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.

es sich um ein Gleichgewicht, das sehr zu Ungunsten der Spaltungsprodukte verschoben war, und deshalb hielt ich es für wahrscheinlich, dass der Mechanismus der Autoracemisation auf einer successiven Dissociation beruht. Molekulargewichtsbestimmungen in Bromoformlösung haben mich mittlerweile selbst darüber belehrt, dass die Spaltung der Ammoniumjodide eine viel weitergehende sein muss, als man auf Grund von Bangers Messungen vermuten sollte, und ich beabsichtigte für Chloroformlösungen die Ermittlung des Gleichgewichtszustandes in der Weise durchzuführen, dass die durch Spaltung entstandene Tertiärbasis durch Ausschütteln mit Normal-Salzsäure zu bestimmen war.

von Halban hat mit seiner Methode nur die Allyl-ammoniumsalze¹⁾ untersucht; in diesem Falle kann auch kein Zweifel sein, dass der beobachtete Drehungsrückgang des aktiven Jodids in Chloroformlösung auf einer Spaltung beruht, und dass die Inaktivierung mit letzterer Hand in Hand geht. Für die anderen asymmetrischen Ammoniumsalze, insbesondere für das Propylmethyl-benzyl-phenylammoniumjodid, dessen Racemisationsgeschwindigkeit in chloroformischer Lösung ich gemessen habe, muss erst noch bewiesen werden, dass die Geschwindigkeiten der Zersetzung und der Inaktivierung dieselben sind. Die Propylammoniumsalze sind nämlich, wie ich schon früher kurz erwähnt²⁾ habe, relativ sehr beständig; wenigstens färbt sich eine Bromoformlösung — Bromoform wirkt ebenfalls inaktivierend — selbst nach sieben Monaten nur schwach grünlich, und man kann aus derselben durch Verdunsten oder durch Fällen mit Aether ohne weiteres farblose Kristalle des Ammoniumsalzes zurückgewinnen. Eine Chloroformlösung des Propylammoniumjodides-, bzw. -bromides bleibt auch nach mehrtägigem Stehen im diffusen Tageslicht völlig farblos und lässt auf Zusatz von Aether das unveränderte Salz fallen. In einem Bruchteil dieser Zeit ist aber eine entsprechende Lösung der aktiven Modifikation völlig racemisiert. Es lässt sich also schon jetzt sagen, dass in diesem Falle die Inaktivierungsgeschwindigkeit grösser ist, als die Zersetzungsgeschwindigkeit. Unter denselben Bedingungen färbt sich eine Bromoformlösung³⁾ des Allyl-ammoniumjodids innerhalb zwei

Tagen dunkel und es gelingt nicht mehr, das Salz zurückzugewinnen. Ich schrieb deshalb schon in meiner letzten Veröffentlichung in der Z. f. Elektroch. (1906, 516): „immerhin ist eine Zersetzung in gelöstem Zustande und eine damit in Hand in Hand gehende Autoracemisation nachgewiesen, und es muss weiteren Versuchen vorbehalten bleiben, auch für Chloroformlösungen die Frage endgültig zu entscheiden, ob eine Spaltung, bzw. Dissociation bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet oder nicht.“

Wenn man somit bei den Propyl-ammoniumsalzen wenigstens teilweise mit einer echten Racemisation rechnen kann, so dürfte die Inaktivierung des kürzlich von uns isolierten *d*-Methyl-allyl-tetrahydrochinoliniumjodids¹⁾, welche schon in methylalkoholischer Lösung vor sich geht, und zwar mindestens hundertmal so schnell als bei dem Propyl-ammoniumjodid, überhaupt nicht auf eine Zersetzung zurückzuführen sein, denn nach von Halban sind Ammoniumjodide in elektrolytisch dissociierenden Solventien relativ beständig; eine Racemisierung auf Grund geringer Spaltung müsste ja in diesem Falle eine besonders lange Zeit in Anspruch nehmen.

Ein erneutes Interesse beansprucht jetzt die von mir festgestellte Tatsache²⁾, dass nur die Halogenide (ausgenommen die Fluoride) in chloroformischer Lösung inaktiviert werden; es müssen sich nämlich die inaktiven Nitrate, Campfersulfonate u. s. w. auch bei der von Halbanschen Untersuchungsmethode als relativ beständig erweisen. Es würden dann, wie ich schon früher angedeutet habe, nur diejenigen Ammoniumsalze gespalten und inaktiviert werden, welche durch direkte Synthese zugänglich sind; die anderen Salze zerfallen nicht in Spaltungsstücke, die als solche nicht existenzfähig sind, bzw. die Salze nicht wieder zurückbilden können.

Ich hoffe, demnächst über die noch unentschieden gebliebenen Fragen auf diesem Gebiete, das durch von Halbans Beobachtungen ein erneutes Interesse gewonnen hat, weitere Mitteilungen machen zu können.

Tübingen, Chemisches Institut der Universität, im Februar 1907.

(Eingegangen: 5. Februar.)

1) Mit der Bestimmung der Inaktivierungsgeschwindigkeit der aktiven Modifikationen sind wir zur Zeit beschäftigt.

2) Z. f. Elektroch. 1906, 515, Fussnote 3.

3) Chloroformlösungen verhalten sich ähnlich.

1) Vergl. die soeben erschienene zweite (fortgeführte) Auflage meiner „Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs“ (Leipzig, Veit & Co.), S. 82.

2) loc. cit. 332.