'sche Methoxylbestimmung mit dem Körper ausgeführt, welche das bemerkenswerthe Resultat ergaben, dass das Verhältniss von (N-)CH₃ zu (O-)CH₃ nicht, wie es die Formel C₁₄H₆N(CH₃)O₅(OCH₃)₂ des Methylbetaïns der Papaverinsäure erforderte, gleich 1:2, sondern 1:5 sei. Es musste daher angenommen werden, dass das Molekulargewicht der Substanz den doppelten Betrag der angeführten Formel besitze, und im Lichte dieser Auffassung war es möglich, auch dem abnormen Platinsalz eine verständliche, wenn auch noch zu beweisende Deutung zu geben.

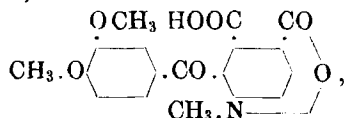
Wir haben nun vor Kurzem das Studium des Körpers wieder aufgenommen und sind bereits zu einer Reihe interessanter Ergebnisse gelangt, welche es sehr wahrscheinlich machen, dass er doch, der ursprünglichen Auffassung entsprechend, das Methylbetaïn der Papaverinsäure sei. Indem wir uns vorbehalten, diese Untersuchung demnächst an anderem Orte zu veröffentlichen, sollen hier nur kurz einige Beobachtungen zur Kenntniss gebracht werden, welche wir bezüglich der Methoxyl- bzw. Methylimid-Bestimmung gemacht haben. Die Beobachtungen, welche uns zur ursprünglichen Ansicht zurückgeführt haben, dass unsere Verbindung das Betaïn der Papaverinsäure sei, mussten selbstverständlich den Gedanken rege machen, es könnte in dieser Substanz ein ähnlicher Fall vorliegen wie jene, die vor Kurzem von Busch³⁾ veröffentlicht worden sind. Der genannte Autor hat bekanntlich an mehreren Substanzen, z. B. am 1-Phenyl 4-Methylanilidourazol, ferner am Benzoyl- und *symm.* Dibenzoyl-Methylphenylhydrazin, festgestellt, dass sie ihr sicher am Stickstoff gebundenes Methyl im Zeisel'schen Apparate, also schon beim Behandeln mit siedender Jodwasserstoffsäure, zum Theil als Jodmethyl abgeben. Den genannten Verbindungen kommt die Structureigenthümlichkeit $\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{CO} \end{array} \text{N} \cdot \text{N} \text{---} \text{CH}_3$ zu, und Busch schreibt dieses abnorme Verhalten dem auflockernden Einflusse der an das benachbarte Stickstoffatom gebundenen Carbonyl-

¹⁾ Monatsh. f. Chem. **17**, 491 [1896].

²⁾ Monatsh. f. Chem. **15**, 613; **16**, 599 [1894—1895].

³⁾ Diese Berichte **35**, 1565 [1902].

gruppen zu. Eine ähnliche Atomgruppierung liegt auch im Methylbetaïn der Papaverinsäure vor,



mit dem Unterschiede jedoch, dass hier die Carbonylgruppe nicht an ein dem N.CH₃ benachbartes Stickstoff-, sondern an ein Kohlenstoffatom gebunden ist. Würde die Carbonylgruppe in solchen Fällen den gleichen Einfluss ausüben, so ist es klar, dass Goldschmiedt und Kirpal durch die seiner Zeit ausgeführten Methoxylbestimmungen, an deren uneingeschränkter Anwendbarkeit damals zu zweifeln kein Anlass vorlag, irreführend worden sind. Zur Prüfung dieser Verhältnisse eigneten sich am besten Verbindungen, welche Methoxyl nicht enthielten und die obige Constitutionsbedingung erfüllten. Es stand uns jetzt nur eine solche Substanz zur Verfügung, und zwar das Methylbetaïn der Chinolinsäure, welches Kirpal¹⁾ vor zwei Jahren zuerst im hiesigen Laboratorium dargestellt hat. Der Methylester dieser Substanz hatte Kirpal seiner Zeit, was unter den gegebenen Verhältnissen schon auffallend ist, einen um 1.5 pCt. zu hohen Methoxylgehalt ergeben (Ber. 21.53. Gef. 23.0). Wir haben ein vollkommen reines, nur aus Wasser, unter Ausschluss alkoholischer Flüssigkeiten von Kirpal bereitetes Präparat im Zeisel'schen Apparate mit Jodwasserstoffsäure gekocht und in der That eine nicht unerhebliche Menge Jodsilber erhalten.

0.5570 g Sbst.: 0.1028 g AgJ.

C₈H₇O₄N + H₂O. Ber. CH₃ 7.54. Gef. CH₃ 1.18.

Diese Bestimmung wurde in der üblichen Zeitdauer ausgeführt und das Kochen, wie immer, nach erfolgter Klärung der Silberlösung unterbrochen. Bei einer zweiten Bestimmung wurde zunächst zwei Stunden lang gekocht, die Vorlage dann gewechselt und dann 12 Stdn. im Zeisel'schen Apparate gekocht:

1.0089 g Sbst.: I. 0.4172 g AgJ, II. 0.4803 g AgJ.

C₈H₇O₄N + H₂O.

Ber. CH₃ 7.54. Gef. I. CH₃ 2.59, II. CH₃ 2.98, in Summa 5.57.

Eine dritte Bestimmung, unter Zusatz von 10 Vol.-Proc. Essigsäureanhydrid ausgeführt, bei welcher nach zwei Stunden eine Vorlage gewechselt und dann noch vier Stunden gekocht worden ist, lieferte:

0.3240 g Sbst.: I. 0.0971 g AgJ, II. 0.1018 g AgJ.

C₈H₇O₄N + H₂O.

Ber. CH₃ 7.54. Gef. I. CH₃ 1.91, II. 2.00, in Summa 3.91.

¹⁾ Monatsh. f. Chem. 22, 361 [1901].

Hiernach steht es fest, dass das Methyl des Methylchinolinsäurebetains, wenn auch langsamer als dies beim Methoxyl stattfindet, durch siedende Jodwasserstoffsäure abgespalten wird — ob eine vollständige Abspaltung durch noch längeres Kochen möglich ist zu untersuchen, haben wir in obigen Fällen unterlassen. Es ist selbstverständlich, dass die Resultate der Methoxylbestimmung von Substanzen, welche ein solches $N.CH_3$ enthalten, einen zu hohen Werth ergeben werden. Die Annahme, dass die Carboxylgruppe in der Orthostellung einen Einfluss ausübe, gewinnt an Wahrscheinlichkeit durch den Nachweis, dass die dem Chinolinsäuremethylbetain isomere Apophyllensäure im Zeisel'schen Apparate, wie wir uns überzeugt haben, ein negatives Resultat lieferte. Bei der in Rede stehenden Papaverinsäureverbindung hatten Goldschmidt und Kirpal¹⁾ erhalten:

(O)CH ₃	10.33,	10.49,	10.55,	11.09,	11.22,	11.22.
(N)CH ₃	—	—	—	2.88,	—	2.29.

Jetzt haben wir unter Einhaltung der gewöhnlichen Versuchsbedingungen gefunden:

0.4774 g Sbst. (O)CH₃: 0.8162 g AgJ, (N)CH₃: 0.1452 g Ag. —
0.2186 g Sbst. (O)CH₃: 0.3400 g AgJ.

$C_{14}H_6N(CH_3)O_3(OCH_3)_2$.	Ber. (O)CH ₃	8.09,	(N)CH ₃	4.35.
	Gef. »	11.09, 9.92,	»	1.90.

In einem weiteren Versuche wurde festgestellt, dass bei noch längerem Kochen auch hier die Menge des abgespaltenen Methyls noch grösser wird, und zwar wurde nach normaler Ausführung der Bestimmung die Silberlösung erneuert und noch drei Stunden gekocht, wobei ein recht ansehnlicher Niederschlag entstand, der gemeinschaftlich mit der Hauptmenge gewogen wurde:

0.3137 g Sbst.: 0.5801 g AgJ.

Gef. (O)CH₃ 11.81.

Es kann somit keinem Zweifel unterliegen, dass auch hier ein bedeutender Theil des an Stickstoff gebundenen Methyls durch siedende Jodwasserstoffsäure abgespalten wurde.

Es möge nun auch daran erinnert werden, dass Goldschmidt²⁾ beobachtet hat, dass das Jodmethylat des Papaveraldins, welches ebenfalls ein Carbonyl, dem $N.CH_3$ benachbart, besitzt, schon beim Erhitzen auf 100° Jod verliert.

Neuerdings hat Decker³⁾ gezeigt, dass bei dem 8-Nitrochinolinjodmethylat schon über 100° die Abspaltung von JCH_3 beginnt, während sie bei 150—160° momentan und vollständig erfolgt.

¹⁾ l. c.

²⁾ Monatsh. f. Chem. 7, 485 [1886].

³⁾ Diese Berichte 36, 261 [1903].

Diese Substanzen werden jedenfalls auch mit siedender Jodwasserstoffsäure Jodmethyl geben.

Wir werden uns bemühen, durch Heranziehung einer grösseren Anzahl von geeigneten Verbindungen Aufschluss über die allgemeine Gültigkeit unserer Beobachtung zu erlangen.

332. H. Euler: Ueber Silberammoniakbasen und Silbercyanwasserstoffsäure¹⁾.

(Eingegangen am 2. Juni 1903.)

Während in zahlreichen Untersuchungen eine ausserordentlich grosse Anzahl von Metallammoniaksalzen eingehend studirt wurden, sind die freien Basen, welche diesen Salzen zu Grunde liegen, zum allergrössten Theil unbekannt.

Bei den nahen Beziehungen, welche sich durch Ostwald's und Bredig's Arbeiten zwischen Constitution und Affinitätsgrösse von Säuren und Basen ergeben haben — Beziehungen, welche bekanntlich bei den Salzen nicht oder nur schwach hervortreten —, ist zu erwarten, dass die Untersuchung der freien, complexen Basen zur Aufklärung der noch immer zweifelhaften Constitution beitragen wird.

Diese Untersuchung habe ich mit dem Studium der aus Silberoxyd und Ammoniak bezw. Methylamin entstehenden Basen begonnen.

I.

Beim Verdunsten einer mit Silberoxyd gesättigten, wässrigen Ammoniaklösung bildet sich an der Oberfläche eine Schicht schwarzglänzender Krystalldrusen, Berthollet's Knallsilber. Da die Isolirung und Untersuchung dieser Krystalle wegen ihrer grossen Explosivität nicht durchführbar war, wurde die gelöste Base durch physikalisch-chemische Methoden studirt.

Hinsichtlich der entsprechenden Salze liegen eingehende und interessante Arbeiten von Bodländer²⁾ vor, welcher zuerst die complexen Ammoniaksalze mit den theoretischen und praktischen Hilfsmitteln der physikalischen Chemie untersucht hat.

Ueber die Methoden der Messungen sei Folgendes mitgetheilt:

¹⁾ Vergl. Svenska Vetenskapsakad. Arkiv f. Kemi etc., 1, 77 [1903]. Mitgetheilt am 11. März 1903.

²⁾ Bodländer, Festschrift f. R. Dedekind, Braunschweig 1901. Bodländer und R. Fittig, Zeitschr. f. phys. Chem. 39, 597 [1901].