

Über das Verhalten von Alkyl am Stickstoff gegen siedende Jodwasserstoffsäure

von

Guido Goldschmiedt,

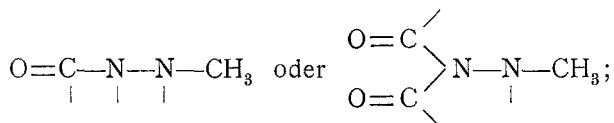
w. M. k. Akad.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juli 1906.)

Vor einigen Jahren hat Busch¹ darauf aufmerksam gemacht, daß die bis dahin ausnahmslos geltende Regel, Methyl werde nur dann durch siedende Jodwasserstoffsäure als Jodmethyl abgespalten, wenn es an Sauerstoff gebunden ist, während an Stickstoff gebundenes Methyl erst beim Erhitzen des trockenen Jodids auf 200 bis 300° Zersetzung erfahre, in einzelnen Fällen nicht zutreffend sei.

Die Substanzen, bei welchen Busch beim Kochen mit Jodwasserstoff im Zeisel'schen Apparate die Abscheidung von Jodsilber konstatieren konnte, hatten eine Struktureigentümlichkeit gemeinsam, das Methylimid ist an ein zweites Stickstoffatom gebunden, das selbst ein oder zwei Acyle bindet, entsprechend nachstehendem Schema:



dem »auflockernden« Einflusse dieser Acyle schreibt Busch die von ihm beobachtete Erscheinung zu.

¹ Berl. Ber., 35, 1565 (1902).

Busch hat mit Recht betont, daß dieser Tatsache bei Anwendung der trefflichen Methode von Zeisel gebührende Berücksichtigung geschenkt werden müsse, wenn man sich vor Irrtum bewahren wolle. Ich selbst war, lange vor der Publikation Busch's, in einer im Vereine mit Kirpal ausgeführten Arbeit¹ einem solchen Irrtume zum Opfer gefallen, als die Ergebnisse von Methoxyl- und Methylimidbestimmung eines ursprünglich richtig als Papaverinsäuremethylbetain aufgefaßten Körpers, uns genötigt hatten, denselben in anderer Weise zu interpretieren; die später mit Hönigschmid wieder aufgenommene Untersuchung² des Körpers führte zu dem Resultate, daß derselbe doch nichts anderes sein könne als Papaverinsäuremethylbetain und somit mußte das neuerdings bestätigte, mit dieser Auffassung nicht vereinbare Resultat der $-\text{OCH}_3$ und $=\text{NCH}_3$ -Bestimmung, auf ähnliche Verhältnisse zurückgeführt werden, wie sie in den von Busch untersuchten Substanzen vorgelegen hatten.

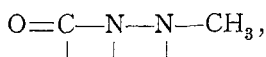
Gemeinschaftlich mit Hönigschmid³ habe ich deshalb eine größere Anzahl von Pyridincarbon säurebetainen untersucht und für diese Körpergruppe folgendes feststellen können:

1. Eine »Auflockerung«, im Sinne Busch's, findet immer statt, wenn eine $-\text{COOH}$ - oder eine $=\text{CO}$ -Gruppe in α -Stellung sich befindet.

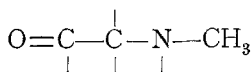
2. Dieselben Substituenden in β - oder γ -Stellung sind ohne jeden nachweisbaren Einfluß auf die Stabilität des Alkyls.

3. Sind außer der wirksamen Gruppe in α -Stellung auch solche in β - oder γ -Stellung vorhanden, so wirken dieselben beschleunigend auf die Abspaltung des Methyls.

Wie in den Busch'schen Substanzen die Gruppe



so ist in den von uns studierten Betainen die ihr ähnliche



vorhanden.

¹ Monatshefte für Chemie, 17, 491 (1896),

² Monatshefte für Chemie, 24, 681 (1903).

³ Berl. Ber., 36, 1850 (1890); — Monatshefte für Chemie, 24, 707 (1903).

Außerdem haben wir eine Reihe von Substanzen aus der Fettreihe, welche die kritische Atomgruppe enthalten, untersucht — ausnahmslos mit negativem Erfolge.

Von aromatischen Verbindungen war nur die Anthranilsäure in die Untersuchung einbezogen worden, bei welcher sich ein beträchtlicher Teil des Methyls als, wenn auch mit geringer Geschwindigkeit, abspaltbar erwies.

Einige Monate nach Veröffentlichung unserer Beobachtungen hat Decker,¹ der unsere Publikation übersehen zu haben scheint, noch einen Fall aufgefunden, welcher sich in Bezug auf die Leichtigkeit der Abspaltung des Methyls am Stickstoff durch siedende Jodwasserstoffsäure den von uns beschriebenen an die Seite stellen läßt, nämlich das von ihm entdeckte² 8-Nitrochinolinjodmethylat. Bei dieser Gelegenheit stellte er fest, daß mehrere Jodide $=NCH_3$ enthaltender Substanzen, welche in trockenem Zustande leicht Methyljodid abspalten, im Zeisel'schen Apparate keine Spur von Silberjodid liefern, hiedurch eine diesbezügliche, von mir ausgesprochene³ Vermutung, wenigstens in ihrer allgemeinen Geltung, widerlegend.

Vor kurzem habe ich diese Untersuchung wieder aufgenommen und zunächst, anknüpfend an die früher gemachte Beobachtung an der Anthranilsäure, eine größere Anzahl von aromatischen Substanzen bezüglich ihres Verhaltens gegen siedende Jodwasserstoffsäure geprüft, wobei Derivate des Benzols, des Naphthalins und des Anthracens einbezogen worden sind; dann wurden aber auch noch Verbindungen, welchen heterozyklische stickstoffhaltige Kerne zu Grunde lagen (Pyrazolin, Indolin, Indolinon, Carbazol), studiert. Es wurden ferner nicht nur $=NCH_3$, sondern auch $=NC_2H_5$ enthaltende Verbindungen geprüft.

Es hat sich hiebei ergeben, daß eine überraschend große Anzahl von Substanzen bei der Einwirkung siedender Jodwasserstoffsäure Jodalkyl abgibt, jedoch mit einer innerhalb

¹ Berl. Ber., 36, 2895 (1903).

² Berl. Ber., 36, 261 (1903).

³ Berl. Ber., 36, 1854 (1903).

weiter Grenzen schwankenden Geschwindigkeit, die sich als abhängig erwiesen hat von der Struktur des Kernes und von der Natur und Stellung der Substituenten. In zahlreichen Fällen ist die Geschwindigkeit der Abspaltung so klein, daß die Behandlung der betreffenden Verbindungen mit Jodwasserstoff durch eine viel längere Zeit erfolgen mußte, als zur Bestimmung von Methoxyl erforderlich ist, um eine ausreichende Quantität Jodsilber zur Wage bringen zu können. In solchen Fällen wird also die Brauchbarkeit der Zeisel'schen Methode, wenn die Substanzen gleichzeitig $-\text{OCH}_3$ und $=\text{NCH}_3$ enthalten, nicht tangiert; bei einzelnen der untersuchten Körper aber ist die Reaktionsgeschwindigkeit groß genug, um dieselbe in Frage zu stellen.

Ganz allgemein gilt, daß die Äthyl- stabiler sind als die Methyl-derivate derselben Verbindungen.

Die Versuchsergebnisse, die ich im nachstehenden mitzuteilen habe, erfüllen also nicht nur den Zweck, zu zeigen, welche Struktureigentümlichkeiten der so wertvollen Methode Zeisel's gefährlich werden können, sie geben auch, unabhängig hievon, einen ziemlich weitgehenden und annähernd quantitativen Ausdruck für die Stabilität des Alkyls am Stickstoff, in ihrer Abhängigkeit von der Struktur der Substanzen. Der Ausdruck dieser Beziehung liegt in der Geschwindigkeit der Abspaltung von Jodalkyl.

Die einzelnen Bestimmungen sind ursprünglich nicht in systematischer Reihenfolge ausgeführt worden; erst als ich die bestehenden Beziehungen einigermaßen erkennen konnte, habe ich mich bemüht, wenigstens bei sich strukturell nahestehenden Substanzen, die Dauer des Kochens mit Jodwasserstoff gleich lange währen zu lassen. Dadurch ist die Möglichkeit, das Maß der Zersetzung aller Substanzen auf die gleiche Reaktionsdauer zu beziehen, wenn ich nicht viele Bestimmungen zu diesem Zwecke wiederholen wollte, nicht mehr gegeben gewesen. Immerhin gestattet das experimentelle Material einen genügenden Einblick in die Verhältnisse.

Ich bemerke, daß ich mich neuerdings, wie schon bei früherer Gelegenheit, durch wiederholte Ausführung von Blindversuchen davon überzeugt habe, daß unter den eingehaltenen

Versuchsbedingungen selbst bei der längsten zur Anwendung gekommenen Kochdauer keine Spur Jod in die vorgelegte Silberlösung gelangt, auch dann nicht, wenn man rauchende Jodwasserstoffsäure benützt, daß daher die Versuchsanordnung einwandfrei und jede Täuschung ausgeschlossen ist.

Sämtliche Bestimmungen, bei welchen anderes nicht ausdrücklich bemerkt ist, sind mit Jodwasserstoffsäure von konstantem Siedepunkt ausgeführt worden. In den meisten Fällen wurde nach einer gewissen Dauer des Kochens die Silberlösung durch frische ersetzt und das in den einzelnen Zeitabschnitten abgeschiedene Jodsilber getrennt gewogen.

Mehrere Fachgenossen, deren Namen bei den betreffenden Substanzen genannt werden, haben mich durch Überlassung von Präparaten zu großem Danke verpflichtet.

I. Benzolderivate.

1. Methylacetanilid.

Dieses Präparat wurde an Stelle des Methylanilins benützt, nachdem ich mich durch einen besonderen Versuch¹ davon überzeugt hatte, daß die Gegenwart von Essigsäure die Geschwindigkeit der Abspaltung von Methyl nicht beeinflusst.

0·3850 g Substanz gaben in 16¹/₂ Stunden 0·0213 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₉ H ₁₁ NO
CH ₃	0·35	10·07

Für Methylanilin ergibt sich hieraus:

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₇ H ₉ N
CH ₃	0·49	14·02

¹ Siehe Versuch 2.

Busch sagt in seiner obzitierten Abhandlung (p. 1566), daß »weder Mono- noch Dimethylanilin, noch *as*-Methylphenylhydrazin in siedender Jodwasserstoffsäure ihr Methyl abgeben« und glaubt aus diesem Befund einen Einfluß des Benzolringes auf die losere Bindung des Methyls ausschließen zu dürfen. Daß ein solcher Einfluß aber wirklich bestehe, kann keinem Zweifel unterliegen, denn wie aus Versuch 24 ersichtlich wird, steigert ein zweites Phenyl im Methyl-diphenylamin die Geschwindigkeit der Reaktion, die bei Methylanilin noch sehr klein ist, in ganz kolossaler Weise.

Wenn Busch in den von ihm namhaft gemachten Fällen eine Einwirkung nicht beobachten konnte, so ist dies darauf zurückzuführen, daß er die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure, seiner Fragestellung entsprechend, nur die für eine normale Methoxybestimmung erforderliche Zeit währen ließ und daß die Menge Jodsilber, welche sich hiebei bildet, nicht ausreichend ist, um in dem angewendeten Volumen alkoholischer Silberlösung den Sättigungspunkt überschreiten zu lassen.

2. Dimethylanilin.

- I. 0·2020 g Substanz gaben nach $11\frac{1}{2}$ Stunden 0·0298 g Jodsilber, nach weiteren 11 Stunden 0·0184 g Jodsilber.
 II. 0·4314 g Substanz gaben nach $11\frac{1}{2}$ stündigem Kochen unter Zusatz von 2 *cm*³ Essigsäureanhydrid 0·0501 g Jodsilber, nach weiteren 11 Stunden 0·0303 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_{11}N$
	I	II	
$CH_3 \dots$	$\left. \begin{array}{l} 0\cdot94 \\ 0\cdot58 \end{array} \right\} 1\cdot52$	$\left. \begin{array}{l} 0\cdot96 \\ 0\cdot58 \end{array} \right\} 1\cdot54$	24·88

Diese Parallelversuche, die bei gleicher Reaktionsdauer eine so vorzügliche Übereinstimmung ergeben haben, beweisen auch, daß der Zusatz von Essigsäureanhydrid, wenigstens in jenen Fällen, in welchen dieses nicht als Lösungsmittel für eine in wässriger Jodwasserstoffsäure unlösliche Substanz wirkt, ohne Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist.

3. *p*-Bromdimethylanilin.

0·4613 g Substanz gaben in 6 Stunden 0·0267 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C_8H_7BrN
CH_3	0·37	15·00

4. Nitrosodimethylanilin.

I. 0·3154 g Substanz gaben in 5 Stunden 0·0741 g Jodsilber.

II. 0·2673 g Substanz gaben in 6 Stunden 0·0806 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_{10}N_2O$
	I	II	
CH_3	1·50	1·88	19·86

Bei diesen Bestimmungen zeigt sich durch beträchtliche Jodausscheidung, das in die kälteren Teile des Apparates sublimiert, die Reduktion der Nitrosogruppe an; es wurde deshalb der Versuch nicht ausgedehnt.

5. Äthylanilin,

6. Diäthylanilin,

7. Monoäthyl-*o*-Toluidin (Prof. v. Georgievics)

gaben bei sechsständigem Kochen keine Spur Niederschlag und selbst als, nach Zusatz von 2 cm^3 rauchender Jodwasserstoffsäure, noch weitere 4 Stunden gekocht wurde, war nicht die geringste Trübung der Silberlösung eingetreten; eine solche zeigte sich auch nicht nach Verdünnung derselben mit Wasser.

8. *o*-Dimethylaminobenzaldehyd (Dr. P. Cohn).

Von dieser Substanz war mir nur eine kleine Quantität (ein Tropfen) zur Verfügung; ich mußte mich begnügen, ihr Verhalten gegen Jodwasserstoff qualitativ zu prüfen; dabei stellte sich heraus, daß das Methyl ganz besonders leicht abgespalten wird, daran zu erkennen, daß die Silberlösung schon nach wenige Minuten langem Kochen einen Niederschlag

abschied, der sich rasch vermehrte, während bei den meisten der übrigen untersuchten Verbindungen erst nach längerer Zeit Jodsilber zur Ausscheidung kam. Man kann auch, ohne Analogien heranzuziehen, aus dieser Beobachtung schließen, daß die Geschwindigkeit der Methylabspaltung hier von derselben Größenordnung ist als bei den Isomeren:

9. *p*-Dimethylaminobenzaldehyd,

bei welchem die erste Trübung der Silberlösung nach 14 Minuten langem Kochen wahrgenommen werden konnte.

0·3763 g Substanz gaben nach 2 Stunden 0·1020 g Jodsilber, nach weiteren 4 Stunden 0·0824 g Jodsilber.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für C ₉ H ₁₁ NO
CH ₃	$\left. \begin{array}{l} 1\cdot73 \\ 1\cdot40 \end{array} \right\} 3\cdot13$	10·06

10. Methylantranilsäure.

Die Substanz ist bereits vor einigen Jahren untersucht worden;¹ sie ist die erste gewesen, die in vorliegender Versuchsreihe wieder geprüft wurde, und zwar in der Absicht, zu ermitteln, wie weit sich die Reaktion verfolgen läßt.

0·3271 g Substanz	gaben nach 2 Stunden	0·0455 g Jodsilber;			
	nach weiteren 2 Stunden.....	0·0481 g	»		
»	» 2 »	0·0487 g	»		
»	» 6 »	0·0745 g	»		
»	» 6 »	0·0692 g	»		
»	» 6 »	0·0148 g	»		
»	» 6 »	² 0·0287 g	»		
»	» 10 »	0·0242 g	»		
»	» 12 »	² 0·0133 g	»		
»	» 10 »	trat nur mehr eine geringe Trübung auf.			

¹ Goldschmiedt und Hönigschmid, Monatshefte für Chemie, 24, 718 (1903).

² Zusatz von 0·5 cm³ Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1·9).

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für $C_8H_9NO_2$
CH_3	$\left. \begin{array}{l} 0.89 \\ 0.94 \\ 0.96 \\ 1.45 \\ 1.35 \\ 0.29 \\ 0.56 \\ 0.47 \\ 0.26 \end{array} \right\} 7.16$	9.93

Es sind also in diesem Versuch in 52 Stunden nahezu drei Viertel des in der Substanz enthaltenen Methyls abgespalten worden. Wie im Versuch 2, zeigt sich auch hier bei verschiedenen Bestimmungen eine sehr genaue Übereinstimmung der beobachteten Geschwindigkeiten; die drei ersten Wägungen von Jodsilber, entsprechend einer sechsstündigen Reaktionsdauer, ergaben in Summa 2.79% Jodsilber, während ich früher mit Höhnigschmid für dieselbe Zeit 2.69% gefunden hatte.

11. Äthylanthranilsäure.

0.3308 g Substanz gaben in 5 Stunden 0.0259 g Jodsilber, in weiteren 12 Stunden 0.0964 g Jodsilber.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{11}NO_2$
C_2H_5	$\left. \begin{array}{l} 0.97 \\ 3.60 \end{array} \right\} 4.57$	17.57

12. *p*-Methylaminobenzoessäure.

0.3316 g Substanz gaben in 11 Stunden 0.0990 g Jodsilber.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für $C_8H_9NO_2$
CH_3	1.90	9.93

13. Dimethylantranilsäure.

0·2708 g Substanz gaben nach 7 Stunden	0·1358 g Jodsilber;	
nach weiteren 5 Stunden.....	0·1079 g	»
» » 12 »	0·1366 g	»
» » 12 »	0·1006 g	»
» » 12 »	0·0543 g	»

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{11}NO_2$
CH_3	$\left. \begin{array}{l} 3\cdot19 \\ 2\cdot54 \\ 3\cdot22 \\ 2\cdot37 \\ 1\cdot28 \end{array} \right\} 12\cdot15$	18·18

14. Diäthylantranilsäure.

Nach fünfstündigem Kochen mit konstant siedender Jodwasserstoffsäure war die vorgelegte Silberlösung ganz klar geblieben; nachdem 2 cm^3 Säure vom spez. Gew. 1·9 zugesetzt wurden, lieferten

0·1904 g Substanz in 6 Stunden 0·0842 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{15}NO_2$
C_2H_5	5·45	30·05

15. *m*-Dimethylaminobenzoessäure Jodhydrat.0·5131 g Substanz gaben in $3\frac{3}{4}$ Stunden 0·0310 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{11}NO_2, HJ$
CH_3	0·38	10·23

Für Dimethylaminobenzoessäure ergibt sich hieraus:

In 100 Teilen:

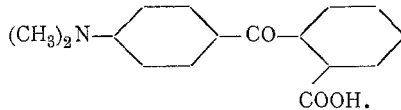
	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{11}NO_2$
CH_3	0·91	18·18

16. *p*-Dimethylaminobenzoesäure.

0·3212 g Substanz gaben in 3 ¹ / ₄ Stunden	0·0889 g Jodsilber;	
in weiteren 4 ¹ / ₄ Stunden.....	0·1058 g	»
» » 5 »	0·0782 g	»
« » 12 »	0·2063 g	»

In 100 Teilen:

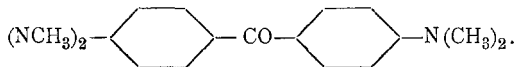
	Gefunden	Berechnet für C ₉ H ₁₁ NO ₂
CH ₃	$\left. \begin{array}{l} 1\cdot77 \\ 2\cdot10 \\ 1\cdot55 \\ 4\cdot09 \end{array} \right\} 9\cdot51$	18·18

17. *p*-Dimethylaminobenzoylbenzoesäure.

- I. 0·4299 g Substanz gaben in 11 Stunden 0·0359 g Jodsilber.
 II. 0·3429 g Substanz gaben in 8 Stunden 0·0173 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C ₁₆ H ₁₅ NO ₃
	I	II	
CH ₃	0·53	0·32	11·14

18. Tetramethyl-*p*₂-Diaminobenzophenon (Michler's Keton).

- 0·4111 g Substanz gaben in 7 Stunden 0·2150 g Jodsilber;
 in weiteren 13 Stunden 0·1480 g »

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₇ H ₂₀ N ₂ O
CH ₃	$\left. \begin{array}{l} 3\cdot34 \\ 2\cdot30 \end{array} \right\} 5\cdot64$	23·26

Die Reduktion des Ketons durch die siedende Jodwasserstoffsäure zeigt sich, nachdem einige Zeit gekocht worden ist, an der Ausscheidung beträchtlicher Mengen Jod, die in das Steigrohr des Apparates sublimieren; die auffallende Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit in der zweiten Periode dürfte aber nicht so sehr in der hiedurch bewirkten Konzentrationsverminderung der Säure ihre Ursache haben, als in dem Umstande, daß das Reduktionsprodukt des Ketons das Methyl langsamer abgibt als dieses selbst.

19. Tetramethyl-*p*₂-Diaminodiphenylmethan.

0·3953 g Substanz gaben in 7 Stunden 0·0214 g Jodsilber;
in weiteren 6 Stunden 0·0199 g »

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{22}N_{10}$
CH_3	$\left. \begin{matrix} 0\cdot34 \\ 0\cdot32 \end{matrix} \right\} 0\cdot66$	23·61

20. Tetramethyl-*p*₂-Diaminotriphenylmethan.

0·5238 g Substanz gaben in 7 Stunden 0·0318 g Jodsilber;
in weiteren 6 Stunden 0·0441 g »

In 100 Teilen:

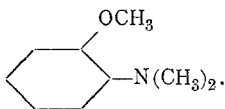
	Gefunden	Berechnet für $C_{23}H_{28}N_2$
CH_3	$\left. \begin{matrix} 0\cdot39 \\ 0\cdot54 \end{matrix} \right\} 0\cdot93$	18·18

21. *p*-Dimethylaminoazobenzol.

0·4182 g Substanz gaben nach 6 Stunden 0·1171 g Jodsilber;
nach weiteren 6 Stunden 0·1140 g »

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{15}N_3$
CH_3	$\left. \begin{matrix} 1\cdot78 \\ 1\cdot74 \end{matrix} \right\} 3\cdot52$	13·33

22. *o*-Dimethylaminoanisidin.

0·3811 g Substanz gaben in 2 Stunden 0·6013 g Jodsilber;
nach weiteren 10 Stunden 0·0333 g »

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{13}NO$	
		(O) CH_3	(O) $CH_3 + (N)CH_3$
CH_3	$\left. \begin{matrix} 10\cdot06 \\ 0\cdot56 \end{matrix} \right\} 10\cdot62$	9·93	29·86

Bei dieser Substanz zeigt es sich deutlich, daß die Anwesenheit von Methyl am Stickstoff, auch wenn dieses Methyl abspaltet, die Bestimmung von gleichzeitig vorhandenem Methoxyl nach der Methode von Zeisel nicht hindert, sobald die Geschwindigkeit der Reaktion eine gewisse Grenze nicht überschreitet. In der ersten zweistündigen Kochperiode entspricht die gefundene Menge Methyl innerhalb der Fehlergrenze dem theoretischen Wert von an Sauerstoff gebundenem Methyl, in der folgenden, fünfmal so langen Periode wird wieder Jodsilber abgeschieden; daß Hydroxyl in *o*-Stellung einen beschleunigenden Einfluß ausübt auf die Abspaltung von Methyl am Stickstoff insofern, als diese hier schneller erfolgt als bei Dimethylanilin, ist sehr wahrscheinlich, läßt sich jedoch aus dem Versuche nicht nachweisen.

23. *m*-Dimethylaminophenol.

0·3863 g Substanz gaben in 15 Stunden 0·0585 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_8H_{11}NO$
CH_3	0·97	21·90

24. Methyldiphenylamin.

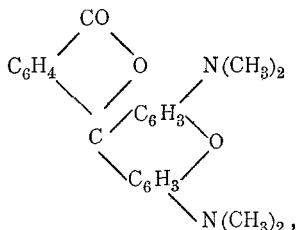
0·4419 g Substanz gaben in 2 Stunden 0·2587 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{13}N$
CH ₃	3·74	8·20

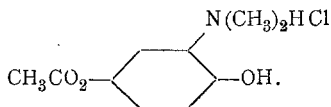
Bei dieser Verbindung wird also in der für eine normale Methoxylbestimmung durchschnittlich erforderlichen Zeit mehr als 45% des an Stickstoff gebundenen Methyls abgespalten; würde ein methoxylhaltiges Derivat des Methyldiphenylamins zur Untersuchung gelangen, so würden bei der Zeisel'schen Methode selbstverständlich ganz unbrauchbare und irreführende Resultate erhalten werden. Es sei noch bemerkt, daß die Silberjodidausscheidung schon nach 9 Minuten eintritt, also auch in ungefähr der gleichen Zeit, die bei Methoxyl erfahrungsgemäß das Kochen dauern muß, ehe sich die Silberlösung trübt. Der »auflockernde« Einfluß des Phenyls, der sich bei Methylanilin und Dimethylanilin in geringem Maße geltend macht, ist hier außerordentlich stark.

25. Rhodamin,



gibt bei siebenstündigem Kochen keine Spur Jodsilber.

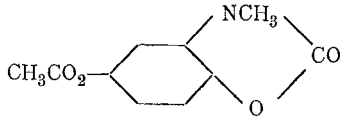
26. *m*-Dimethylamino-*p*-Oxybenzoesäuremethylester Chlorhydrat [Dimethylorthoform neu] (Prof. Einhorn).



0·3041 g Substanz gaben in 2 Stunden 0·2990 g Jodsilber;
in weiteren 10 Stunden 0·0542 g »

In 100 Teilen:

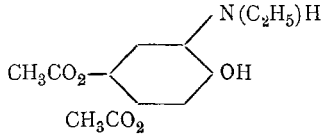
	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{14}NO_3Cl$	
		(O) CH_3	(O) $CH_3 + (N) CH_3$
$CH_3 \dots \dots$	$\left. \begin{matrix} 6 \cdot 27 \\ 1 \cdot 14 \end{matrix} \right\} 7 \cdot 41$	6 \cdot 48	19 \cdot 43

27. Carbonyl-*n*-Monomethylorthoform neu (Prof. Einhorn).

0·2528 g Substanz gaben in 2 Stunden 0·2929 g Jodsilber;
in weiteren 12 Stunden 0·0343 g »

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_9NO_4$	
		(O) CH_3	(O) $CH + (N) CH_3$
$CH_3 \dots \dots$	$\left. \begin{matrix} 7 \cdot 39 \\ 0 \cdot 86 \end{matrix} \right\} 8 \cdot 25$	7 \cdot 25	14 \cdot 50

28. *m*-Äthylamino-*p*-Oxybenzoesäuremethylester [Monoäthylorthoform neu] (Prof. Einhorn).

0·2052 g Substanz gaben nach 2 Stunden 0·2493 g Jodsilber;
nach weiteren 9 Stunden nur mehr minimale Spuren.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{13}NO_3$
		(O) CH_3
$CH_3 \dots \dots$	7 \cdot 75	7 \cdot 69

II. Naphtalinderivate.

29. α -Methylacetnaphtalid.

0·3403 g Substanz hatten nach sechsstündigem Kochen nur eine sehr geringe Menge Niederschlag gegeben; es wurden hierauf 2 cm^3 Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1·9 zugesetzt; nach 12 Stunden hatten sich 0·0537 g Jodsilber ausgeschieden.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{13}NO$
CH_3	1·01	7·45

Hieraus ergibt sich für α -Methylnaphtylamin·

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{11}N$
CH_3	1·28	9·55

30. α -Dimethylaminonaphtalin.

0·3989 g Substanz gaben nach 2 Stunden 0·0380 g Jodsilber;
nach weiteren 12 Stunden..... 0·2360 g »

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{13}N$
CH_3	$\left. \begin{matrix} 0\cdot61 \\ 3\cdot77 \end{matrix} \right\} 4\cdot38$	17·55

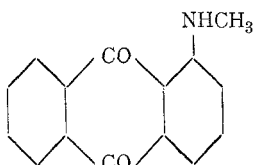
31. β -Dimethylaminonaphtalin.

0·3870 g Substanz gaben nach 14 Stunden 0·0499 g Jodsilber.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{13}N$
CH_3	0·82	17·55

III. Anthracenderivate.

Die in die Untersuchung einbezogenen Anthrachinon-abkömmlinge verdanke ich der Liebenswürdigkeit des Herrn Prof. Duisberg in Elberfeld. Da es sich zeigte, daß dieselben infolge der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure verharzen, wurden stets 2 cm^3 Essigsäureanhydrid zugesetzt, was aber die Harzbildung nicht vollkommen zu verhindern vermochte; es ist sehr wahrscheinlich, daß die Abspaltung von Methyl durch die Bildung von kompakten Harzklumpen, die sogar gelegentlich Anlaß zum Bruche der Kochkölbchen wurde, in einzelnen Fällen unter dem Betrage geblieben ist, der zur Beobachtung gelangt wäre, wenn dieser Übelstand sich nicht eingestellt hätte.

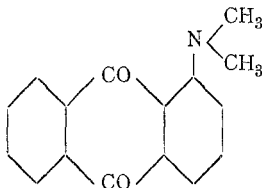
32. α -Methylaminoanthrachinon.

0·3501 g Substanz gaben in 5 Stunden 0·0786 g Jodsilber;

in weiteren 5 Stunden 0·0795 g >

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{NO}_2$
CH_3	$\left. \begin{array}{l} 1\cdot43 \\ 1\cdot45 \end{array} \right\} 2\cdot88$	6·33

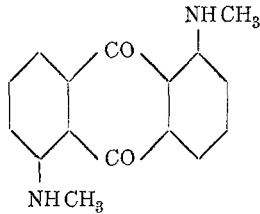
33. α -Dimethylaminoanthrachinon.

0·1987 g Substanz gaben in 8 Stunden 0·0618 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{NO}_2$
CH_3	1·80	11·95

34. Sym. 1-5-Dimethyldiaminoanthrachinon.

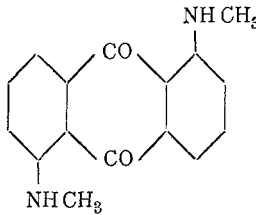


0·1335 g Substanz gaben in 5 Stunden 0·0508 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2O_2$
CH ₃	2·43	11·28

35. Sym. 1-8-Dimethyldiaminoanthrachinon.



0·1571 g Substanz gaben in 6 Stunden 0·0823 g Jodsilber;

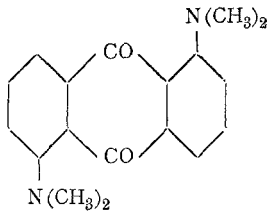
in weiteren 12 Stunden 0·0814 g »

» » 7 » 0·0192 g »

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2O_2$
CH ₃	$\left\{ \begin{array}{l} 3·34 \\ 3·30 \\ 0·78 \end{array} \right\}$	7·42
		11·28

36. 1-5-Tetramethyldiaminoanthrachinon.



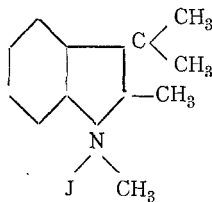
0·1710 g Substanz gaben in 8 Stunden 0·1114 g Jodsilber;
 in weiteren 4 Stunden 0·0156 g »

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{18}N_2O_2$
CH_3	$\left. \begin{array}{l} 4 \cdot 16 \\ 0 \cdot 58 \end{array} \right\} 4 \cdot 74$	20·41

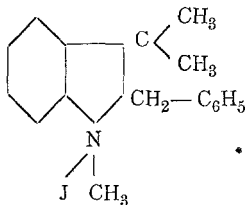
IV. Benzopyrrolderivate.

37. Pr-1ⁿ-Methyl-3, 3-Dimethyl, 2-Methylen-Indolin Jodhydrat (Prof. K. Brunner),



gibt bei siebenstündigem Kochen keine Spur eines Niederschlages.

38. Pr-1ⁿ-Methyl-3, 3-Dimethyl-2-Benzyliden-Indolin Jodhydrat (Prof. K. Brunner).



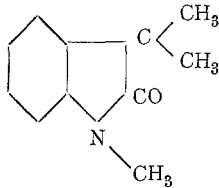
0·6640 g Substanz gaben in 7 Stunden 0·0226 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

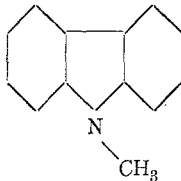
	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{20}NJ$
CH_3	0·22	2·99

39. Pr-1ⁿ-Methyl-3, 3-Dimethyl-2-Indolinon

(Prof. K. Brunner).



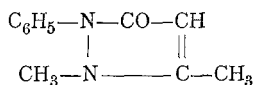
Die Substanz gibt nach längerem Kochen eine Abscheidung von Jodsilber, doch konnte die Bestimmung infolge eines Unfalles nicht zu Ende geführt und wegen Mangels an Substanz leider auch nicht wiederholt werden.

40. Methylcarbazol.

0·4008 g Substanz gaben in 2 Stunden 0·0589 g Jodsilber;
in weiteren 6 Stunden..... 0·1904 g »

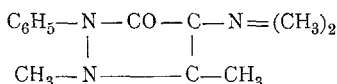
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{11}N$
CH ₃	$\left. \begin{array}{l} 0\cdot94 \\ 3\cdot09 \end{array} \right\} 4\cdot03$	8·29

V. Pyrazolderivate.**41. 1-Phenyl-2, 3-Dimethylpyrazolon (Antipyrin).**

Nach siebenstündigem Kochen war nicht die geringste Trübung der Silberlösung zu bemerken.

42. 1-Phenyl-2, 3-Dimethyl-4-Dimethylaminopyrazolon (Pyramidon).



0·3250 g Substanz gaben in 2 Stunden 0·1362 g Jodsilber;
 in weiteren 6 Stunden 0·3277 g »
 » » 9 » 0·1828 g »

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$ 2 CH_3
CH ₃	$\left. \begin{array}{l} 2\cdot67 \\ 6\cdot43 \\ 3\cdot59 \end{array} \right\} 12\cdot69$	11·27

43. Tetramethylammoniumjodid

gibt nach zwölfstündigem Kochen keine Spur eines Niederschlages.

44. Dimethylbenzylamin

gab in 6 Stunden keine Trübung der Silberlösung. Als nach Zusatz von 2 *cm*³ Jodwasserstoff vom spez. Gew. 1·9 noch weitere 4 Stunden gekocht wurde, blieb diese auch vollkommen klar.

Die vorstehend mitgeteilten Ergebnisse gestatten bereits, ein beiläufiges Urteil darüber zu gewinnen, welche der untersuchten Substanzen ihr an Stickstoff gebundenes Alkyl leicht, welche schwerer und welche gar nicht durch konstant siedende Jodwasserstoffsäure abspalten lassen; wenn jedoch die Haftfestigkeit des Alkyls in ihrer Abhängigkeit von der Struktur der Substanzen einem genaueren Vergleich unterzogen werden soll, so ist es notwendig, die in jedem einzelnen Falle in einer bestimmten Zeit ($t =$ Stunden) durch Jodwasserstoff abgespaltene Menge des Alkyls in Prozenten des überhaupt vorhandenen auszudrücken. Dies ist in folgender Tabelle geschehen.

	<i>t</i>	%	<i>t</i>	%	<i>t</i>	%
I. Benzolderivate						
1. Methylanilin	16 $\frac{1}{2}$	3·4	—	—	—	—
2. Dimethylanilin	11 $\frac{1}{2}$	3·9	22 $\frac{1}{2}$	6·2	—	—
3. <i>p</i> -Bromdimethylanilin...	6	2·5	—	—	—	—
4. Nitrosodimethylanilin...	5	7·5	6	9·5	—	—
5. Äthylanilin	5	0·0	—	—	—	—
6. Diäthylanilin	6	0·0	—	—	—	—
7. Monoäthyl- <i>o</i> -Toluidin...	10	0·0	—	—	—	—
8. <i>o</i> -Dimethylaminobenzaldehyd	—	?	—	—	—	—
9. <i>p</i> -Dimethylaminobenzaldehyd	6	31·1	—	—	—	—
10. Methylanthranilsäure ...	6	28·1	12	42·7	52*	72·1
11. Äthylanthranilsäure	5	5·5	17	21·0	—	—
12. <i>m</i> -Methylaminobenzoesäure	11	19·1	—	—	—	—
13. Dimethylanthranilsäure..	7	17·5	24	49·2	48	68·7
14. Diäthylanthranilsäure ...	6	0·0	—	—	—	—
15. <i>m</i> -Dimethylaminobenzoesäure	3 $\frac{3}{4}$	5·0	—	—	—	—
16. <i>p</i> -Dimethylaminobenzoesäure	3 $\frac{1}{4}$	9·7	7 $\frac{1}{2}$	21·3	24	52·3
17. <i>p</i> -Dimethylaminobenzoylbenzoesäure....	8	2·9	11	4·7	—	—
18. Tetramethyl- <i>p</i> -Diaminobenzophenon.....	7	14·4	20	24·2	—	—
19. Tetramethyl- <i>p</i> -Diaminodiphenylmethan.....	7	1·4	13	2·7	—	—
20. Tetramethyl- <i>p</i> -Diaminotriphenylmethan	7	2·1	13	5·1	—	—
21. Dimethylaminoazobenzol	6	13·5	12	26·8	—	—
22. <i>o</i> -Dimethylaminoanisidin	—	?	—	—	—	—
23. <i>m</i> -Dimethylaminophenol.	15	4·4	—	—	—	—
24. Methyl-diphenylamin....	2	45·7	—	—	—	—

* Zusatz von Jodwasserstoff, spez. Gew. 1·9.

	<i>t</i>	0/0	<i>t</i>	0/0	<i>t</i>	0/0
25. Rhodamin	7	0·0	—	—	—	—
26. <i>m</i> -Dimethylamino- <i>p</i> -Oxybenzoesäuremethylester .	—	?	—	—	—	—
27. Carbonyl- <i>n</i> -Methylorthoform.....	—	?	—	—	—	—
28. Monoäthylorthoform....	11	Spur	—	—	—	—
II. Naphtalinderivate						
29. α -Methylaminonaphtalin.	—	—	12*	13·4	—	—
30. α -Dimethylaminonaphtalin	2	3·5	14	25·0	—	—
31. β -Dimethylaminonaphtalin	—	—	14	4·5	—	—
III. Anthracenderivate						
32. α -Methylaminoanthrachinon	5	22·6	10	45·5	—	—
33. α -Dimethylaminoanthrachinon	8	15·0	—	—	—	—
34. Sym. 1, 5-Dimethyldiaminoanthrachinon	5	21·5	—	—	—	—
35. Sym. 1, 8-Dimethyldiaminoanthrachinon	6	29·6	18	58·8	25	65·8
36. 1, 5-Tetramethyldiaminoanthrachinon.....	8	20·4	12	23·2	—	—
IV. Benzopyrrolderivate						
37. <i>Pr</i> -1 ⁿ -Methyl-3, 3-Dimethyl-2-Methylenindolin..	7	0·0	—	—	—	—
38. <i>Pr</i> -1 ⁿ -Methyl-3, 3-Dimethyl-2-Benzilidenindolin	7	7·3	—	—	—	—
39. <i>Pr</i> -1 ⁿ -Methyl-3, 3-Dimethyl-2-Indolinon	—	?	—	—	—	—
40. Methylcarbazol.....	2	11·3	8	48·6	—	—

* Zusatz von rauchender Jodwasserstoffsäure.

	<i>t</i>	o/o	<i>t</i>	o/o	<i>t</i>	o/o
V. Pyrazolderivate						
41. 1-Phenyl-2, 3-Dimethylpyrazolon	6 $\frac{1}{2}$	0·0	—	—	—	—
42. 1-Phenyl-2,3-Dimethyl-4-Dimethylaminopyrazolon	2	23·6	8	80·7	17	112·6
43. Tetramethylammoniumjodid	12	0·0	—	—	—	—
44. Dimethylbenzylamin ...	10	0·0	—	—	—	—

Die Fragezeichen in den Tabellen mußten statt der Prozente eingesetzt werden bei 8., weil in diesem Falle das gebildete Jodmethyl nur qualitativ nachgewiesen worden ist, bei 22., 26. und 27., weil dessen Menge summarisch mit dem in diesen Substanzen enthaltenen (OCH₃) bestimmt, daher der auf (N)CH₃ entfallende Anteil nicht genau ermittelt werden konnte. Diese Substanzen können aus diesem Grunde auch nicht bei der Diskussion der Resultate verwertet werden; dasselbe gilt auch von jenen Körpern, die von der Jodwasserstoffsäure noch in anderer Weise verändert werden, als durch Jodalkylabspaltung, wie z. B. Ketone, Ketonsäuren etc.

Diskussion der Versuche.

1. Bedeutung der Ergebnisse für die Zeisel'sche Methoxybestimmungsmethode.

Unter den 44 untersuchten Substanzen sind nur drei, welche durch die Art des Entstehens des Silberniederschlages nicht vorhandenes Methoxyl vortäuschen könnten: Methyl-diphenylamin (24), *o*- und *p*-Dimethylaminobenzaldehyd (8, 9). Bei diesen erscheint die erste Trübung der Silberlösung in wenigen Minuten nach Beginn des Siedens und mit den

bekannten charakteristischen Erscheinungen, die bei Methoxylbestimmungen beobachtet werden; auch die Geschwindigkeit der Abspaltung ist groß. Bei der erstgenannten Substanz beträgt die in der normalen, zur Methoxylbestimmung erforderlichen Zeit abgespaltene Menge 45% des Gesamtgehaltes an $(N)CH_3$. Alle anderen Substanzen hingegen zeigen bei der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure das bereits von Goldschmiedt und Hönigschmid¹ geschilderte Verhalten: Die Silberlösung bleibt zunächst mindestens eine Stunde lang klar, um dann plötzlich die Doppelverbindung von Silberjodid und Silbernitrat in besonders schönen, langen Nadeln zur Ausscheidung zu bringen. Es ist dieses seinerzeit schon als Übersättigungserscheinung gedeutet worden.

Hans Meyer² hat vor kurzem im hiesigen Laboratorium dieselbe Erscheinung auch bei Äthoxylbestimmungen von Substanzen beobachtet, die merkwürdigerweise ihr Äthyl sehr schwer abgeben, so daß dieselbe nicht ausschließlich den Verbindungen mit »aufgelockertem« Methyl am Stickstoff, sondern auch jenen mit schwer abspaltbarem Äthyl am Sauerstoff eigentümlich ist.

Aber auch unter den übrigen untersuchten Verbindungen sind einige, welche zu Irrtümern Veranlassung geben können, wenn etwa ein Methoxyderivat derselben zur Analyse käme. In einem solchen Falle würde selbstverständlich der bis zur Klärung der Silberlösung abgespaltene Anteil ihres $(N)CH_3$ -Gehaltes auch als $(O)CH_3$ berechnet werden und der dadurch entstehende Fehler wäre groß genug, um die Ermittlung der richtigen Formel unmöglich oder zumindestens unsicher zu machen; dieser Fall würde sich ergeben außer bei den schon genannten Substanzen, bei Methylantranilsäure, Dimethylantranilsäure, bei den untersuchten Anthrachinonderivaten, bei Methylcarbazol und Pyrimidon, während die übrigen, unter der gleichen Voraussetzung, bei der Methoxylbestimmung Ergebnisse liefern würden, die die gewöhnlichen Fehlergrenzen kaum überschreiten dürften.

¹ Monatshefte für Chemie, 24, 718 (1903).

² Monatshefte für Chemie, 27, 262 (1906), und nachstehende Abhandlung.

2. Einfluß der Struktur auf die Haftfestigkeit des Alkyls.

Busch, Goldschmiedt und Hönigschmid, dann Decker haben gezeigt, daß gewisse Atomgruppierungen im Zusammenhange mit alkyltragendem Stickstoff eine »auflockernde« Wirkung auf die Stabilität des Alkyls ausüben. Es kann nun keinem Zweifel unterliegen, daß auch noch andere Struktureigentümlichkeiten denselben Effekt herbeiführen können. So vermag der Benzolkern schon vermöge seiner negativen Natur die Haftfestigkeit eines oder zweier, an dasselbe Stickstoffatom gebundener Methylene, wenn auch nur in geringem Maße, zu vermindern [Methylanilin (1) und Dimethylanilin (2)]; der Zutritt eines zweiten Benzolrestes in das Ammoniakmolekül steigert die Wirkung um ein Vielfaches, denn, wie aus der Tabelle zu ersehen, verliert Methylanilin in 16 Stunden nur 3·4%, Methyl-diphenylamin aber schon in 2 Stunden 45·7% seines Gehaltes an Methyl.

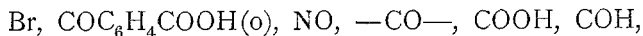
Bei den analogen Äthyl-derivaten des Anilins vermag Jodwasserstoff vom Siedepunkt 127° kein Äthyl abzuspalten.

Der Einfluß des Benzolkernes zeigt sich auch bei dem Tetramethyldiaminodiphenylmethan und noch mehr bei dem Tetramethyldiaminotriphenylmethan (19, 20).

Der Naphtalinkern ist auch von Einfluß, doch in sehr verschiedenem Grade, je nachdem der Methylaminorest, beziehungsweise Dimethylaminorest in α - oder in β -Stellung sich befindet (29, 30, 31).

3. Einfluß der Substituenten.

Tritt in ein Alkylaminoderivat des Benzols ein negativer Substituent ein, so wird die Abspaltung des Alkyls mehr oder weniger beschleunigt, bei gleicher relativer Stellung wurde in der Parareihe ein wachsender Einfluß in nachstehender Reihenfolge der Substituenten konstatiert:



wobei allerdings zu berücksichtigen wäre, daß mehrere der in Betracht kommenden Verbindungen im Verlaufe des Versuches durch die Jodwasserstoffsäure verändert werden (3, 17, 4, 18, 16, 9).

4. Einfluß der Anzahl der Alkyle am Stickstoff.

Methylanilin (1) spaltet mit geringerer Geschwindigkeit ab als Dimethylanilin (2).

α -Methylaminonaphtalin (29) spaltet mit geringerer Geschwindigkeit ab als α -Dimethylaminonaphtalin (30).

Methylanthranilsäure (10) spaltet mit größerer Geschwindigkeit ab als Dimethylanthranilsäure (13).

Äthylanthranilsäure (11) spaltet mit größerer Geschwindigkeit ab als Diäthylanthranilsäure (14).

α -Methylaminoanthrachinon (32) spaltet mit größerer Geschwindigkeit ab als α -Dimethylaminoanthrachinon (33).

Sym. 1, 5-Dimethyldiaminoanthrachinon spaltet mit größerer Geschwindigkeit ab als sym. 1, 5-Tetramethyldiaminoanthrachinon.

Es zeigt sich daher, daß der Eintritt eines zweiten Methyls in ein Arylamin bewirkt, daß die durchschnittliche Labilität der beiden Methyle kleiner wird, hingegen findet das Entgegengesetzte statt, wenn das Aryl negativ substituiert ist.

5. Einfluß der Größe des Alkyls.

In allen Fällen, wo analoge Methyl- und Äthylaminderivate zur Untersuchung gelangten, erwies sich Äthyl als viel fester am Stickstoff haftend wie Methyl; es ist auch schon darauf aufmerksam gemacht worden, daß Jodwasserstoff (Siedepunkt 127°) Äthyl- und Diäthylanilin nicht anzugreifen vermag; tritt aber in den Kern der genannten Basen ein negativer Substituend ein, so macht dieser seinen sub 3 erörterten beschleunigenden Einfluß geltend und die Bildung von Jodmethyl gelangt zur Beobachtung — immer aber bleibt die Geschwindigkeit der Reaktion hinter jener der analogen Methylverbindung zurück. Siehe die Versuche 1 und 5, 2 und 6, 10 und 11, 13 und 14, in welchen letzteren ein kombinierter Einfluß sich verfolgen läßt: Äthylanilin gibt bei der üblichen Behandlung kein Jodäthyl, in der Äthylanthranilsäure zeigt sich die sub 3 konstatierte Beschleunigung durch die Carboxylgruppe, denn diese Säure spaltet Alkyl ab; Diäthylanthranilsäure hingegen gibt

erst auf Zusatz von rauchender Jodwasserstoffsäure eine Reaktion, weil die durch die Carboxylgruppe bewirkte »Auflockerung« durch das an den Stickstoff getretene zweite Äthyl zurückgedrängt wird im Sinne der Darlegungen sub 4.

6. Einfluß der relativen Stellung der Substituenten.

Methylantranilsäure (10) gibt Jodmethyl schneller ab als *m*-Methylaminobenzoessäure (12).

Dimethylantranilsäure (13) gibt Jodmethyl schneller ab als *m*-Dimethylaminobenzoessäure (15).

p-Dimethylaminobenzoessäure (16) gibt Jodmethyl schneller ab als *o*- und *m*-Dimethylaminobenzoessäure.

Wenn es gestattet ist, aus diesen vereinzelt Beobachtungen einen verallgemeinernden Schluß zu ziehen, so könnte man die Meinung aussprechen, daß negative Substituenten in *p*-Stellung den größten, in *m*-Stellung den kleinsten Einfluß ausüben, doch scheint mir ersteres weiterer Bestätigung zu bedürfen.

Sehr bedeutend unterscheidet sich die Geschwindigkeit der Methylabgabe in α - und β -Dimethylaminonaphtalin (30, 3). Ersteres verliert in der gleichen Zeit mehr als viermal so viel seines Methyls wie das isomere β -Derivat.

7. Sonstige Einflüsse der Struktur.

Methyldiphenylamin (24) gibt in der gleichen Zeit viermal so viel Methyl ab, wie das ihm so nahestehende, sich nur durch die Diphenylbindung unterscheidende Methylcarbazol (40).

Bemerkenswert ist auch die Tatsache, daß, während Antipyrin (41), in üblicher Weise behandelt, in 6 Stunden keine Trübung der Silberlösung bewirkt, sein Dimethylaminoderivat [Pyramidon] (42) in 2 Stunden nahezu ein Viertel seines Methyls abgibt und daß man bei andauerndem Kochen schließlich nicht nur vollständige Entmethylierung der Seitenkette, sondern auch einen Teil des (N)CH₃ des Kernes zur Abspaltung bringen kann. Es scheint daraus hervorzugehen, daß die durch die Reaktion entstehende —NH₂-Gruppe in diesem Fall einen

»auflockernden« Einfluß ausübt.¹ Es sei darauf hingewiesen, daß im Antipyrin die $-\text{NCH}_3$ -Gruppe in einem jener Atomkomplexe sich befindet, wie sie in den Busch'schen Substanzen mit beweglichem Methyl vorliegen, während die $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe des Pyramidons die Struktureigentümlichkeit zeigt, welche auch den von Goldschmiedt und Hönigschmid untersuchten Substanzen zukommt.

¹ Für diese Auffassung spricht auch der Umstand, daß Nitrosodimethylanilin, welches durch Jodwasserstoff doch gewiß verhältnismäßig schnell zu Dimethyl-*p*-Phenylendiamin reduziert wird, eine im Vergleiche zu Dimethylanilin bedeutende Beschleunigung der Methylabspaltung erfährt.
