

sehr verdünnter Natronlauge, und diese Lösung giebt eine starke Biuret-färbung. Er löst sich viel leichter und vollkommener in kalter Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19, und auf Zusatz von Wasser entsteht ein starker Niederschlag. Wird die salzsaure Lösung aber 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt, so ist die Fällung durch Wasser sehr gering. Nach dem Resultat der Analyse (Gef. C 41.3; H 5.7; N 23.1) könnte der Körper der Methylester eines Dodecaglycins sein; da aber seine Einheitlichkeit zweifelhaft ist, so lege ich darauf keinen besonderen Werth und behalte mir nähere Angaben über seine Zusammensetzung vor.

Bei der Ausführung dieser Versuche habe ich mich der ebenso eifrigen, wie geschickten Hülfe der HHrn. Dr. Ferdinand Reuter und Dr. Walter Axhausen erfreut, wofür ich ihnen besten Dank sage.

71. E. Wedekind:

Zur Kenntniss optisch-activer Ammoniumsalze.

(XXII. Mittheilung¹⁾ über das asymmetrische Stickstoffatom.)

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingeg. am 24. Januar 1906; mitgeth. in d. Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Vor kurzem haben Wedekind und Fröhlich zwei neue optisch-active Ammoniumsalze beschrieben²⁾, die ihr Drehungsvermögen der Gegenwart eines asymmetrischen Stickstoffatoms verdanken, nämlich das *d*- und *l*-Propyl-benzyl-phenyl-methyl-ammoniumjodid, sowie das *l*-Isobutyl-benzyl-phenyl-methyl-ammoniumjodid. Zwei Aufgaben, die im Rahmen des bearbeiteten Gebietes liegen und deren Beantwortung schon damals in Angriff genommen wurde, sind mittlerweile ganz oder theilweise entschieden worden: es handelte sich einerseits um die krystallographische Untersuchung der activen Salze und andererseits um den Nachweis eines Einflusses der Anionen auf die Neigung zur Antoracemisation der optisch-activen Kationen.

¹⁾ Frühere Mittheilungen s. diese Berichte 32, 511 ff., 517 ff., 1408 ff., 3561 ff. [1899]; 34, 3898 ff. [1901]; 35, 178 ff., 766 ff., 1075 ff., 3580 ff., 3907 ff. [1902]; 36, 1158 ff., 1163 ff., 3791 ff., 3796 ff. [1903]; 37, 2712 ff., 3894 ff. [1904]; 38, 436 ff., 1838 ff., 3438 ff., 3933 ff. [1905]; vergl. auch E. Wedekind, Ann. d. Chem. 318, 90 ff. [1901] und Zeitschr. für physikal. Chem. 45, 235 ff. [1903].

²⁾ Diese Berichte 38, 3438 ff. und 3933 ff. [1905].

Was zunächst die krystallographische Untersuchung betrifft, so hatte dieselbe den Zweck, festzustellen, ob die Krystalle der activen Salze hemiëdrische Ausbildung zeigen oder nicht. Bekanntlich hat sich der Pasteur'sche Satz über das gelegentliche Zusammengehen von optischer und krystallographischer Enantiomorphie an dem ersten activen Ammoniumsalz aus der Reihe des asymmetrischen Stickstoffs bestätigt: *d*- und *l*-Allyl-benzyl-phenyl-methyl-ammoniumbromid gehören der sphenoïden-hemiëdrischen Klasse des orthorhombischen Systems an, und zwar wurden die beiden enantiomorphen Sphenoïde $0 + k \{121\}$ und $0 - k \{121\}$ beobachtet¹⁾. Hr. Dr. A. Fock hatte wiederum die Freundlichkeit, auf meine Bitte die krystallographische Untersuchung der neuen activen Salze vorzunehmen. Das Krystallisationsvermögen der Jodide ist nicht sehr ausgeprägt, jedoch gelang es durch langsames Verdunsten der alkoholischen oder acetonischen Lösungen, in kleinen Bechergläsern messbare Krystalle zu züchten. Die Resultate waren die folgenden:

l-Propyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniumjodid.

Krystallsystem: rhombisch.

$$a : b : c = 0.8915 : 1 : 0.6246.$$

Beobachtete Formen:

$$a = \{100\}, b = \{010\}, m = \{110\} \text{ und } r = \{101\}.$$

Die Krystalle sind meist kurz prismatisch nach der Verticalaxe und bis zu 1 mm lang und $\frac{1}{2}$ mm dick. Von den Formen der Prismenzone überwiegt in der Regel das Prisma $m \{110\}$, bei einzelnen Individuen auch wohl $b \{010\}$. Als Endflächen konnten nur diejenigen des Doma $r \{101\}$ aufgefunden werden, sodass also die in Hinsicht auf die Activität wahrscheinliche Enantiomorphie nicht zum Ausdruck gelangt. Einige Individuen einer ersten Krystallisation, welche sich durch ein loses Gefüge und starke Trübung bemerkbar machten, zeigten neben dem Doma $r \{101\}$ nur das Pinakoid $b \{010\}$.

	Beobachtet	Berechnet
$m : m = (110) : (\bar{1}10) = 83^{\circ} 26'$		—
$r : r = (101) : (\bar{1}01) = 70^{\circ} 2'$		—
$m : r = (110) : (101) = 64^{\circ} 38'$		64^{\circ} 33'.

Spaltbarkeit deutlich nach $b \{010\}$. Ebene der optischen Axen = $\{001\}$. Erste Mittellinie = Axe. $b. 2F = \text{ca. } 25^{\circ}$ (nach Schätzung). Bei der Unvollkommenheit des Materials sind die Axen nur undeutlich zu erkennen.

l-Isobutyl-methyl-benzyl-phenylammoniumjodid.

Krystallsystem: rhombisch.

$$a : b : c = 0.6297 : 1 : 1.0518.$$

Beobachtete Formen:

$$b = \{010\}, m = \{110\} \text{ und } q = \{011\}.$$

¹⁾ Vergl. W. J. Pope und A. W. Harvey, Journ. chem. Soc. 79, 834 [1901].

Die trüben Krystalle sind prismatisch nach der Verticalaxe und bis zu 3 mm lang und $\frac{1}{2}$ mm dick. Von den Formen der Prismenzone herrscht das Pinakoïd $b\{010\}$ regelmässig vor. Endflächen konnten nur an einigen wenigen Individuen aufgefunden werden. Sämmtliche Krystalle zeigen ein loses Gefüge, und ihre Flächen besitzen so geringen Glanz, dass meist nur Schimmermessungen gelingen.

	Beobachtet	Berechnet
$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) = 64^\circ 24'$		—
$q : q = (011) : (0\bar{1}\bar{1}) = 92^\circ 52'$		—
$m : q = (110) : (011) =$	—	$67^\circ 17'$.

Spaltbarkeit deutlich nach $b = \{010\}$. Ebene der optischen Axen = $a\{100\}$. Erste Mittellinie = Axe b . 2 E sehr gross; die Axen erscheinen im Polarisationsinstrument am Rande des Gesichtsfeldes, lassen sich aber bei der unvollkommenen, trüben Beschaffenheit des Materials nur undeutlich erkennen.

Danach gehören also die beiden activen Jodide dem rhombischen Krystallsystem an und lassen keine enantiomorphen Formen erkennen. Hierzu ist zu bemerken, dass eine Enantiomorphie sich nur äussern kann, wenn Pyramidenflächen auftreten; diese konnten aber nicht aufgefunden werden. Das Propyl-ammoniumjodid zeigt zwei verschiedene Ausbildungsformen, die sich überdies durch Trübung und loses Gefüge unterscheiden.

Da die Bromide von quartären Ammoniumbasen häufig besser krystallisiren als die entsprechenden Jodide, so wurde auch das *l*-Propyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniumbromid untersucht, in der Hoffnung, dass bei entsprechend besserer Ausbildung der Krystallindividuen die etwa vorhandene Enantiomorphie des activen Complexes doch noch aufgefunden werden könne. Das Bromid war dargestellt durch Fällung einer concentrirten Lösung von *l*-Methyl-propyl-phenyl-benzyl-ammonium-*d*-bromcamphersulfonat durch eine sehr concentrirte Lösung von Bromkalium; nach dem Reinigen durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurden Krystalle sowohl aus absolut-alkoholischer Lösung als auch aus wässriger Lösung gezüchtet und für sich untersucht.

l-Propyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniumbromid
(aus Wasser krystallisirt).

Krystallsystem: rhombisch (isomorph mit dem Jodid).

$$a : b : c = 0.8847 : 1 : 0.6149.$$

Beobachtete Formen:

$$r = \{101\}, b = \{010\} \text{ und } m = \{110\}.$$

Die farblosen Kryställchen sind meist tafelförmig nach einer Fläche des Domas $r\{101\}$, theils auch prismatisch nach der Axe b und bis zu $1\frac{1}{2}$ mm lang und $\frac{1}{4}$ mm dick. Die Endformen $m\{110\}$ und $b\{010\}$ erscheinen regel-

mässig zugleich und geben gute Bilder. Pyramidenflächen konnten nicht aufgefunden werden.

	Beobachtet	Berechnet
$r : r = (101) : (\bar{1}01) = 69^{\circ} 36'$		—
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) = 83^{\circ} —$		—
$m : r = (110) : (011) = 64^{\circ} 34'$		$64^{\circ} 42'$.

Spaltbarkeit nicht beobachtet. Ebene der optischen Axen = $b\{010\}$. Durch $r\{101\}$ tritt eine optische Axe um wenige Grade gegen die zugehörige Normale aus.

l-Propyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniumbromid
(aus Alkohol krystallisirt).

Krystallsystem: rhombisch.

$a : b : c = 0.8885 : 1 : 0.6330$.

Beobachtete Formen:

$b = \{010\}$, $r = \{101\}$ und $q = \{011\}$.

Die farblosen, trüben Krystalle sind tafelförmig nach dem Pinakoïd $b\{010\}$ und bis zu 3 mm lang bzw. breit und 1 mm dick. Die Form $q\{011\}$ wurde nur an einem Individuum in geringer Ausdehnung beobachtet, doch gab sie gute Spiegelbilder.

Beobachtet

$r : r = (101) : (\bar{1}01) = 70^{\circ} 56'$

$q : q = (011) : (0\bar{1}1) = 64^{\circ} 40'$

Spaltbarkeit nicht beobachtet. Ebene der optischen Axen = $\{001\}$. Erste Mittellinie = Axe b . 2 E sehr gross, die Axen erscheinen im Polarisationsinstrument ganz am Rande des Gesichtsfeldes.

Die Messungen zeigen zunächst, dass auch das Bromid nicht in enantiomorphen Formen krystallisirt; Pyramidenflächen konnten überhaupt nicht aufgefunden werden. Der Pasteur'sche Satz trifft also für diese activen Ammoniumsalze nicht zu. Ferner ergibt sich die merkwürdige Thatsache, dass nur das aus Wasser krystallisirte Bromid mit dem oben beschriebenen Jodid isomorph ist: die aus Alkohol erhaltenen Krystalle sind zwar auch rhombisch und vom geometrischen Standpunkt den erstgenannten sehr ähnlich, aber die Ausbildung ist eine ganz andere, und die verschiedenen optischen Eigenschaften schliessen eine Identification aus¹⁾. Dimorphie, wie sie

¹⁾ Das aus Alkohol krystallisirte Salz ist nicht etwa durch einen Gehalt an Krystallalkohol unterschieden, wie aus folgendem Analysenresultat hervorgeht:

0.151 g Sbst.: 6.2 ccm N (11° , 715 mm).

$C_{17}H_{22}NBr$. Ber. N 4.38. Gef. N 4.59.

$C_{17}H_{22}NBr \cdot C_2H_6O$. » » 3.6.

von Wedekind und Oberheide¹⁾ beim *p*-Tolyl-benzyl-allyl-methyl-ammoniumjodid beobachtet wurde, scheint nicht vorzuliegen, denn dann müsste das eine Präparat monoklin sein und eine sogenannte Grenzform darstellen. Wir behalten uns vor, diesen merkwürdigen Fall näher zu studiren, namentlich durch Untersuchung des Antipoden; auch andere active Ammoniumsalze sollen nach dieser Richtung hin geprüft werden.

Was nunmehr den Einfluss der Natur der Anionen auf die Tendenz zur Autoracemisation in Chloroformlösung betrifft, so sind inzwischen verschiedene Beobachtungen gemacht worden, über die in Kürze berichtet werden soll, um mir und meinen Mitarbeitern das weitere Studium dieses interessanten Problems zu sichern. Es wurde schon früher darauf hingewiesen, dass das Phänomen der Selbstracemisation bisher nur an Jodiden²⁾ beobachtet sei, und dass die Camphersulfonate und Bromcamphersulfonate auch in Bezug auf das active Kation optisch durchaus beständig sind.

Zum Theil in Gemeinschaft mit meinem Bruder Otto Wedekind angestellte Versuche haben nunmehr ergeben, dass die Erscheinung der Autoracemisation in Chloroformlösung den Chloriden, Bromiden und Jodiden eigenthümlich ist. Wenn man das Halogen durch das Nitrat-Ion ersetzt, erhält man ein optisch beständiges Salz: jedenfalls ist die Geschwindigkeit der Autoracemisation so gering, dass ein merklicher Rückgang der Drehung bei Zimmertemperatur nicht beobachtet werden konnte.

Das *d*-Propyl-methyl-phenyl-benzyl-ammoniumnitrat wurde aus dem *d*-Jodid in alkoholischer Lösung durch Fällen mit der berechneten Menge Silbernitrat — ebenfalls in Alkohol gelöst — dargestellt: nach dem Abfiltriren von dem niedergeschlagenen Jodsilber wurde das alkoholische Filtrat vorsichtig mit Aether gefällt und das resultirende Nitrat aus Alkohol-Aether umkrystallisirt. Die farblosen Krystalle zersetzen sich bei 170°.

0.142 g Sbst.: 12 ccm N (20°, 736 mm). — 0.1195 g Sbst.: 10.1 ccm N (17°, 736 mm).

$C_{17}H_{23}N_2O_3$. Ber. N 9.27. Gef. N 9.53, 9.63.

Polarisation: 0.7 g. in 25 ccm Chloroform gelöst, zeigten eine Ablenkung von + 2.28°, wonach $[\alpha]_D = + 114^\circ$ und $[M]_D = + 356.8^\circ$.

Die Drehung zeigte keine Abnahme, auch nach zweitägigem Stehen im wechselnden Tageslicht (abgesehen von kleinen Schwankungen in Folge von Temperaturdifferenzen).

¹⁾ Diese Berichte 37, 2722 [1904].

²⁾ Vergl. diese Berichte 37, 2722 [1904].

Chlorid, Bromid, und Jodid erleiden dagegen Autoracemisation und zwar letzteres mit grösserer Geschwindigkeit, als das Bromid. Das *l*-Bromid wurde durch Fällen einer concentrirten, wässrigen Lösung von *l*-Propyl-methyl-benzyl-phenyl-ammonium-*d* bromcampher-sulfonat mit concentrirter Bromkaliumlösung dargestellt, während das Chlorid durch Neutralisiren einer wässrig-alkoholischen Lösung der freien Ammoniumbase mit Salzsäure, Eindampfen und Umkrystallisiren aus Alkohol-Aether gewonnen wurde.

Das verwandte *d*-Jodid hatte eine specifische Drehung $[\alpha]_D = +80.2^\circ$, das *l*-Bromid $[\alpha]_D = -114^\circ$.

Die zeitliche Abnahme der Drehungen — bezogen auf den direct abgelesenen Winkel α — ist aus der folgenden Tabelle ersichtlich:

Jodid (0.67-procentige Lösung) im 2 dem-Rohr			Bromid (0.999-procentige Lösung) im 2 dem-Rohr		
	α	Bemerkungen		α	Bemerkungen
nach 1 Std.	2.15 ⁰	} im Dunkeln } i. diffusen Tageslicht	nach 14 Std.	2.28	} im Dunkeln
» 3 ¹ / ₃ »	2.12 ⁰		» 4 Tg.	2.24	
» 5 ¹ / ₂ »	2.06 ⁰		» 6 »	0.80	} im Tageslicht.
» 21 »	1.9 ⁰			0.70	
» 2 Tg.	1.24 ⁰				
» 4 »	0.68 ⁰				
» 6 •	0.28 ⁰				
	0 ⁰				

Hierzu ist zu bemerken, dass die Lösungen des Bromides sich nach 6 Tagen derart verfärbt hatten, dass zuverlässige weitere Ableseungen nicht mehr gemacht werden konnten. Man sieht jedenfalls, dass sowohl Jodid als Bromid in Chloroformlösung Autoracemisation erleiden, und zwar ersteres schneller als letzteres, denn nach 4 Tagen ist der Anfangsdrehwerth des Jodides auf $\frac{1}{7}$, derjenige des Bromides auf ca. $\frac{1}{3}$ zurückgegangen; das Bromid zeigt nach 6 Tagen noch eine Ablenkung von 0.7° , in welcher Zeit das Jodid völlig inactiv geworden ist.

Das active Chlorid wird ebenfalls autoracemisirt: eine Drehung von 0.22° verschwand innerhalb 30 Stunden; das Material reichte noch nicht aus, um die Geschwindigkeit der Umwandlung mit derjenigen des Jodides und Bromides zu vergleichen.

Mit Rücksicht auf die Ausnahmestellung, die das Fluor unter den Halogenen einnimmt, hatte das Fluorid des activen Propyl-methyl phenyl-benzyl-ammoniums ein besonderes Interesse: dasselbe wurde bereitet durch Neutralisiren einer frisch dargestellten Lösung

der freien *d*-Ammoniumbase mit verdünnter Flusssäure in einer Platinschale, Eindampfen und Umlösen aus Alkohol-Aether. Eine chloroformische Lösung des Salzes drehte die Ebene des polarisirten Lichtes im 2 dcm-Rohr um 1.2° nach rechts. Dieser Werth blieb nach 6-tägigem Stehen im Tageslicht unverändert; nach 11 Tagen konnte ein Rückgang um 0.07° beobachtet werden, eine Veränderung, die natürlich auch durch Temperaturdifferenzen bewirkt sein kann. Die Lösung war vollständig ungefärbt geblieben¹⁾. Danach schliesst sich das Fluor-Ion bezüglich des Einflusses auf das active Kation dem NO_3 -Ion und dem Camphersulfosäure-Ion an und weicht auch in dieser Beziehung von dem Verhalten der anderen Halogene ab.

Endlich sei noch ein orientirender Versuch mit einer freien Ammoniumbase erwähnt; ich habe schon früher gezeigt²⁾, dass das active Allyl-benzyl-phenyl-methyl-ammoniumhydroxyd in wässrig-alkoholischer Lösung optisch durchaus beständig ist, sowohl im directen Sonnenlicht, als auch beim Erwärmen auf $60-70^{\circ}$. Der Einfluss des Lösungsmittels zeigte sich nun in ausgesprochener Weise, als das freie *l*-Isobutyl-benzyl-phenyl-methyl-ammoniumhydroxyd in Chloroformlösung untersucht wurde. Die Anfangsdrehung betrug 0.2° , nach 8 Stunden (wovon 5—6 Stunden im Tageslicht) war α nur noch 0.1° und nach etwa 30 Stunden war die Lösung völlig inactiv. Die freie Base scheint sich langsamer zu racemisiren, als das Jodid; denn letzteres büsst — früheren Beobachtungen zur Folge — schon in einer Stunde fast $\frac{1}{5}$ seiner Anfangsdrehung ein; auch eine verdünnte Lösung (0.18 g auf 100 ccm Chloroform), welche eine Anfangsdrehung von 0.22° zeigte, drehte nach einer Stunde bei einer constanten Temperatur von 25° nur noch um 0.05° .

Ich bin damit beschäftigt, den Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Autoracemisation zu studiren. Messungen über die Reaktionsgeschwindigkeit bei constanter Temperatur sollen demnächst an anderem Orte veröffentlicht werden.

Tübingen, im December 1905.

¹⁾ Nach ca. 3 Wochen beginnt auch diese Lösung sich gelb zu färben.

²⁾ Vergl. diese Berichte 38, 1838 [1905].