

Über den Nachweis und die Bestimmung des an Stickstoff gebundenen Alkyls

von

J. Herzig und **H. Meyer.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Mit 4 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. November 1894.)

Dem Bedürfniss nach einer einfachen quantitativen Methode zur Bestimmung des am Stickstoff gebundenen Alkyls glaubten wir dadurch entsprochen zu haben, dass wir zeigten,¹ dass die Hydrojodide derjenigen Basen, welche ein Alkyl am Stickstoff besitzen, sich immer beim Erhitzen so zersetzen, dass Jodalkyl und die alkylfreie Base oder deren Zersetzungsproducte entstehen. An einigen Beispielen konnten wir nachweisen, dass die Zersetzung nahezu quantitativ in diesem Sinne verläuft und dass man das Jodalkyl nach Zeisel bestimmen kann. Wir haben uns vorbehalten, die Brauchbarkeit dieses Verfahrens genau zu erproben und haben ausserdem die Hoffnung ausgesprochen, dass es uns gelingen werde die Methode derart auszuarbeiten, dass es möglich sein wird, auch mehrere Methylgruppen neben einander und weiterhin bei derselben Menge Substanz Methoxyl- neben Methylgruppen genau zu bestimmen. Glücklicherweise war es möglich unser Programm voll und ganz durchzuführen, und wir wollen daher die Methode, wie sie jetzt zur Anwendung kommt, ausführlich beschreiben. Diese Schilderung soll in drei Theile zerfallen, und jedem Abschnitt werden sich die betreffenden Beleganalysen anschliessen. In Abschnitt I soll

¹ Ber. der deutschen chem. Gesellsch., XXVII, S. 319 f.

die Methode im Allgemeinen betrachtet werden, in II werden die Modificationen angegeben, welche in dem Falle Platz greifen, wenn mehrere Alkylgruppen vorhanden sind, und endlich soll in Abschnitt III die Methode der gleichzeitigen Methoxyl- und Methylbestimmung¹ besprochen werden.

Abchnitt I.

Der Apparat, den wir zur Methylbestimmung anwenden, unterscheidet sich von dem bekannten Zeisel'schen oder dem von Benedikt angegebenen nur durch die Form des Gefäßes,

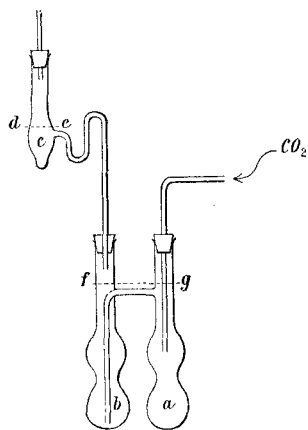


Fig. 1 ($\frac{1}{5}$ n. Gr.).

in welchem die Substanz erhitzt wird. Dasselbe besteht, wie die Fig. 1 zeigt, aus zwei Kölbchen, a und b, welche mit einander verbunden sind, und einem Aufsatz c. Die Substanz (freie Base oder Jodhydrat) wird in das Kölbchen a hineingewogen und mit so viel Jodwasserstoffsäure übergossen, dass dieselbe aus dem Doppelkölbchen vertrieben und im Aufsatzrohr angesammelt bis zur Linie *dc* reichen soll, so dass die abströmende Kohlensäure durch

die Jodwasserstoffsäure streichen muss. Ausserdem wird noch etwa die fünf- bis sechsfache Menge der Substanz an festem Jodammonium hinzugefügt. Das Aufsatzrohr *c* wird unmittelbar an den Kühler des Zeisel'schen Apparates in der ursprünglichen oder modificirten Form angebracht und mittelst des in das Kölbchen *a* hineinragenden Röhrchens durch den ganzen Apparat Kohlensäure geleitet. Zur grösseren Vorsicht haben wir nur noch den amorphen Phosphor im Kaliapparate, anstatt wie bei Zeisel mit destillirtem Wasser, mit verdünnter

¹ Von der ursprünglichen Bezeichnung Zeisel's abgehend, spricht man jetzt öfters von der Methylbestimmung und der Methylzahl. Wir möchten vorschlagen, zum alten Namen zurückzukehren und den terminus »Methyl« für das Alkyl am Stickstoff anzuwenden.

Schwefelsäure (1 : 10) aufgeschlemmt. Ausserdem haben wir das Kölbchen *b* in der Regel mit ausgeglühtem Asbest gefüllt.

Das Erhitzen haben wir in einem durch eine Wand in zwei Kammern getheilten Sandbad aus Kupfer mit einem Boden aus Eisenblech vorgenommen, welches derart gebaut war, dass das Doppelkölbchen bis zur Linie *fg* im Sand stecken konnte. Zuerst wird die eine Kammer, in welcher Kölbchen *a* sich befindet, erhitzt, während durch den Apparat ein Strom von Kohlensäure streicht. Die in *d* befindliche überschüssige Jodwasserstoffsäure destillirt in das Kölbchen *b*, zum Theil aber gleich in das Aufsatzröhrchen *c*. Nach und nach wird dann auch die zweite Kammer mit Sand gefüllt und so auch *b* direct erhitzt. Die Jodwasserstoffsäure sammelt sich sehr bald ganz im Aufsatzrohr *c* an, so dass die Kohlensäure durch die Jodwasserstoffsäure glucksen muss und etwa mitgerissene, noch nicht ganz zersetzte basische Producte zurückgehalten werden. Kurze Zeit, nachdem die Jodwasserstoffsäure das Doppelkölbchen verlassen hat, beginnt sich auch die Silberlösung zu trüben, und von da ab ist die Manipulation genau dieselbe wie bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel.

Den Kohlensäurestrom haben wir in der Regel etwas rascher durchstreichen lassen als bei der gewöhnlichen Methoxylbestimmung, um das Jodalkyl rasch zu entfernen und so eine etwaige Wanderung des Alkyls in den Kern zu vermeiden.

Den Silberniederschlag haben wir sehr häufig blendend weiss erhalten, und auch die darüber stehende Silberlösung war oft ganz klar und nahezu ungefärbt. Es sind aber auch Fälle vorgekommen, wo der Niederschlag grau und die Lösung gefärbt war, ohne dass das Resultat deshalb besonders schlecht ausgefallen wäre.

Es ist sehr wichtig, die Zersetzung bei möglichst niedriger Temperatur vor sich gehen zu lassen. Wir haben deshalb in das Sandbad ein Thermometer gesteckt und sind im Maximum 40° über den Punkt gegangen, bei welchem die erste Trübung sich gezeigt hat.

Wenn wir in dieser Abhandlung von den Zersetzungstemperaturen sprechen, so ist es ganz klar und selbstverständlich, dass wir ihnen nur einen Werth als Vergleichstempera-

turen beimessen. Als solche sind sie aber zu verwerthen, weil wir immer dasselbe Sandbad, dieselben Brenner benützt haben, und weil ausserdem das Thermometer immer nur bis zu einer bestimmten Marke in den Sand gesteckt wurde.

Wir lassen nun einige Analysen als Belege folgen, bei denen wir die Provenienz der Präparate angeben wollen. Die ohne Angabe der Herkunft vorkommenden sind von uns selbst dargestellt.

Eine Reihe von Fachgenossen war so liebenswürdig, uns durch Übersendung von Präparaten in unserer Arbeit zu fördern. Wir erfüllen eine uns sehr angenehme Pflicht, wenn wir diesen Herren unseren besten Dank abstatten.

I. Atropin (Merck). Temperatur 240—270°.

0·2238 g bei 100° getrocknet, gaben 0·1573 g Jodsilber.

	Gefunden	Berechnet
CH ₃	4·48	5·18

II. Nicotin (Dr. Blau). Temperatur 250—280°.

0·3125 g trocken gaben 0·4183 g Jodsilber.

	Gefunden	Berechnet
CH ₃	8·53	9·25

III. Octohydronicotin¹ (Dr. Blau). Temperatur 240 bis 270°.

0·1995 g trocken gaben 0·2709 g Jodsilber.

	Gefunden	Berechnet
CH ₃	8·65	8·82

IV. Hexahydronicotin¹ (Dr. Blau). Temperatur 220 bis 260°.

0·3080 g trocken gaben 0·4477 g Jodsilber.

	Gefunden	Berechnet
CH ₃	9·25	8·93

¹ Berl. Ber., XXVII, 2535.

V. Metanicotin¹ (Prof. Pinner). Temperatur 250—280°.

0·4505 g trocken gaben 0·5941 g Jodsilber.

	Gefunden	Berechnet
CH ₃	8·42	9·25

VI. Jodäthylpyridin. Temperatur 250—270°.

0·2200 g über H₂SO₄ getrocknet, gaben 0·2050 g Jodsilber.

	Gefunden	Berechnet
C ₂ H ₅	11·49	12·34

VII. Jodäthylchinolin. Temperatur 250—270°.

0·3245 g über H₂SO₄ getrocknet, gaben 0·2470 g Jodsilber.

	Gefunden	Berechnet
C ₂ H ₅	10·17	9·37

VIII. Jodmethylochinolin. Temperatur 240—270°.

0·3725 g über H₂SO₄ getrocknet, gaben 0·2856 g Jodsilber.

	Gefunden	Berechnet
CH ₃	4·89	5·53

IX. Äthylbetaïn der Picolinsäure. Temperatur 170 bis 210°.

0·1807 g über H₂SO₄ getrocknet, gaben 0·2689 g Jodsilber.

	Gefunden	Berechnet
C ₂ H ₅	18·26	19·11

X. Antipyrin. Temperatur 230—260°.

0·3030 g über H₂SO₄ getrocknet, gaben 0·3976 g Jodsilber.

	Gefunden	Berechnet
CH ₃	8·35	7·88

XI. Tolypyrin. Temperatur 230—260°.

0·3587 g über H₂SO₄ getrocknet, gaben 0·4525 g Jodsilber.

	Gefunden	Berechnet
CH ₃	8·04	7·42

¹ Berl. Ber., XXVII, S. 1053 ff. Durch diese Bestimmung ist, nebenbei bemerkt, die Möglichkeit eines Hexahydrodipyridyls ausgeschlossen.

XII. Granatonin (Pseudopelletierin) (Prof. Ciamician).
Temperatur 270—300°.

0·2830 g über H₂SO₄ getrocknet, gaben 0·4719 g Jodsilber.

	Gefunden	Berechnet
CH ₃	10·64	9·98

XIII. Methylphenylhydrazin unsymm. (Prof. Knorr).
Temperatur 250—280°.

0·2332 g trocken gaben 0·4228 g Jodsilber.

	Gefunden	Berechnet
CH ₃	11·57	12·29

XIV. Kreatin. Temperatur 210—250°.

0·3285 g bei 100° getrocknet, gaben 0·6009 g Jodsilber.

	Gefunden	Berechnet
	11·67	11·45

XV. Trimethyldihydrochinolinjodhydrat (Prof. Ciamician). Temperatur 220—250°.

0·3884 g lufttrocken gaben 0·3556 g Jodsilber.

	Gefunden	Berechnet
CH ₃	5·84 ¹	4·99

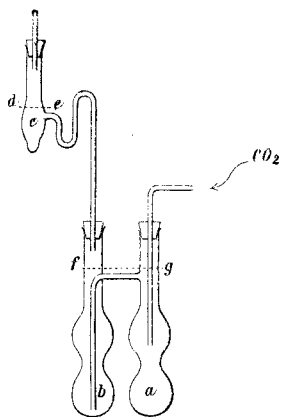
Abschnitt II.

Verfährt man bei der Methylbestimmung wie oben beschrieben, so wird man im Allgemeinen bei Körpern, die mehr als Ein Alkyl enthalten, sofort beim erstenmal viel mehr Jodsilber erhalten als Einem Alkylrest entsprechen würde. Sonst verhalten sich aber die Körper in Bezug auf die leichte Abspaltbarkeit der Alkyle sehr verschieden. So haben wir z. B. im Doppelkolben ohne Zusatz von Jodammonium beim Dimethylanilin mit einem Schlage beide Alkylgruppen erhalten, während unter denselben Bedingungen Caffëin nur wenig mehr als Eine Methylgruppe abspaltet.

Bei der für alle Körper anwendbaren Methode kann man folgendermassen vorgehen. Man erhitzt, wie oben bereits beschrieben, die Substanz im Doppelkölbchen, nachdem man ausser der Jodwasserstoffsäure in *a* die zehnfache und in *b*

¹ Ohne Zusatz von Jodammonium.

die fünffache Menge der Substanz an Jodammonium eingefüllt hat. Ist dann die erste Operation beendigt, so lässt man den ganzen Apparat im Kohlensäurestrom erkalten. Darauf wird der Stöpsel zwischen Aufsatzrohr und Kühler gelüftet und so der Doppelkolben sammt Aufsatzrohr abgenommen. Durch Neigen kann man die im Aufsatz befindliche Jodwasserstoffsäure in den Kolben *b* zurückleeren, und von da wird sie direct nach *a* hinübergesaugt. Nun befindet sich der ganze Apparat, wenn man ausserdem frische Silberlösung vorlegt, genau in dem Zustand wie bei Beginn des Versuches überhaupt, und man kann daher die Zersetzung zum zweitenmal vor sich gehen lassen. Ist die zweite Zersetzung fertig, so kann sich das Spiel wiederholen, und zwar so lange, bis die Menge des gebildeten Jodsilbers so gering ist, dass das daraus berechnete Alkyl innerhalb der Fehlergrenzen der Methode fällt.

Fig. 2 ($\frac{1}{5}$ n. Gr.).

Bei einiger Übung dauert eine ganze Zersetzung ungefähr zwei Stunden und nachdem weiter fast nie mehr als drei Operationen nothwendig sind, so ist die Bestimmung bis zum Filtriren des Jodsilbers in sechs Stunden gemacht, auch wenn drei oder vier Alkyle in dem Körper vorhanden sind.

Wir haben die Analyse dann als beendet betrachtet, wenn das aus dem Jodsilber gerechnete Alkyl weniger als 0.6% der Substanz war.

Wir wollen nun auch hier einige Beleganalysen anführen.

I. Dimethylanilin. Temperatur $210-240^\circ$.

I. 0.1890 g gaben 0.7076 g Jodsilber.

II. 0.3306 » 1.2055 »

	Gefunden		
	I.	II.	Berechnet
$2\text{ CH}_3 \dots \dots$	23.89	23.27 ¹	24.79

¹ Ohne Zusatz von Jodammonium.

ersten Zersetzung 18·82, bei der zweiten 2·60, bei der dritten 0·66, und bei der vierten wurde das Jodsilber als unwägbar vernachlässigt. Desgleichen setzt sich die Zahl 15·85 unter III beim Theobromin zusammen aus 13·39, 1·80 und 0·66.

Bestimmung der Alkylgruppen nach einander.

Da unsere Methode es ermöglicht, eine Reihe von Alkylgruppen zusammen zu bestimmen, so hat die in der Aufschrift genannte Bestimmungsart nur theoretisches Interesse, und zwar schon deshalb, weil sie nur in ganz vereinzelt Fällen ausführbar sein wird. Wenn wir anstatt des Doppelkolbens ein Gefäß von der beifolgenden Gestalt angewendet haben, das nur bis über die zweite Kugel (*a*, *b*) in Sand gesteckt wurde, ist es uns gelungen, mit derselben Menge Jodwasserstoff die Methylgruppen des Caffeïns und Theobromins eine nach der anderen successive zu bestimmen, indem wir die Jodwasserstoffsäure nach jeder Operation zurückfließen liessen.¹ Die Bedingungen sind derart gewählt, dass die Jodwasserstoffsäure sehr rasch aus dem Bereiche ihrer Wirksamkeit kommt, und so bleibt immer nur ein Salz mit Einem Jod übrig, welches Ein Jodalkyl liefert.

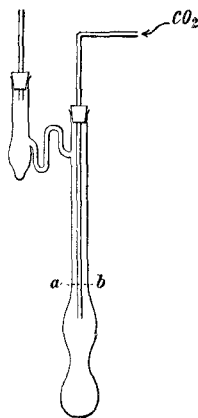


Fig. 3 (1/5 n. Gr.).

Caffeïn.

Versuch I. 0·3918 g bei 100° getrocknet, gaben bei der

- 1. Operation 0·4592 g AgJ = 7·47⁰/₁₀ CH₃
- 2. » 0·4289 » = 6·98 »
- 3. » 0·4304 » = 7·01 »

Versuch II. 0·5021 g bei 100° getrocknet, gaben bei der

- 1. Operation 0·6105 g AgJ = 7·76⁰/₁₀ CH₃
- 2. » 0·5720 » = 7·27 »
- 3. » 0·5527 » = 7·02 »

	Gefunden						Berechnet
CH ₃	7·47	6·98	7·1	7·76	7·27	7·02	7·73

¹ Beim dritten Male haben wir auch etwas Jodammonium hinzugefügt.

Theobromin.

0.4692 g bei 100° getrocknet, gaben bei der

	1. Operation	0.5538 g Jodsilber	= 7.53%	CH ₃
	2. »	0.5736	= 7.80	»
	Gefunden	Berechnet		
CH ₃	7.53; 7.80	8.34		

Aus dieser Zusammenstellung ist zu ersehen, dass hier die Salzbildung und successive Abspaltung von Jodalkyl sehr regelmässig vor sich gehen muss, da sonst die Übereinstimmung zwischen den gerechneten und gefundenen Zahlen unmöglich wäre. Diese Art der Abspaltung wird nur bei schwach basischen Verbindungen anwendbar sein und hat daher, wie bereits gesagt, kein praktisches Interesse. Sie kann uns aber in manchen Fällen einen Einblick in die Basicitätsverhältnisse und in die Art der Salzbildung gewähren, und aus diesem Grunde wollten wir diese Methode nicht unerwähnt lassen.

Abschnitt III.

Handelt es sich um die Methylbestimmung bei einem Körper, der zugleich Methoxylgruppen enthält, so kann man, wenn das Hydrojodid der Base zur Verfügung steht, dasselbe direct im Doppelkolben ohne jeden Zusatz im Sandbad erhitzen. Eine derartige Bestimmung haben wir z. B. beim Cocaïnum hydrojodicum (Merck) unternommen, und zwar mit folgendem Resultate.

0.3729 g lufttrocken gaben 0.1786 g Jodsilber.

	Gefunden	Berechnet
CH ₃	3.07	3.4

Allgemein anwendbar und besser ist die Methode, bei der mit derselben Substanz die Methoxyl- und die Methylbestimmung gemacht wird. Die Manipulation ist eine höchst einfache. In dem Kölbchen *a* überschichtet man die Substanz mit der bei der Methoxylbestimmung üblichen Menge (10 cm³) Jodwasser-

stoffsäure. Das Kölbchen *a* wird im Glycerin- oder Ölbad erhitzt, und zwar derart, dass fast kein Jodwasserstoff wegdestillirt. Ist die Operation beendet und hat sich die vorgelegte Silberlösung ganz geklärt, dann destillirt man die Jodwasserstoffsäure ab, und zwar so weit, dass genau so viel im Kolben *a* zurückbleibt, als man sonst bei der Methylbestimmung anwenden soll. Die Silberlösung bleibt während des Abdestillirens ganz klar, und in diesem Stadium ist die Methoxylbestimmung beendet. Man lässt erkalten, leert die Silberlösung quantitativ in ein Becherglas, die überdestillirte Jodwasserstoffsäure wird aus dem Ansatzrohr *c* und dem Kölbchen *b* entfernt, und nun kann die Methylbestimmung entweder nach Abschnitt I oder II beginnen.

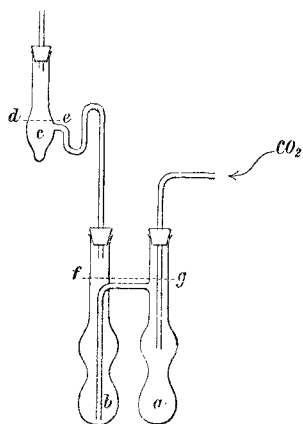


Fig. 4 ($\frac{1}{3}$ n. Gr.).

Wir lassen einige ausgeführte Analysen folgen und bemerken, dass wir zur Vermeidung von Irrthümern immer bei den Methoxylzahlen den Buchstaben *O*, bei den Methylzahlen hingegen *N* vorsetzen.

I. Cocaïn hydrojodicum (Merck). Temperatur 200 bis 230°.

0·4978 g lufttrocken gaben 0·2569 g *O* Jodsilber und 0·2777 g *N* Jodsilber.

	Gefunden		Berechnet	
CH ₃	O. .3·29	N. .3·55	O. .3·4	N. .3·4

II. Äthyljodid des Äthylesters der Picolinsäure. Temperatur 180—210°.

0·3207 g über H₂SO₄ getrocknet, gaben 0·2390 g *O* Jodsilber und 0·2506 g *N* Jodsilber.

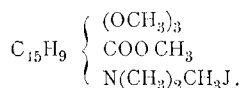
	Gefunden		Berechnet	
C ₂ H ₅	O. .9·19	N. .9·64	O. .9·44	N. .9·44

III. Codeïn (Merck). Temperatur 240—260°.¹

0·4428 g lufttrocken gaben 0·3149 g O Jodsilber und 0·2840 g N Jodsilber.

	Gefunden		Berechnet	
CH ₃	O..4·53	N..4·09	O..4·7	N..4·7

IV. Trimethylcolchidimethinsäuremethylesterjodmethylat (Prof. Zeisel). Temperatur 200—250°.



0·2927 g lufttrocken gaben 0·4843 g O Jodsilber und 0·4030 g N Jodsilber.

	Gefunden		Berechnet	
CH ₃	O..10·55 ²	N..8·78	O..11·36	N..8·52

V. Narcotin (Merck). Temperatur 230—270°.

0 2809 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·4835 g O Jodsilber und 0·1873 g N Jodsilber.

	Gefunden		Berechnet	
CH ₃	O..10·98	N..4·25	O..10·89	N..3·65

Durch die ausgeführten und oben erwähnten Analysen glauben wir zur Genüge gezeigt zu haben, dass die Methode ganz brauchbar ist, wenn sie auch nicht immer so scharfe Zahlen liefern wird wie die Methoxybestimmung. Es liegt dies in der Natur der Sache, und wir möchten sagen, dass diese Methode eine mehr individualisierende ist. Bei je niedriger Temperatur sich die Jodhydrate zersetzen, desto besser werden die Zahlen ausfallen.

¹ Das Codeïn betreffend möchten wir bemerken, dass es uns nicht gelungen ist, mehr als Eine Methylgruppe am Stickstoff nachzuweisen. Dasselbe gilt vom Morphin, welches wir zweimal nach II behandelt, ohne mehr als Eine Methylgruppe constatiren zu können.

² Zeisel und Johanny, Monatshefte für Chemie, IX, 878, haben unter Zusatz von Essigsäure-Anhydrid folgende Zahlen erhalten: OCH₃ 23·18 und 22·46 = CH₃ 11·18 und 10·86. Mit Rücksicht auf unseren Zweck haben wir das Hinzufügen von Essigsäure-Anhydrid mit Absicht unterlassen.

Im Allgemeinen möchten wir sagen, dass der Fehler fast nie grösser ist als 15% und selten kleiner als 3% des gesammten Alkyls. Bei der Beurtheilung der Resultate wird man berücksichtigen müssen, ob das Jodsilber rein gelb oder grau ist, weil im letzteren Falle der Fehler fast immer anstatt negativ positiv wird. Man kann nach unseren Erfahrungen die Anwesenheit oder Abwesenheit eines Alkyls mit Sicherheit nur dann diagnosticiren, wenn die Differenz in den theoretisch geforderten Zahlen für je Eine Alkylgruppe mehr als 2% ausmacht oder, mit anderen Worten, wenn das Moleculargewicht der zur Untersuchung gelangenden methylhaltenden Verbindung nicht grösser ist als ungefähr 650.

Es bedarf wohl keiner Erwähnung, dass die Bestimmung selbst uns in der Regel über die Natur des Alkyls (ob CH_3 oder C_2H_5) nichts aussagen kann.

Es ist weiterhin klar, dass die Methode nur dann ein quantitativ befriedigendes Resultat liefern kann, wenn die zu untersuchende Verbindung ein jodwasserstoffsäures Salz zu liefern im Stande ist. Von den Substanzen, welche sich mit Jodwasserstoff nicht verbinden, haben wir das *n*-Äthylpyrrol, Methylcarbazol und Cholestrophan untersucht. In allen diesen Fällen konnte von einem quantitativen Verlauf der Reaction nicht die Rede sein, und doch war bei Anwendung von Jodammonium die Menge des Jodsilbers in der Regel bedeutender als bei einem rein negativen Resultat, so dass man auch hier häufig qualitativ die Anwesenheit von Alkyl am Stickstoff wird nachweisen können.

Bei Körpern, die mehr als Ein Stickstoffatom enthalten, ist es im Grunde möglicherweise erforderlich, dass die Jodwasserstoffsäure sich an den Stickstoff anlagert, welcher das Alkyl gebunden enthält. Ist dies nicht der Fall, so kann vielleicht auch hier von einem quantitativen Verlauf nicht die Rede sein. In diese Classe von Ausnahmen gehört vielleicht das symmetrische Methylphenylhydrazin. Diese Substanz bildet die einzige wirklich räthselhafte Ausnahme, welche uns im Verlaufe unserer Studien untergekommen ist. Durch die Güte der Herren Knorr und Roser, denen wir hiemit unseren besten Dank abstatten, waren wir in der Lage, diesen Körper von ver-

schiedener Darstellungsweise zu untersuchen und haben im Ganzen vier Bestimmungen vorgenommen. Das Resultat dieser Versuche war merkwürdigerweise das, dass wir in allen vier Fällen fast übereinstimmend nur die Hälfte der theoretisch erforderlichen Zahl erhalten haben. Diesem Räthsel wollen wir in der Folge noch weiter nachgehen, sowie auch noch einige der seltenen noch nicht genügend studirten Alkaloide in den Kreis unserer Betrachtungen ziehen. Wir können in dieser Beziehung schon heute erwähnen, dass beispielsweise beim Spartein und Pilocarpin unsere Resultate mit den in der Literatur vorliegenden Angaben nicht übereinstimmen.

Im Spartein konnten wir kein Methyl nachweisen, während im Pilocarpin nur Eine Alkylgruppe vorgefunden wurde. Das Weitere darüber, sowie über einige andere Versuche soll so bald als möglich folgen.

Es sei schliesslich bemerkt, dass wir uns bestreben wollen, den Apparat derart zu modificiren, dass wir die Bestimmung auch unter vermindertem Druck vornehmen können. Wir versprechen uns davon eine noch bessere Übereinstimmung zwischen den experimentellen und theoretisch berechneten analytischen Daten.
