

**409. H. von Halban: Über die scheinbare Autoracemisation von optisch-aktiven Ammoniumsalzen.**

(Eingegangen am 20. Juni 1908.)

In einer früheren Mitteilung<sup>1)</sup> habe ich gezeigt, daß die von Pope und Harvey<sup>2)</sup>, E. Wedekind<sup>3)</sup> und H. O. Jones<sup>4)</sup> als Autoracemisation aufgefaßte Drehungsabnahme der chloroformischen Lösungen der optisch-aktiven Benzyl-methyl-phenyl-allyl-ammoniumsalze tatsächlich auf einem Zerfall dieser Salze in tertiäres Amin und Benzylhalogenid beruht.

Wedekind schien sich bezüglich des von mir untersuchten Benzyl-methyl-phenyl-allyl-ammoniumsalzes meiner Ansicht anzuschließen<sup>5)</sup>, sprach jedoch die Erwartung aus, daß der Zerfall bei Salzen, welche außer Benzyl und Phenyl nur gesättigte Gruppen enthalten, speziell bei dem Propyl-methyl-salz ein viel geringerer sein dürfte, so daß man es bei diesen Verbindungen im Wesentlichen mit einer wirklichen Racemisierung zu tun habe.

In einer vor kurzem veröffentlichten Arbeit<sup>6)</sup> haben aber E. u. O. Wedekind und J. Paschke die Drehungsabnahme wieder durchweg als Racemisation bezeichnet.

Ich habe deshalb meine Versuche bei denselben Temperaturen wiederholt, bei denen Wedekind und Paschke gemessen haben, und teile im folgenden auch eine Versuchsreihe mit, die ich gelegentlich mit dem Benzyl-diäthyl-phenyl-ammoniumbromid angestellt habe. Dieses Salz ist mit dem von Wedekind untersuchten Propylmethylsalz isomer und sein Verhalten zeigt, daß auch bei Salzen mit zwei gesättigten Gruppen das Gleichgewicht in Chloroform weit nach der Seite der Spaltung verschoben ist.

Die Versuche wurden in derselben Weise ausgeführt, wie früher: es wurden Proben der Lösung mit der Pipette entnommen und in überschüssige Silbernitrat-Lösung fließen gelassen; sodann wurde mit Rhodan zurücktitriert. Bei den bei 45° ausgeführten Messungen wurde die Silbernitratlösung auf 0° gekühlt, um die Reaktion zu unterbrechen. Die Silbernitratlösung war 0.01782 *n*, das Chloroform aus dem käuflichen durch Trocknen über Chlorcalcium und Rektifizieren gewonnen.

---

<sup>1)</sup> Ztschr. f. Elektrochem. **13**, 57 [1907].

<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. **79**, 831 [1901].

<sup>3)</sup> Ztschr. f. Elektrochem. **12**, 330 u. 515 [1906].

<sup>4)</sup> Journ. Chem. Soc. **85**, 230 [1904].

<sup>5)</sup> Ztschr. f. Elektrochem. **13**, 58 [1907].

<sup>6)</sup> Diese Berichte **41**, 1029 [1908].

## Benzyl-methyl-phenyl-allyl-ammonbromid in Chloroform.

bei 25°

Minuten	Lösung ccm	AgNO <sub>3</sub> ccm	K
0	5	19.08	
282	5	17.47	0.000136
674	5	15.50	0.000134
1436	5	12.00	0.000140
1941	5	10.15	0.000141
2834	5	8.10	0.000131
		Mittel	0.000136

bei 35°

Minuten	Lösung ccm	AgNO <sub>3</sub> ccm	K
0	5	20.85	
74	5	18.65	0.00066
151	5	16.58	0.00066
267	5	13.80	0.00067
360	5	11.83	0.00068
475	5	9.69	0.00070
1523	10	6.50	(0.00053)
		Mittel	0.000674

bei 45°

Minuten	Lösung ccm	AgNO <sub>3</sub> ccm	K
0	5	11.74	
17½	5	10.40	0.0032
34½	5	9.10	0.0032
50½	5	7.94	0.0034
68	5	6.85	0.0034
89	5	5.77	0.0035
		Mittel	0.0033

## In Bromoform.

bei 35°

Minuten	Lösung ccm	AgNO <sub>3</sub> ccm	K
0	3	10.30	
71	3	8.95	0.00086
128	3	7.93	0.00089
194	3	6.88	0.00090
389	3	4.46	0.00093
702	6	4.45	0.00095

bei 25°

Minuten	Lösung ccm	AgNO <sub>3</sub> ccm	K
0	3	10.70	
173	3	9.84	0.000210
391	3	8.88	0.000207
703	3	7.85	0.000193
1543	3	5.60	0.000182
		Mittel	0.000195

Zweiter Versuch :

Minuten	Lösung ccm	AgNO <sub>3</sub> ccm	K
0	3	11.62	
77	3	9.94	0.00087
315	3	6.10	0.00087
		Mittel	0.00090

Da ich bei Versuchen mit anderen Stoffen gefunden hatte, daß derartige Reaktionen in Tetrachloräthan ähnlich, ja noch schneller verlaufen, wie in Chloroform, führte ich auch einige Messungen in diesem Lösungsmittel aus.

In Tetrachloräthan (bezogen von dem Konsortium für Elektrochemische Industrie, Nürnberg und durch mehrmaliges Rektifizieren gereinigt)

bei 25°				bei 35°			
Minuten	Lösung ccm	AgNO <sub>3</sub> ccm	K	Minuten	Lösung ccm	AgNO <sub>3</sub> ccm	K
0	5	14.40		0	5	19.82	
127	5	12.80	0.00040	32	5	17.75	0.00150
263	5	11.16	0.00042	67	5	15.75	0.00150
429	5	9.85	0.00038	111	5	13.44	0.00155
665	5	7.88	0.00039	158	5	11.51	0.00150
		Mittel	0.00040	342	5	6.40	0.00143
						Mittel	0.00150

Benzyl-diäthyl-phenyl-ammoniumbromid in Chloroform

bei 35°				bei 45°			
Minuten	Lösung ccm	AgNO <sub>3</sub> ccm	K	Minuten	Lösung ccm	AgNO <sub>3</sub> ccm	K
0	5	17.84		0	5	15.71	
37	5	15.38	0.00174	15 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	5	11.88	0.0078
82	5	12.57	0.00186	25	5	9.75	0.0083
194	5	7.18	0.00208	50	5	5.50	0.0091
301	5	3.78	0.00224	74 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	5	2.90	0.0098
392	5	2.15	0.00234	1420	20	0.30	—
1377	5	0.20	—			Mittel	0.0088
		Mittel	0.00204				

Vergleicht man die von mir für das Allylsalz gefundenen Zahlen mit denen von Wedekind und Paschke:

Chloroform, 35°		Bromoform, 35°	
Halban	Wedekind u. Paschke	Halban (ber).	Wedekind u. Paschke
0.00067	0.00061	0.000091	0.000061
0.0033	0.0024,		

so sieht man, daß die von mir erhaltenen zwar höher sind, aber mit denen von Wedekind und Paschke so gut übereinstimmen, als es nach den verschiedenen Bedingungen, unter denen diese Zahlen erhalten wurden, zu erwarten ist.

Wedekind und Paschke haben aktives Salz verwendet und die Drehungsabnahme gemessen, ich habe die Titerabnahme des inaktiven Salzes benutzt, und wie ich mich überzeugt habe, erhält man bei solchen Versuchen je nach der Provenienz des Chloroforms etwas schwankende Werte.

An der Identität des Vorganges kann wohl nicht mehr gezweifelt werden.

Es tritt bei meinen Zahlen in noch ausgeprägterer Weise als bei Wedekind das Ansteigen der Konstanten hervor. Daß es sich um eine reelle Erscheinung handelt und nicht um Versuchsfehler, geht daraus hervor, daß in Chloroform bei 25° und in Tetrachloräthan bei 25° und 35° kein solcher Gang auftritt.

In der Erwartung, daß vielleicht das freiwerdende Amin bei den höheren Temperaturen auf Chloroform bzw. Bromoform einwirkt und einen Katalysator bildet, habe ich einen Versuch angestellt, bei welchem als Lösungsmittel eine Lösung von Diäthylanilin in Chloroform diente, die 12 Stdn. lang auf der Versuchstemperatur gehalten worden war.

Benzyl-diäthyl-phenyl-ammoniumbromid in Chloroform und Diäthylanilin (0.8 g auf 50 ccm) bei 45°.

Minuten	Lösung ccm	AgNO <sub>3</sub> ccm	K
0	5	16.13	
20	5	10.78	0.0087
33	5	8.00	0.0092
52	5	4.82	0.0101
70	10	5.84	0.0106

Der Gang ist jedoch, wie man sieht, unverändert geblieben. Zusatz von C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>Br hat ebenfalls keinen Einfluß. Eine Erklärung für diese Erscheinung kann ich vorläufig nicht geben.

Wedekind hebt mit Recht die abnorm großen Temperaturkoeffizienten hervor, die die Drehungsabnahme zeigt. Aus meinen Zahlen ergibt sich:

	CHCl <sub>3</sub>	CHBr <sub>3</sub>	Tetrachloräthan
Allylsalz . . .	5	4.6	3.7
Diäthylsals . .	4.3		

Aus den Wedekindschen Zahlen ergibt sich für das Allylsalz in CHCl<sub>3</sub>: 4.

Im Anschluß hieran sei erwähnt, daß zwischen der Reaktionsordnung und dem Temperaturkoeffizienten eine Beziehung zu bestehen

scheint. Stellt man nämlich alle Fälle besonders hoher Temperaturkoeffizienten zusammen, so sieht man, daß es im allgemeinen monomolekulare Reaktionen sind, die diese Erscheinung zeigen. Ich beabsichtige auf diese Regelmäßigkeit und ihre Beziehungen zu anderen Erscheinungen im Zusammenhang mit der vollständigen Mitteilung meiner Untersuchungen über Ammonium- und Sulfoniumsalze näher einzugehen.

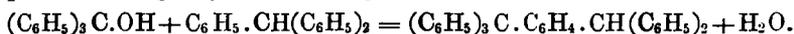
Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut, Juni 1908.

#### 410. A. E. Tschitschibabin:

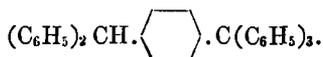
##### Über das *p*-Benzhydryl-tetraphenylmethan<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 22. Juni 1908; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. F. Ullmann.)

Vor einigen Jahren<sup>2)</sup> wurde von mir bewiesen, daß der Kohlenwasserstoff, welcher von Ullmann und Borsum, wie von Gomberg durch die Reduktion des Triphenylcarbinols und später von Gomberg durch die Isomerisation des bekannten Gombergschen Kohlenwasserstoffs (»Triphenylmethyl«) erhalten wurde, nicht das Hexaphenyläthan ist, wie es die genannten Forscher glaubten, sondern die Struktur des Benzhydryl-tetraphenylmethans hat. Ich habe schon damals auf die Möglichkeit der Bildung dieses Kohlenwasserstoffs durch die Kondensation des Triphenylcarbinols mit seinem Reduktionsprodukte, Triphenylmethan, hingewiesen:



In der Konstitution des Kohlenwasserstoffs ist die gegenseitige Stellung der Triphenylmethyl- und Benzhydrylgruppen in dem Benzolkern noch unaufgeklärt geblieben. Nach der Analogie mit bekannten Fällen der Kondensation im Benzolkern wurde von mir für den Kohlenwasserstoff die Struktur des *p*-Benzhydryl-tetraphenylmethans vorausgesetzt.



Jetzt habe ich diesen Kohlenwasserstoff durch eine Reaktionsreihe dargestellt, welche unzweifelhaft die ihm von mir zugeschriebene Struktur beweist. Auf diese Weise ist die Struktur des Kohlenwasserstoffs von Ullmann und Borsum endgültig bestimmt.

<sup>1)</sup> Vorgetragen im Dezember 1907 in der Sitzung der I. Mendelejewschen Versammlung in Petersburg.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **37**, 4709 [1904]. — Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **37**, 109 [1905].