

## Weitere Bestimmungen des Alkyls am Stickstoff

von

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

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Juli 1897.)

Vor einiger Zeit haben wir eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Alkyls am Stickstoff publicirt<sup>1</sup> und weiterhin die Anwendung derselben auf einige noch nicht genügend studirte Körper kennen gelehrt.<sup>2</sup> Eine Reihe interessanter Probleme, welche auf demselben Wege gelöst werden konnten, blieb aber vorläufig noch zurückgestellt. Ausserdem waren noch einige rein praktische, auf die Bestimmung selbst bezügliche Fragen vorerst noch zu erledigen.

Über diese technischen Ergänzungen und weitere Anwendungen wollen wir in Folgendem berichten. Wir verbinden aber mit dieser Publication anderseits auch den Zweck, weitere Kreise der Fachgenossen wiederholt auf diese Methode aufmerksam zu machen, da sie seit unserer letzten Veröffentlichung nur in ganz vereinzelt Fällen<sup>3</sup> in Betracht gezogen wurde, obwohl sich durch ihre Anwendung, wie wir zu zeigen Gelegenheit haben werden, so manche unrichtige Angabe hätte vermeiden lassen.

<sup>1</sup> Ber. 27, 319. — Monatshefte für Chemie, 15, 613.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 16, 599.

<sup>3</sup> Kulisch, Monatshefte für Chemie, 17, 306; Micko, Monatshefte für Chemie, 17, 450; Goldschmiedt und Kirpal, Monatshefte für Chemie, 17, 992; Ciamician und Piccini, Ber. 29, 2470; Ciamician und Boeris, Ber. 29, 2474.

Was nun vorerst die praktischen Ergänzungen betrifft, so haben wir bisher immer nur die Jodhydrate oder die freien Basen angewendet. Wie nun die nachfolgenden Versuche gezeigt haben, liefern auch Chlor- und Bromhydrate sowie Nitrate gute, mit den theoretisch berechneten übereinstimmende Zahlen, so dass wir behaupten können, dass die Bestimmung des Alkyls am Stickstoff bei allen schwefelfreien und nicht explosiven Salzen und Doppelsalzen der Basen vorgenommen werden kann.

### Hydrastinin-Chlorhydrat.

0·2638 g im Vacuum getrockneter Substanz lieferten 0·2530 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
CH <sub>3</sub> . . . . .	6·66	6·12

### Cocain-Chlorhydrat.

0·3218 g im Vacuum getrocknet gaben 0·2222 g O—AgJ und 0·2198 g N—AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
O—CH <sub>3</sub> . . . . .	4·40	4·42
N—CH <sub>3</sub> . . . . .	4·29	

### Cocainnitrat.<sup>1</sup>

0·3820 g im Vacuum getrocknet gaben 0·2485 g O—AgJ und 0·2633 g N—AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
O—CH <sub>3</sub> . . . . .	4·15	4·09
N—CH <sub>3</sub> . . . . .	4·37	

Zum eigentlichen Thema, der Anwendung unserer Methode auf noch nicht genügend studirte Körper, übergehend, knüpfen wir direct an unsere letzte Publication an, indem wir uns dem Studium der

<sup>1</sup> Es empfiehlt sich in diesem Falle, in den Aufsatz etwas amorphen Phosphor vorzuschlagen.

### Gruppe des Pilocarpins

zuwenden.

Entgegen den Beobachtungen von Hardy und Calmels haben wir gezeigt, dass im Pilocarpin nicht drei, sondern nur eine Alkylgruppe nachgewiesen werden kann. Auf eine Kritik der Arbeiten besagter Autoren konnten wir uns nicht einlassen, weil wir nach den vorliegenden Arbeiten nicht in der Lage sind, uns ein Urtheil über die Beweiskraft der Versuche zu bilden. Fast gleichzeitig mit uns hat Knudsen<sup>1</sup> die Frage nach der Constitution des Pilocarpins auf einem ganz anderen Wege aufzurollen versucht und gelangte zu einem Resultate, welches ihn ebenfalls in die Richtigkeit der Formel von Hardy und Calmels Zweifel setzen liess. Andererseits musste auch Knudsen es ablehnen, angesichts der mangelhaften, sehr kurzen Angaben auf eine sachliche Kritik der Hardy'schen Arbeiten einzugehen.

Eine weitere Förderung dieser Frage hätte man von der unterdessen publicirten,<sup>2</sup> von v. d. Moer bewerkstelligten angeblichen Überführung des Cytisins in Pilocarpin erwarten dürfen. Bis zum Momente dieser Publication waren Umstände, die auf einen so nahen Zusammenhang dieser beiden Alkaloide hindeuten würden, nicht bekannt. Inwieweit die Überführung des Cytisins in Pilocarpin experimentell wirklich als erwiesen zu betrachten ist, können wir nach den uns bekannten, von v. d. Moer herührenden lückenhaften Angaben nicht beurtheilen.

Den Formeln nach musste das Pilocarpin  $C_{11}H_{16}N_2O_2$  dihydrirtes Oxyderivat des Cytisins  $C_{11}H_{14}N_2O$  sein, und als solches wird es auch von v. d. Moer angesprochen. Dies ist nun ganz sicher nicht richtig und entspricht keineswegs den Thatsachen, insofern als das Cytisin gar kein Alkyl am Stickstoff besitzt, während im Pilocarpin, wie bereits öfters erwähnt, sich eine Alkylgruppe nachweisen lässt.

Ein viel sichereres experimentelles Material liegt bezüglich eines zweiten Alkaloids dieser Gruppe, des Pilocarpidins, vor.

<sup>1</sup> Ber. 28, 1762; Ber. pharm. Gesellsch. 1896, 164.

<sup>2</sup> Ber. pharm. Gesellsch. 5, 257.

Pilocarpin  $C_{11}H_{16}N_2O_2$  kann man als ein Methylderivat des Pilocarpidins  $C_{10}H_{14}N_2O$  auffassen, und in der That wollen Hardy und Calmels das Pilocarpin aus Pilocarpidin synthetisch erhalten haben. Dieser synthetische Aufbau ist nachher Harnack und Merck<sup>1</sup> nicht gelungen. Letztere Autoren haben mit Pilocarpidin gearbeitet, welches neben Pilocarpin gewonnen wurde, während es bei Hardy und Calmels nicht unmöglich ist, dass sie zu ihrem Versuche das durch Zersetzung des Pilocarpins erhaltene angebliche Pilocarpidin verwendet haben. Dabei müsste dann aber die Identität dieser beiden Pilocarpidine selbstverständlich sicher festgestellt sein, was nicht der Fall ist.

Dem sei nun wie immer, so hatte dieses Alkaloid für uns ein ganz besonderes Interesse, weil hier eine vollkommen sichere, von Merck<sup>2</sup> experimentell nachgewiesene Bildung von Dimethylamin vorlag. Wir sind der Firma Merck sehr dankbar, dass sie es uns ermöglicht hat, mit reinem, aus dem Golddoppelsalz dargestellten Pilocarpidin die Methylbestimmung zu machen. Unser Resultat war ein rein negatives, so dass also auch nach unseren Bestimmungen das Pilocarpin ein Methylderivat des Pilocarpidins sein könnte. Die negativen synthetischen Versuche von Harnack und Merck sprechen nicht absolut dagegen, da ja hier zwei Stickstoffatome in Betracht zu ziehen wären.

---

Es ist dies nun der erste Fall, wo unsere Bestimmung mit einer sicher constatirten Abspaltung von Alkylaminen mittelst Kalilauge im Widerspruch steht, und wir wollen die Gelegenheit benützen, um uns über den relativen Werth der beiden Reactionen zur Bestimmung der Constitution basischer Körper ein objectives Urtheil zu bilden.

Unsere Methode betreffend, verweisen wir auf das bis jetzt von uns und anderen Forschern aufgehäuften Beweismaterial.

Die Abspaltung von Alkylaminen mittelst Kali anlangend, wird es sich in jedem speciellen Fall um die genaueren Modali-

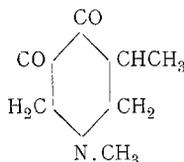
---

<sup>1</sup> Merck, Ber. über das Jahr 1896, 11.

<sup>2</sup> L. c.

täten handeln, unter welchen diese Reaction vor sich geht. Es ist klar, dass eine Abspaltung bei relativ niederer Temperatur und verdünnter Lauge beweisender ist als die z. B. beim Pilocarpidin von Merck beobachtete, welche mit einer Kalilauge von 1:1 erst bei einer Temperatur von 200° vor sich ging. Auch wird ein halbwegs quantitativer Verlauf der Abspaltung die Wahrscheinlichkeit des Beweises bedeutend erhöhen. Fasst man die Frage aber ganz allgemein, so muss man sagen, dass wir auf Grund der in der Literatur der Alkaloide vorkommenden Beobachtungen nur mit der grössten Vorsicht berechtigt sind, aus der Thatsache der Abspaltung eines Alkylamins mit Kali auf das Vorhandensein dieser Gruppe im Alkaloid selbst zu schliessen. Fürs erste sind derartige Abspaltungen auch bei Körpern beobachtet worden, die notorisch gar kein Alkyl am Stickstoff besitzen. So hat beispielsweise Oechsner de Koning beim Cinchonin<sup>1</sup> Methylamin nachgewiesen. Weiterhin liegen eine ganze Reihe von sich widersprechenden Beobachtungen verschiedener Autoren vor, die keineswegs auf Versuchsfehler zurückgeführt werden können. Wir erinnern nur daran, dass beim Pilocarpin selbst Chastaing<sup>2</sup> Methylamin statt Trimethylamin (nach Hardy und Calmels) gefunden hat. Hier mögen auch als Beispiel die widersprechenden Beobachtungen von Skraup und Knorr, die Morphin- und Codeinderivate betreffend, erwähnt werden. Endlich müssen auch die Fälle in Betracht gezogen werden, in welchen die Autoren bei derselben Substanz die Abspaltung von Mono-Di- und Trimethylamin constatiren konnten.

Wir wollen nur noch zum Schluss einen sehr instructiven, genau studirten Fall erwähnen, welcher das Arekain betrifft. Das Arekain ist nach der schönen Untersuchung von Jahns<sup>3</sup> im Sinne folgender Formel



<sup>1</sup> A. ch. [5], 27, 454.

<sup>2</sup> Bull. 37, 522.

<sup>3</sup> Archiv für Pharm. 229, S. 703.

constituirt aufzufassen, und doch liefert dasselbe, mit Wasser auf 240° erhitzt, unter vollständiger Zersetzung Trimethylamin. Jahns erklärt sich diese Bildung in der Art, dass sich der Stickstoff mit der Methylgruppe und den beiden benachbarten Methylengruppen zusammen als Trimethylamin abspaltet. Wie dem nun aber auch immer sein mag, so ist es doch erwiesen, dass das Arekaïn nur eine Methylgruppe am Stickstoff enthält und doch Trimethylamin liefert.<sup>1</sup>

Aus diesen Gründen glauben wir uns im Recht, wenn wir im Falle eines Widerspruches wie beim Pilocarpidin unserer Methode den Vorzug geben und dementsprechend annehmen, dass im Pilocarpidin keine Methylgruppe am Stickstoff vorhanden ist, während das Pilocarpin eine Methylgruppe enthält.

### Morphingruppe.

Schon in unserer ersten Abhandlung haben wir gezeigt, dass das Codeïn eine Methoxyl- und nur eine Methylgruppe am Stickstoff enthält. Wir können heute unsere Beobachtung mit der Bestimmung beim Morphin und Apomorphin ergänzen. In beiden Fällen konnten wir nur eine Methylgruppe nachweisen.

#### Morphin. hydrojodicum.

0·501 g vacuumtrocken gaben 0·231 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{19}NO_3HJ + 3H_2O$
CH <sub>3</sub> . . . . .	2·94	3·21

#### Apomorphinum hydrochloricum.

0·237 g vacuumtrocken gaben 0·1692 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
CH <sub>3</sub> . . . . .	4·55	4·94

<sup>1</sup> Vergl. auch Blau, Ber. 26, 632.

**Bebirin.**

Dieses Alkaloid, welches neuerdings von Scholtz<sup>1</sup> untersucht wurde, krystallisirt nur aus methylalkoholischer Lösung, während es sich aus allen anderen Solventien amorph ausscheiden soll. Der letztere Umstand hat uns bewogen, den Körper zu untersuchen, obwohl Scholtz mit Salzsäure im Rohr kein Methoxyl nachweisen konnte. Thatsächlich enthält aber das krystallisirte Bebirin sowohl eine Methoxyl-, als auch eine Methylgruppe. Diese Eigenschaft theilt dasselbe aber allerdings auch mit dem amorphen Alkaloid, bei dessen Bereitung kein Alkohol zur Anwendung kam.

## Bebirin, krystallisirt.

I. 0·5560 g bei 100° getrocknet gaben 0·4342 g O—AgJ und 0·4236 g N—AgJ.

## Bebirin, amorph.

II. 0·5042 g vacuumtrocken gaben 0·4325 g O—AgJ und 0·3448 g N—AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{18}H_{21}NO_3$
	I	II	
O—CH <sub>3</sub> . . . . .	4·98	5·46	5·02
N—CH <sub>3</sub> . . . . .	4·86	4·36	

Beide Präparate hat uns Herr Dr. Scholtz zur Verfügung gestellt, wofür wir ihm hiemit unseren verbindlichsten Dank sagen.

**Corydalin und Bulbocapnin.**

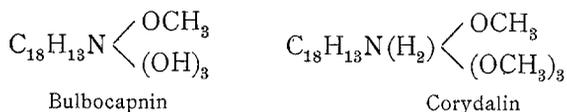
Diese beiden Alkaloide besitzen die Formel  $C_{22}H_{27}NO_4$  (Corydalin) und  $C_{19}H_{19}NO_4$  (Bulbocapnin). Dobie und Lander<sup>2</sup> haben im Corydalin vier Methoxylgruppen nachgewiesen, während Bulbocapnin nach Freund und Josephi<sup>3</sup> nur eine Methoxylgruppe enthält.

<sup>1</sup> Ber. 29, 2054.

<sup>2</sup> Journal chem. Soc. 1892, 244 und 605; Chemik. Zeitung, 1892, 205.

<sup>3</sup> Ann. Chem. Pharm. 277, 1.

Mit Recht haben daher die letzteren Autoren die Möglichkeit ins Auge gefasst, dass vielleicht zwischen beiden Alkaloiden Beziehungen bestehen, welche sich in folgender Weise ausdrücken lassen:



Es war uns daher sehr angenehm, durch die Liebenswürdigkeit des Herrn Prof. E. Schmidt in den Stand gesetzt zu werden, diese Alkaloide untersuchen zu können.

Unsere Untersuchung ergab folgendes Resultat:

#### Corydalin.

- I. 0·2710 g vacuumtrockener Substanz gaben 0·6600 g O—AgJ und 0·0200 g N—AgJ.  
 II. 0·1680 g gaben 0·3952 g O—AgJ und 0·0108 g N—AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für 4 CH <sub>3</sub>
	I	II	
O—CH <sub>3</sub> . . . . .	15·56	15·00	16·26
N—CH <sub>3</sub> . . . . .	0·47	0·41	—

#### Bulbocapnin.

- I. 0·2470 g vacuumtrockener Substanz gaben 0·153 g O—AgJ und 0·139 g N—AgJ.  
 II. 0·2910 g vacuumtrockener Substanz gaben 0·192 g O—AgJ und 0·140 g N—AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
O—CH <sub>3</sub> . . . . .	3·96	3·59	4·61
N—CH <sub>3</sub> . . . . .	4·29	3·07	—

Wie man sieht, ist die von Freund und Josephi vermuthete Beziehung zwischen Corydalin und Bulbocapnin nicht vorhanden, hingegen stehen unsere Beobachtungen mit der

von E. Schmidt<sup>1</sup> auf Grund der Reaction mit Jod aufgestellten Beziehung zwischen Corydalin und Berberin ganz im Einklang insofern, als auch das Berberin kein Methyl am Stickstoff enthält, wie folgender Versuch zeigt.

0·4500 g bei 100° getrockneter Substanz aus Carbonat gaben 0·6200 g O—Ag J und 0·0293 g N—CH<sub>3</sub>.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
O—CH <sub>3</sub> . . . .	8·79	2 CH <sub>3</sub> . . . .	8·95
N—CH <sub>3</sub> . . . .	0·42		

Eine Methoxylbestimmung im Berberin liegt schon von Perkin vor. Die negative Methylbestimmung steht in vollem Einklang mit der von diesem Forscher aufgestellten Constitutionsformel dieses Alkaloids.

### Scopolamin.

Auch dieses Alkaloid verdanken wir der Güte des Herrn Prof. E. Schmidt. Von diesem Körper war es wahrscheinlich, dass er Methyl am Stickstoff enthält, weil er bei der Zersetzung Oscin liefert und dieses weiterhin sich in Tropinsäure oder Tropidin umwandeln lässt. In der That zeigt unsere Bestimmung unzweideutig die Anwesenheit einer Methylgruppe an.

0·3700 g lufttrockener Substanz gaben 0·2771 g Ag J.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für
		C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O
CH <sub>3</sub> . . . . .	4·77	4·67

Methoxyl war nicht vorhanden.

### Chelidonin.

Auch dieses Alkaloid erwies sich als methylhaltig, wie folgende Bestimmung zeigt.

<sup>1</sup> Arch. der Pharm. 234, 489—91.

0·5854 g lufttrockener Substanz gaben 0·3147 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{19}NO_5 + H_2O$
CH <sub>3</sub> . . . . .	3·43	4·04

Methoxylgruppen konnten nicht nachgewiesen werden. Die Abspaltung von Methylamin beim Chelidonin ist bereits beobachtet worden. Für die Überlassung dieses, sowie der bereits erwähnten Präparate sagen wir Herrn Prof. E. Schmidt unseren verbindlichsten Dank.

### Morphothebainjodmethylat.

Dieser Fall war für uns insofern interessant, als uns Herr Prof. M. Freund selbst geschrieben hat, dass er nicht in der Lage sei, mit den gewöhnlichen Mitteln zu constatiren, ob zwei oder drei Methylgruppen am Stickstoff vorhanden sind. Wir haben die Bestimmung gemacht, und das Resultat derselben ist trotz der hohen Zersetzungstemperatur (280—320°) ein ziemlich eindeutiges, und zwar ganz unabhängig von der Formel des Körpers.

0·3985 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·2352 g O—AgJ und 0·3889 g N—AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden
O—CH <sub>3</sub> . . . . .	3·76
N—CH <sub>3</sub> . . . . .	6·22

Also eine Methoxyl- und zwei Methylgruppen.

Einen zweiten, für die Anwendbarkeit und den Nutzen der Methode klar sprechenden, Fall verdanken wir ebenfalls Herrn Prof. Freund. Es betrifft dies einen Körper von der Zusammensetzung C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>BrNO<sub>3</sub>, der von Freund durch Einwirkung von Brom auf Thebain erhalten wurde und von dem er vermuthet hat, dass die Alkylgruppe am Stickstoff wegoxydirt wurde. Unsere Untersuchung zeigte, dass dies nicht der Fall ist und dass der Körper noch immer eine Methylgruppe am Stickstoff enthält.

0·4375 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·2240 g O—AgJ und 0·2067 g N—AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
O—CH <sub>3</sub> . . . . .	3·26	3·29
N—CH <sub>3</sub> . . . . .	3·01	

Wie uns Prof. Freund mittheilt, hat er unsere Bestimmungen im weiteren Verlauf seiner Studien bestätigt gefunden und haben ihm dieselben sehr werthvolle Anhaltspunkte geliefert.

### Stachhydrin.

Von diesem Körper hat Jahns<sup>1</sup> nachgewiesen, dass er mit Alkali Dimethylamin abspaltet. Unsere Bestimmung stimmt damit, wie man sieht, vollkommen überein.

0·2092 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·6390 g AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für 2 CH <sub>3</sub>
CH <sub>2</sub> . . . . .	19·49	20·98

### Eserin.

Ehrenberg<sup>2</sup> hat gezeigt, dass Eserin mit verdünnter Kalilauge quantitativ ein Molekül Methylamin abspaltet. Lässt man die Lauge concentrirter werden, so erhält man weitere Mengen Methylamin. Dieser Versuch kann nach Ehrenberg zu einer vollkommen quantitativen Bestimmung nicht verwendet werden, weil sich zuletzt mit concentrirterem Kali neben Methylamin noch andere basische Zersetzungsproducte verflüchtigen.

Die Gegenwart zweier Alkylgruppen am Stickstoff lässt sich nach unserer Methode leicht und bestimmt nachweisen.

<sup>1</sup> Ber. 29, 2065.

<sup>2</sup> Verhandlungen der Gesellsch. Deutscher Naturf. und Ärzte. Nürnberg, 1893.

## Eserin.

0·3295 g vacuumtrocken gaben 0·4490 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
CH <sub>3</sub> .....	8·8	2CH <sub>3</sub> .....	10·9
		1CH <sub>3</sub> .....	5·4

## Salicylsaures Eserin.

I. 0·4105 g vacuumtrocken gaben 0·3992 g Jodsilber.

II. 0·6458 g vacuumtrocken gaben 0·6050 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet
	I	II		
CH <sub>3</sub> .....	6·25	6·0	2CH <sub>3</sub> .....	7·26
			1CH <sub>3</sub> .....	3·63

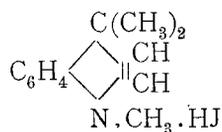
Bei diesem interessanten Alkaloid lassen sich aber noch eine ganze Reihe von Problemen mit Hilfe der Alkylbestimmung lösen.

Auch unabhängig von der Methode haben wir einige Beobachtungen gemacht, die wir weiter zu verfolgen gedenken. Wir behalten uns demgemäss vor, auf diesen Gegenstand noch einmal zurückzukommen.

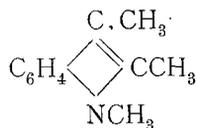
Zum Schlusse möchten wir einen Gegenstand berühren, der möglicherweise zu Widersprüchen oder besser gesagt zu Missverständnissen Veranlassung geben könnte. Schon in unserer ersten Arbeit über die Methode haben wir als Beleg das Methyl im Dihydrotrimethylchinolin bestimmt und dabei gefunden, dass man mit Jodammonium einen beträchtlichen, nicht ganz erklärlichen Mehrgehalt an Methyl nachweisen kann.

Wir haben daher hervorgehoben, dass die richtigen Zahlen ohne Zusatz von Jodammonium erhalten wurden.

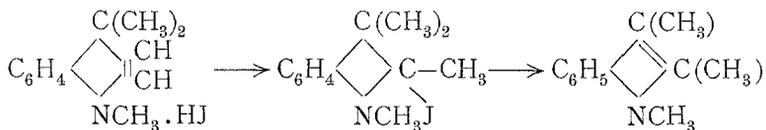
Die Erklärung für diese Erscheinung ist durch die Beobachtung von Ciamician gegeben, dass sich das Jodhydrat des Dihydrotrimethylchinolins



beim Erhitzen in Trimethylindol



umwandelt. In der That erreicht man nach unseren Erfahrungen bei richtigem Vorgehen bei der Bestimmung des Alkyls Werthe, welche mit dem theoretisch für zwei Gruppen berechneten nahezu übereinstimmen. Derartige Bestimmungen liegen übrigens auch von Ciamician und Boeris<sup>1</sup> vor. Wir sind nach dem vorliegenden Beweismaterial absolut berechtigt, anzunehmen, dass das erste im Dihydrotrimethylchinolin sich abspaltende Alkyl das am Stickstoff haftende ist. Durch eine moleculare Umlagerung entsteht dann das Trimethylindol, welches weiterhin sein am Stickstoff hängendes Alkyl abgibt. Ciamician und Boeris<sup>2</sup> geben eine andere Erklärung für diese Reaction, bemerken aber selbst, dass der Vorgang auch in anderer Weise erklärt werden könnte. Beweise für ihre Erklärungsweise sind nicht beigebracht worden. Ihre Deutung, welche sie folgendermassen formulirt haben:



ist für uns deshalb unannehmbar, weil nach dem bis jetzt von uns und anderen Autoren beigebrachten Beweismaterial eine am Stickstoff haftende, nicht abspaltbare Alkylgruppe in einem Jodhydrat ein Novum wäre, welches wir nur dann concediren könnten, wenn eine erdrückende Zahl exacter, einwurfsfreier

<sup>1</sup> Ber. 29, 2470.

<sup>2</sup> L. c.

Beweise dafür sprechen würde. Dies ist hier so wenig der Fall, dass sogar die Autoren selbst die Möglichkeit einer anderen Erklärungsweise zugeben.

Es liegt also hier nach unserer Ansicht nur insofern ein anormaler Fall vor, als während der Bestimmung durch moleculare Umlagerung eine neue am Stickstoff haftende Methylgruppe entsteht, die dann beim weiteren Verlaufe der Operation neuerdings als Jodmethyl abgespalten werden muss.

Wir sehen also, dass auch bei unserer Methode eine Möglichkeit denkbar ist, bei welcher die Bestimmung mehr Gruppen anzeigt, als im Körper präformirt waren. Zum Glück scheinen Fälle wie beim Dihydromethylchinolin sehr selten zu sein, und ausserdem bewegen sich alle Differenzen zwischen unseren Beobachtungen und denen anderer Autoren immer auf der Minusseite. Wir haben bisher immer nur weniger Gruppen gefunden, als durch die anderen Reactionen indicirt werden. Diese eine Anormalität tangirt also die Beweiskraft unserer Analysen beim Pilocarpin, Pilocarpidin, Cytisin u. s. w. nicht im geringsten.

Selbstverständlich wird aber bei Körpern, die eine ähnliche Umlagerung erleiden könnten, eine gewisse Vorsicht geboten sein, aber immer nur in dem Sinne, dass möglicherweise die Methode in einem solchen Falle mehr Methylgruppen anzeigen könnte, als präformirt waren.

---