

Weiterhin aber ist die Behauptung Hrn. Hoerings, ungesättigte Äther der Formel  $\text{Alk.O.C(R):CH}_2$  seien gegen Alkali durchaus beständig, in dieser allgemeinen Fassung unrichtig. Verschiedene dieser Äther, so z. B. der aus Phenylglykolchlorhydrinäther hervorgehende von der Formel  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{C(OC}_2\text{H}_5\text{):CH}_2$ , werden durch Kochen mit alkoholischem Alkali<sup>1)</sup> quantitativ verseift und in Ketone verwandelt, auch wenn jede Spur von Säure ferngehalten wird. Daß wasserfreies alkoholisches Natriumäthylat eine solche Verseifung nicht vollziehen kann, ergibt sich von selbst.

Zum Schlusse sei darauf hingewiesen, daß die von Hrn. Hoering vermißte eingehendere Erforschung auch der alkalibeständigeren Halohydrinäther selbstverständlich ein Gegenstand unserer weiteren Untersuchung ist, ebenso wie die Darstellung der aus den chlorierten Äthern erhältlichen ungesättigten Äther. Letztere sollen einer besonderen Untersuchung dienen.

**193. E. Wedekind, O. Wedekind und F. Paschke:  
Abhängigkeit der Racemisationsgeschwindigkeit optisch-aktiver Ammoniumsalze von der Natur der Anionen.**

(XXXII. Mitteilung<sup>2)</sup> über das asymmetrische Stickstoffatom.)

[Aus dem Chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 21. März 1908.)

Die Geschwindigkeit der Autoracemisation von optisch-aktiven Ammoniumsalzen wird, wie der eine von uns an anderem Orte<sup>3)</sup> gezeigt hat, durch verschiedene Faktoren beeinflusst; diese sind — abgesehen von Licht und Wärme — die Natur des Lösungsmittels, die Struktur der optisch-aktiven Kationen und die chemische Natur der Anionen. In Bezug auf den zuletzt genannten Faktor wurde festgestellt, daß die Autoracemisation in Chloroformlösung nur bei den Halogeniden eintritt; eine Ausnahme bilden die Fluoride, welche bei Zimmertemperatur keine meßbare Racemisation zeigen. Zwischen Jodiden und Bromiden bestehen in Bezug auf die Geschwindigkeit der

<sup>1)</sup> Unter alkoholischer Alkalilauge ist hier ebenso wie in der zitierten Mitteilung von Houben und Führer stets solche aus 94—95-proz. Weingeist verstanden. Wasserfreie wird als absolut-alkoholische gekennzeichnet.

<sup>2)</sup> Zusammenstellung der früheren Mitteilungen, siehe diese Berichte **41**, 456, Fußnote 1 [1908].

<sup>3)</sup> Ztschr. für Elektrochem. **1906**, 330 ff.

Selbstracemisation erhebliche Unterschiede, die schon bei den früher beschriebenen <sup>1)</sup> qualitativen Beobachtungen festgestellt werden konnten, und zwar racemisieren sich Jodide schneller als Bromide.

Inzwischen haben wir auch das Chlorid untersucht. Dasselbe wurde aus dem *l*-Methyl-propyl-benzyl-phenyl-ammoniumbromid dargestellt, indem letzteres in Methylalkohol gelöst und mit Silberoxyd in die Ammoniumbase übergeführt wurde: nach dem Neutralisieren mit Salzsäure erhält man beim Eindampfen zunächst eine amorphe Masse, welche indessen bei mehrstündigem Stehen im Vakuumexsiccator krystallinisch wird. Durch Lösen in Alkohol-Aceton und vorsichtiges Fällen mit Äther gewinnt man farblose Kryställchen, die sich bei 174—175° zersetzen.

0.1243 g Sbst.: 0.0654 g Ag Cl.

$C_{17}H_{22}NCl$ . Ber. Cl 13.26. Gef. Cl 13.02.

Polarisation: 0.0925 g (20 ccm Chloroform, 2-dm-Rohr):  $\alpha = -1.33^\circ$ , wonach  $[\alpha]_D = -143.8^\circ$  und  $[M]_D = -410.6^\circ$ .

Die Selbstracemisation tritt hier noch langsamer ein als bei dem Bromid: beim Stehen im Dunkeln geht der Anfangswinkel ( $1.33^\circ$ ) in 22 Stunden auf  $1.25^\circ$ , in 47 Stunden auf  $1.10^\circ$  zurück; läßt man die Lösung dann weiter im diffusen Tageslicht stehen, so zeigt dieselbe nach Ablauf von 72 Stunden einen Winkel von  $0.98^\circ$ . Weitere Beobachtungen waren infolge eintretender Braunfärbung nicht möglich.

Ein quantitativer Vergleich der Racemisationsgeschwindigkeiten der drei Halogensalze war um so naheliegender, als dieser Vorgang bei dem *d*-Propyl-phenyl-methyl-benzylammoniumjodid bereits als Reaktion erster Ordnung erkannt worden ist <sup>2)</sup>. Nachdem orientierende Versuche ergeben hatten, daß die Messungen an dem Chlorid bei  $25^\circ$  nicht in angemessener Zeit zu Ende zu führen sein würden, so wurde der Vergleich der drei Haloidsalze bei  $35^\circ$  ausgeführt. Hierdurch wurde allerdings die Racemisationsgeschwindigkeit des Jodids in einer die Genauigkeit der Messungen beeinträchtigenden Weise gesteigert, andererseits konnten die Beobachtungen am Chlorid im Verlaufe eines Tages zu Ende geführt werden.

Die Versuchsanordnung war die früher von E. Wedekind benutzte <sup>3)</sup>. Die Geschwindigkeitskonstante der monomolekularen Reaktion wurde nach der Formel  $\frac{1}{t} \log \frac{\alpha_0}{\alpha_x}$  berechnet, in welcher  $\alpha_0$  der Winkel der Anfangsdrehung,  $\alpha_x$  der Winkel bei der Zeit  $t$  ist.

Die Rohrlänge war bei allen Versuchen 2 dm.

<sup>1)</sup> E. Wedekind, diese Berichte **39**, 478 ff. [1906].

<sup>2)</sup> Ztschr. für Elektrochem. **1906**, 332.

<sup>3)</sup> Ztschr. für Elektrochem. **1906**, 332.

*d*-Methyl-propyl-phenyl-benzyl-ammoniumjodid.

0.2040 g des fein zerriebenen Jodids wurden in 30 ccm Chloroform gelöst. Die Lösung wird in das auf 35° erwärmte Polarisationsrohr gegeben und polarisiert. Der Mittelwert von drei Ablesungen betrug:

$$\alpha = +1.25^{\circ}, \text{ wonach } [\alpha]_{\text{D}}^{35} = +91.91^{\circ}.$$

Infolge der schnellen Racemisation mußten die Ablesungen alle 12—15 Minuten gemacht werden.

Min.	$\alpha$	$\frac{1}{t} \log \frac{\alpha_0}{\alpha_x}$
0	1.25°	—
14	1.03°	0.00609
27	0.86°	0.00601
41	0.70°	0.00614
57	0.53°	0.00653
72	0.46°	0.00687
87	0.28°	0.00747

Die Schlußbeobachtungen erwiesen sich als zu ungenau.

*d*-Methyl-propyl-phenyl-benzyl-ammoniumbromid.

0.1799 g fein zerriebenes Bromid wurden in 30 ccm Chloroform gelöst und polarisiert:  $\alpha = +1.44^{\circ}$ , wonach  $[\alpha]_{\text{D}}^{35} = +120.0^{\circ}$ .

Es wurden alle 60—70 Minuten Ablesungen gemacht.

Min.	$\alpha$	$\frac{1}{t} \log \frac{\alpha_0}{\alpha_x}$
0	1.44°	—
70	1.16°	0.00134
135	0.98°	0.00124
220	0.77°	0.00123
355	0.51°	0.00127
455	0.35°	0.00134
545	0.25°	0.00141

*d*-Methyl-propyl-phenyl-benzyl-ammoniumchlorid.

0.1801 g des fein zerriebenen Chlorids wurden in 20 ccm Chloroform gelöst; in dem auf 35° erwärmten Rohr war  $\alpha = +2.40^{\circ}$ , wonach  $[\alpha]_{\text{D}}^{35} = +133.3^{\circ}$ .

Es wurden ca. alle zwei Stunden Ablesungen gemacht.

Min.	$\alpha$	$\frac{1}{t} \log \frac{\alpha_0}{\alpha_x}$
0	2.40°	—
122	2.20°	0.000269
240	2.00°	0.000283
390	1.90°	0.000260
495	1.75°	0.000277
620	1.65°	0.000262

Die durchschnittlichen Geschwindigkeitskonstanten bei 35° wären demnach die folgenden:

für das Jodid  $K = 0.0065$ ,  
 » » Bromid  $K = 0.0013$ ,  
 » » Chlorid  $K = 0.00027$ .

Jodid und Bromid verhalten sich somit zu einander wie 4.95 : 1, also etwa wie 5 : 1; auch das Verhältnis vom Bromid zum Chlorid ist annähernd wie 5 : 1. Die Geschwindigkeitsverhältnisse der drei Haloidsalze würden sich also in abgerundeten Zahlen folgendermaßen darstellen lassen:

$$\text{Cl} : \text{Br} : \text{J} = 1 : 5 : 25.$$

Von Interesse ist die Tatsache, daß das Geschwindigkeitsverhältnis von Jodid und Bromid das gleiche ist wie dasjenige von Bromid und Chlorid. Man wird nicht fehlgehen in der Annahme, daß das Ausbleiben der Autoracemisation beim Fluorid auf eine außerordentlich geringe Reaktionsgeschwindigkeit zurückzuführen ist, wobei zu bedenken ist, daß die quantitativen Versuche beim Bromid und Chlorid bei einer 15—20° höheren Temperatur ausgeführt wurden, als die qualitativen beim Fluorid.

Die gleiche Wirkung wie Chloroform zeigt das Bromoform; das Jodid ist allerdings für solche Versuche nicht besonders geeignet, weil beim Lösen sofort Gelbfärbung eintritt, welche — allmählich in Braunfärbung übergehend — die Beobachtung der optischen Drehung erschwert; eine 1.3-prozentige Bromoformlösung des *d*-Propyl-ammoniumjodids zeigte im 1-dm-Rohr einen Anfangswinkel von 0.96°, welcher beim Stehen im Dunkeln nach 17 Stunden auf 0.44° zurückging; nach 30 Stunden war die Lösung inaktiv.

Die Bestimmung der Racemisationskonstante des aktiven Propylammoniumbromids in Bromoformlösung bei 35° ergab folgendes Resultat:

*l*-Propyl-phenyl-methyl-benzyl-ammoniumbromid (0.08 g auf 16 ccm Bromoform).

Minuten	$\alpha$	K
176	0.94	0.0011
200	0.80	0.0013
230	0.75	0.0013
269	0.68	0.0012
370	0.60	0.0010

Die Konstante ist also dieselbe wie in Chloroformlösung ( $K=0.0013$ ); daß die Racemisationswirkung der Solvenzien Chloroform und Bromoform von derselben Größenordnung ist, hat sich auch bei anderen Salzen gezeigt.

Ähnliche vergleichende Messungen wurden mit dem Jodid und Bromid der aktiven Allyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniumbase angestellt; hierbei wurde besonders der Einfluß der Temperatur beobachtet (in einer Versuchsreihe wurde die Beobachtungstemperatur auf 45° gebracht).

*d*-Allyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniumjodid

bei 25° (0.23 g in 25 ccm Chloroform)

bei 35° (0.2 g in 20 ccm Chloroform)

Minuten	$\alpha$	K
0	1.00	—
99	0.8	0.00099
154	0.65	0.0012
211	0.57	0.0011
359	0.35	0.0010
391	0.31	0.0013
499	0.18	0.0015
616	0.15	0.0013

Minuten	$\alpha$	K
0	0.9	—
40	0.65	0.0035
0	0.6	—
115	0.17	0.0047
0	0.77	—
40	0.54	0.0038

*d*-Allyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniumbromid

bei 35° (0.5 g auf 25 ccm)

bei 45° (0.5 g auf 25 ccm)

Minuten	$\alpha$	K
0	2.0	—
165	1.60	0.00059
423	1.07	0.00064

Minuten	$\alpha$	K
0	1.23	—
30	1.05	0.0023
75	0.82	0.0023
200	0.40	0.0024
330	0.17	0.0026

Aus diesen Zahlen ergibt sich zunächst, daß das Allyl-ammoniumjodid ca. 6-mal so schnell racemisiert wird als das Bromid bei der-

selben Temperatur (35°). Die verschiedene Wirkung der Anionen ist hier also noch ausgeprägter als bei den Propylammoniumsalzen. Ein Vergleich mit letzteren zeigt, daß die Allyl-ammoniumsalze polarimetrisch beständiger sind als die Propylsalze, und zwar racemisiert sich das Jodid von letzterem etwa 1½-mal so schnell wie das Allyl-ammoniumjodid, und das Propyl-bromid ca. 2-mal so schnell wie das entsprechende Allyl-bromid. Da beide Salzreihen nur durch die An- bzw. Abwesenheit einer Doppelbindung unterschieden sind, so hat letztere wider Erwarten eine stabilisierende Wirkung in Bezug auf die Racemisierungstendenz. Es sei darauf hingewiesen, daß auch der Einfluß der Doppelbindung auf die spezifische Drehung dieser beiden Salzreihen gerade demjenigen entgegengesetzt ist, welchen die Doppelbindung in der Regel bei aktiven Verbindungen des asymmetrischen Kohlenstoffs hat: die Allyl-ammoniumsalze haben eine wesentlich geringere spezifische Drehung (z. B.  $[\alpha]_D$  des Jodids in Chloroform = 56.5°) als die Propyl-ammoniumsalze (z. B.  $[\alpha]_D$  des Jodids in Chloroform = 102°).

Die mitgeteilten kinetischen Versuche lassen den außerordentlich starken Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeitskonstanten der Autoracemisierung erkennen. Für das Jodid des Propyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniums wurde früher<sup>1)</sup> bei 25° die Konstante  $K = 0.0013$  gefunden, während sich nunmehr bei um der 10° höherer Temperatur die Konstante  $K = 0.0065$  ergab. Der Temperaturkoeffizient ist demnach für dieses Salz in Chloroformlösung im Temperaturintervall von 10° = 5. Nach van't Hoff bringt in der Regel eine Temperatursteigerung um 10° eine Verdopplung bis Verdreifachung der Reaktionsgeschwindigkeit hervor; wir haben es also hier mit abnorm großen Temperaturkoeffizienten zu tun.

In der Allyl-Reihe ist der Temperaturkoeffizient nicht ganz so groß: für das Allyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniumbromid erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit für das Temperaturintervall 35—45° um das Vierfache. Sehr auffallend ist die Tatsache, daß der Temperaturkoeffizient für das entsprechende Jodid — in dem Temperaturintervall von 25—35° — nur etwas mehr als 3 beträgt. Hier liegen also deutliche Unterschiede in den beiden Salzreihen vor. Es sei noch erwähnt, daß das Allyl-bromid (in Bromoform) bei 20° eine Racemisationskonstante  $K = 0.000061$  hat, und daß demnach eine Erhöhung der Temperatur um 25° — unter der Voraussetzung, daß die Wirkungen von Chloroform und Bromoform auch bei höheren Temperaturen dieselben bleiben — die Reaktionsgeschwindigkeit um das 40-fache steigern

<sup>1)</sup> E. Wedekind, Ztschr. für Elektrochem. 1906, 332.

würde<sup>1)</sup>. Wir gedenken, demnächst auf diese Fragen<sup>2)</sup> zurückzukommen, da es inzwischen geglückt ist, den Mechanismus der Autoracemisation von optisch-aktiven Ammoniumsalzen aufzuklären, wobei sich noch einige neue interessante Perspektiven ergeben haben, namentlich im Hinblick auf die Existenz von Antikatalysatoren für die Racemisations- bzw. Dissoziationsvorgänge in Chloroform- und Bromoformlösung.

Tübingen, im März 1908.

---

#### 194. P. Friedlaender: Über das Verhalten von indigoiden Farbstoffen und Indigo gegen Alkalien.

[Vorläufige Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium des Technologischen Gewerbemuseums zu Wien.]

(Eingegangen am 25. März 1908.)

Durch die schönen Untersuchungen von A. Binz ist es bekannt, daß Indigblau nicht nur mit starken Säuren, sondern auch mit starken Alkalien salzartige Verbindungen eingeht. Das Natriumsalz bildet sich bei der Einwirkung von sehr konzentrierter Natronlauge oder von alkoholischem Ätznatron auf fein verteilten Indigo; es besitzt eine ganz abweichende dunkelgrüne Nuance und wird durch Wasser sofort dissoziiert. Beim Erhitzen mit sehr konzentrierten Alkalien wird das Molekül gespalten unter Bildung von Anthranilsäure (neben anderen Produkten), die auf diesem Wege vor 60 Jahren zum erstenmal dargestellt wurde.

Ich konnte nun die Beobachtung machen, daß sich auch die große Mehrzahl der bis jetzt dargestellten indigoiden Farbstoffe gegen Alkalien dem Indigblau analog verhält, indem sich zunächst Natriumsalze bilden, bei energischerer Einwirkung aber das Molekül

---

<sup>1)</sup> Es sei daran erinnert, daß der Inversionskoeffizient von Rohrzuckerlösungen durch eine Temperaturerhöhung von 25° um das 27-fache, durch eine solche von 30° um das 50-fache gesteigert wird. Bei den aktiven Ammoniumsalzen scheint die Wirkung der Temperatur eine ganz ähnliche zu sein.

<sup>2)</sup> Hierher gehört auch die Ergründung der Ursachen für den auffallenden — beschleunigten — Gang, den die Geschwindigkeitskonstanten nach Ablauf einer gewissen Zeit bei denjenigen Salzen zeigen, deren Tendenz zur Racemisation besonders ausgeprägt ist.