BEMERKUNG ZU DER ABHANDLUNG VON EDGAR WEDEKIND: DIE GESCHWINDIGKEIT DER AUTORACEMISIERUNG VON OPTISCH AKTIVEN AMMONIUMSALZEN.

Von *Hans von Halban.*

Im Verlaufe seiner interessanten Arbeiten über die Chemie der optisch aktiven Stickstoffverbindungen hat Wedekind auch die eigentümliche Erscheinung untersucht¹⁾, dass die in Chloroform gelösten Chloride, Bromide und Jodide der optisch aktiven Stickstoffbasen ihre Drehung mit der Zeit verhältnismässig schnell einbüßen und hat gezeigt, dass dieser Vorgang eine Reaktion erster Ordnung darstellt.

Wedekind hält es nun für wahrscheinlich, dass diese Erscheinung darauf beruht, dass die erwähnten Stoffe in ihren chloroformischen Lösungen zum Teil in tertiäres Amin und Halogenalkyl gespalten sind, welche Spaltungsprodukte sich dann mit gleicher Geschwindigkeit zu der *d*- und *l*-Verbindung wieder vereinigen, so dass auf diese Weise eine allmähliche Racemisation stattfindet. Dabei geht Wedekind von der Voraussetzung aus, dass bei 25° der Betrag dieser Spaltung unmessbar klein sein müsste, und zwar deshalb, weil Barger²⁾, welcher das Molekulargewicht des in Chloroform gelösten Benzylmethylallylphenylammoniumjodids nach seiner mikroskopischen Methode gemessen hatte, dabei ungefähr den normalen Wert erhielt. Zwar findet Barger, dass das Molekulargewicht mit der Zeit abnimmt, doch scheint Wedekind dieser Tatsache kein Gewicht beizulegen.

Ich hatte nun bei der Untersuchung der Gleichgewichte zwischen Sulfonium-, bezw. Ammoniumverbindungen und ihren Spaltungsprodukten, mit welcher ich seit längerer Zeit beschäftigt bin, Erfahrungen gemacht, welche mich vermuten liessen, dass die von Wedekind der Drehungsabnahme gegebene Deutung nicht richtig sein dürfte.

Der von Wedekind angenommene Mechanismus setzt nämlich voraus, dass die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Bildung der Ammoniumverbindungen aus ihren Spaltungsprodukten in chloroformischer Lösung ganz ausserordentlich gross sein müsste, denn die Konzentration der Spaltungsprodukte soll ja unmessbar klein sein und trotzdem in wenigen Stunden die Drehung durch Racemisation bis

auf die Hälfte herabgehen. Eine so hohe Konstante ist aber nach den Versuchen von Menschutkin¹⁾ und Carrara²⁾ sowohl, wie nach meinen eigenen Erfahrungen für keine der drei möglichen³⁾ Bildungsreaktionen vorauszusehen. Ausserdem aber habe ich gefunden, dass derartige Salze um so weitergehend gespalten werden, je weniger das Lösungsmittel elektrolitisch dissociierend wirkt (nur Aceton bildet stets eine Ausnahme). Suspendiert man z. B. Triäthylsulfoniumjodid in Benzol, so lässt sich nach einigen Tagen durch Titrieren mit $AgNO_3$ keine Spur von Jodion mehr nachweisen⁴⁾, während bei derselben Temperatur eine alkoholische Lösung des Salzes nur ganz geringe Spaltung zeigt. In Uebereinstimmung damit hat Dimroth⁵⁾ gefunden, dass das Gleichgewicht zwischen den Enol- und Ketoformen der von ihm untersuchten Triazolderivate in Benzol, Chloroform und Aether vollständig zu Gunsten der Ketoform, also des Nichtelektrolyten, verschoben ist.

Ich vermutete deshalb, dass die in Chloroform gelösten Ammoniumverbindungen ebenfalls stark gespalten sein würden. Um dies zu prüfen, stellte ich mir chloroformische Lösungen des Benzylmethylallylphenylammoniumjodids und -bromids her und prüfte von Zeit zu Zeit den Gehalt an unzersetztem Salz durch Titrieren mit Silbernitrat. Hierbei wurden die untersuchten Lösungen vor Licht geschützt im Thermostaten bei 25° gehalten. Ein Versuch wurde unter Belichtung durch eine Bogenlampe ausgeführt, da die Drehungsabnahme der aktiven Salze durch Licht beschleunigt wird. Von Zeit zu Zeit wurden Proben von 5 ccm mit der Pipette entnommen, mit überschüssigem Silbernitrat in einem kleinen Erlenmeyer-Kölbchen gründlich geschüttelt und mit Rhodanammonium zurückeritriert. Es empfiehlt sich, etwas Alkohol zuzusetzen, um die Verteilung zu beschleunigen.

Die im Dunkeln gehaltenen Lösungen waren farblos geblieben, die belichtete Lösung etwas

1) Zeitschr. f. physik. Chemie 6, 41 und zahlreiche spätere Abhandlungen.

2) Gazz. Chim. Ital. 24, I (1894).

3) Wedekind, Ber. 32, 517 (1899).

4) Carrara, l. c. führte das Ausbleiben der Bildung des Salzes in Benzol auf geringe Reaktionsgeschwindigkeit zurück.

5) Lieb. Ann. 335. 7 (1904).

1) Z. f. Elektroch. 12, 330 u. 515 (1906).

2) Journ. Chem. Soc. 85, 286 (1904).

Vorversuche: Benzylmethylallylphenyl-
ammonjodid; 0,0398 n. $AgNO_3$.

In Chloroform im Dunkeln:	In Chloroform im Lichte einer Bogen- lampe:	In Alkohol im Dunkeln:
0,4990 g in 50 ccm - Lösung	0,5075 g in 50 ccm Lösung	0,4400 g in 50 ccm Lösung
Erste Titration: 3,2 (3,4)	Erste Titration: 3,4 (3,5)	Erste Titration: 2,9 (3,0) ¹⁾
Nach $4\frac{1}{4}$ Std.: 2,5	Nach $4\frac{1}{4}$ Std.: 1,8	Nach 46 Std.: 2,9
Nach 24 Std.: 0,3	—	Nach 6 Wochen: 2,8

Definitiver Versuch: Im Dunkeln in Chloroform.

Min.	Benzylmethylallylphenyl- ammoniumjodid 1,0702 g in 100 ccm - Lösung		Min.	Benzylmethylallylphenyl- ammoniumbromid 2,6236 g in 50 ccm - Lösung	
	0,02133 n. $AgNO_3$ ccm	K		0,02133 n. $AgNO_3$ ccm	K
	13,4 (13,8)			19,1 (19,3) ¹⁾	
255	10,3	0,00043	60	18,7	0,00015
1330	3,7	0,00041	450	16,5	0,00014
1485	1,9	0,00057	1440	12,5	0,00013
1710	1,9	0,00050	1815	11,3	0,00013
2820	1,6	0,00032	2925	6,6	0,00016
5645	1,1	0,00019	6050	5,5	0,00009

gelb gefärbt. Aus diesen Zahlen geht hervor, dass das in Chloroform gelöste Benzylmethylallylphenylammoniumjodid, bzw. -bromid bei den von Wedekind verwendeten Konzentrationen im Gleichgewicht weitgehend gespalten ist, und dass das Gleichgewicht beim Jodid bereits nach 48 Stunden praktisch erreicht wird, welcher Vorgang im Licht noch schneller erfolgt.

1) Die eingeklammerten Zahlen bedeuten die für die frischen Lösungen berechneten Werte, K die Konstante der Reaktion erster Ordnung.

Die Frage, ob derartige Gleichgewichte durch Licht verschoben werden, beabsichtige ich noch zu untersuchen¹⁾. Dass man beim Eindunsten einer chloroformischen Lösung das inaktive Salz unverändert zurück erhält²⁾, beruht augenscheinlich darauf, dass sich zunächst das verhältnismässig schwerer lösliche Salz in fester Form abscheidet, während die Konzentration der leichtlöslichen Spaltungsprodukte immer grösser wird, so dass die Rückbildung genügend rasch erfolgen kann.

Dagegen lässt sich aus einer zwei Tage alten Lösung des Jodids, durch Zusatz von Aether kein Salz mehr ausfällen und in einer vier Tage alten des Bromids entsteht nur eine geringe Trübung.

Da nun nicht anzunehmen ist, dass der Ersatz einer Alkylgruppe durch eine andere eine starke Verschiebung des Spaltungsgleichgewichts zur Folge hat, dürfte in allen untersuchten Fällen die Drehungsabnahme nicht auf Racemisierung, sondern auf Spaltung beruhen. (Nur der Ersatz aromatischer Reste durch aliphatische dürfte die Spaltung beträchtlich verringern.)

Eine Racemisierung auf Grund geringer Spaltung würde sich in entsprechend langen Zeiten in Lösungsmitteln vollziehen, in denen diese Salze „beständig“ sind, z. B. in Alkoholen.

Leipzig, Physikalisch-Chemisches Institut, Januar 1907.

(Eingegangen: 29. Januar.)

1) Ich habe die inaktiven Salze verwendet, eine einfache Ueberlegung zeigt aber, dass dieselben stets schwächer gespalten sein müssen als die aktiven Verbindungen. Falls keine racemische Verbindung gebildet wird, verhalten sich die Gleichgewichtskonstanten der Spaltung des aktiven und inaktiven Salzes wie 2:1.
2) Wedekind, Z. f. Elektroch. 12, 330 (1906).

ÜBER DIE AUTORACEMISIERUNG VON OPTISCH AKTIVEN AMMONIUMSALZEN.

(Anmerkung zu der vorstehenden Arbeit von Hans von Halban).

Von E. Wedekind.

Hans von Halban hat den exakten Nachweis erbracht, dass das inaktive Benzyl-allyl-methyl-phenylammoniumjodid und -bromid in Chloroformlösung bei 25° weitgehend gespalten ist, eine Tatsache, die für die Siedetemperatur des Lösungsmittels zwar schon bekannt war¹⁾, hinsichtlich des Verhaltens bei gewöhnlicher Temperatur aber in Widerspruch steht mit den Angaben von Barger²⁾, welcher in chloroformischen Lösungen des asymmetrischen

Jodids nach der mikroskopischen Molekelgewichtsbestimmungsmethode¹⁾ annähernd das normale Molgewicht gefunden haben will. Frisch bereitete Lösungen sollen sogar immer ein etwas zu hohes Molgewicht ergeben; dieses wird erst allmählich normal, um dann etwas zu klein zu werden: die Geschwindigkeit dieser Verminderung nimmt stark zu mit steigender Temperatur. Andererseits war aus den Angaben des englischen Forschers nicht zu entnehmen, dass die bei gewöhnlicher Temperatur beobachtete Verminderung des Molgewichtes schliesslich zu einer weitgehenden Spaltung führt; anscheinend handelte

1) E. Wedekind, Zeitschr. f. physik. Chemie 45, 242 (1903).

2) Journ. Chem. Soc. 85 230, 231 (1904).

1) Vergl. loc. cit. 286 ff.