

449. E. Wedekind und F. Paschke: Der Mechanismus der Autoracemisation optisch-aktiver Ammoniumsalze und der Lösungszustand quartärer Ammoniumsalze.

(88. Mitteilung über das asymmetrische Stickstoffatom.)

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 8. Juli 1908.)

Am Schlusse unserer letzten Mitteilung (diese Berichte **41**, 1029 ff. [1907]) erwähnten wir, daß der Mechanismus der Selbstracemisation optisch-aktiver Ammoniumsalze im wesentlichen aufgeklärt sei, und daß wir auf diese Frage demnächst zurückkommen würden.

Nachdem die Ansicht, daß die Autoracemisation dieser Klasse von optisch-aktiven Verbindungen durch einen Spaltungsvorgang (in Tertiärbase und Halogenalkyl) bedingt sei, frühzeitig ausgesprochen worden ist¹⁾, hat H. v. Halban zuerst Messungen hierüber ausgeführt²⁾ und die Spaltungsgeschwindigkeit des Jodids und Bromids der inaktiven Benzyl-methyl-allyl-phenyl-ammoniumbase in Chloroformlösung bestimmt, indem er von Zeit zu Zeit Proben dieser Lösung unter Zusatz von Alkohol mit Silbernitrat titrierte. Die Frage, ob die Racemisation lediglich durch eine Spaltung im obigen Sinne hervorgerufen würde, war damals noch unentschieden: die Racemisationsgeschwindigkeit des Bromids war noch gar nicht bestimmt, diejenige des Jodids betrug bei 25° 0.001, während die von v. Halban gefundene Spaltungskonstante 0.0004 (im Mittel) betrug. Diese Unstimmigkeit ließ die Möglichkeit offen, daß die Racemisation außer durch Spaltung auch durch intramolekulare Vorgänge mitbestimmt sein könnte, zumal in dem aktiven Methyl-allyl-tetrahydrochinoliniumjodid ein Salz gefunden war, das schon in methylalkoholischer Lösung mit außerordentlicher Geschwindigkeit racemisiert wird³⁾, und welches in diesem Lösungsmittel nach den bisherigen Erfahrungen beständig sein mußte. Zur Klärung dieser wichtigen Frage haben wir einerseits die noch fehlenden Racemisationskonstanten der Bromide ermittelt, andererseits uns bemüht, den thermischen Zerfall nach verschiedenen Methoden kinetisch zu untersuchen. Außer der von v. Halban benutzten Titrationsmethode wurde mit gutem Erfolg auf kryoskopischem Wege die zeitliche Änderung des Molekulargewichtes der Ammoniumsalze in Bromoform-

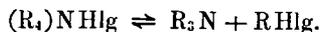
¹⁾ Vergl. W. J. Pope und Harwey, Journ. Chem. Soc. **79**, 828 [1901] und E. Wedekind, Ztschr. f. physik. Chem. **45**, 241.

²⁾ Ztschr. f. Elektrochem. **1907**, 57.

³⁾ E. und O. Wedekind, diese Berichte **40**. 4450 [1907].

lösung ermittelt; auch gewichtsanalytisch konnte in einem Falle die zeitliche Abnahme des Salzgehaltes durch direkte Fällung mit Äther bestimmt werden. Die Titration erwies sich in der von v. Halban angegebenen Ausführungsart nicht als zuverlässig genug und wurde von uns in folgender Weise modifiziert: durch Ausschütteln der Chloroformlösung mit viel Wasser wurde das noch ungespaltene Salz vollkommen in wäßrige Lösung gebracht und in der üblichen Weise bestimmt; die auf diese Weise im Chloroform zurückgehaltenen Spaltungsprodukte (in erster Linie Halogenalkyle) konnten so auf die Titration nicht mehr störend einwirken¹⁾.

Nach den angedeuteten Methoden wurden mehrere Salze, sowohl Jodide als auch Bromide, untersucht; es ergab sich in allen Fällen, daß die Geschwindigkeitskonstanten der Zersetzung und der Inaktivierung genügend gut übereinstimmen. Die Ammoniumsalze zerfallen also in den untersuchten Lösungsmitteln in Tertiärbasen und Halogenalkyle, ein Vorgang, der sich bei den aktiven Modifikationen zugleich durch eine Drehungsabnahme von gleicher Geschwindigkeit zu erkennen gibt. Demgemäß müssen auch aktive und inaktive Salze derselben Base dieselbe Zersetzungsgeschwindigkeit haben. eine Folgerung, die durch unsere Messungen durchaus bestätigt wurde (s. die weiter unter stehende Tabelle über Propyl-methyl-phenyl-benzylammoniumjodid). Aus demselben Grunde haben aktive und inaktive Modifikationen desselben Salzes gleiche Spaltungsgleichgewichte; v. Halban hatte auf Grund einer nicht näher ausgeführten Überlegung²⁾ die Behauptung aufgestellt, daß sich die Gleichgewichtskonstanten der Spaltung des aktiven und inaktiven Salzes — falls keine racemische Verbindung vorliegt — wie 2:1 verhalten müßten. Die Lage des Gleichgewichtes ist bei den Jodiden und Bromiden erheblich verschieden: bei ersteren findet man ca. 6 % unverändertes Salz, bei den Bromiden dagegen 40—50 % (bei 25°). Die spontane thermische Dissoziation und die damit Hand in Hand gehende Racemisation stellt somit einen umkehrbaren Vorgang dar, welcher durch folgendes allgemeine Schema dargestellt wird:



Der Lösungszustand ist indessen nicht so einfach, wie er auf Grund obiger Gleichung erscheinen könnte: kryoskopische Messungen

¹⁾ Auch werden auf diese Weise die unangenehmen Emulsionen der nicht mischbaren Solvenzien vermieden.

²⁾ Vergl. Ztschr. f. Elektrochem. 1907, 58, Fußnote I.

in Bromoformlösung zeigten nämlich, daß die untersuchten Ammoniumsalze Doppelmole¹⁾ bilden, wie aus folgenden Beispielen erhellt:

Propyl-methyl-phenyl-benzyl-ammoniumbromid: Ber. Mol.-Gew. 320. Gef. 705.

Allyl- » » » » » » » 318. » 765.

» » » » » *d*-camphersulfonat:

Ber. Mol.-Gew. 470. Gef. 964.

Es gelang uns auch, das Vorhandensein von Doppelnolen in Chloroformlösung nachzuweisen und zwar mit Hilfe des Verteilungssatzes, da ebullioskopische und kryoskopische Methoden nicht in Betracht kamen. Die zeitliche Beobachtung der Veränderung der Gefrierpunktsdepression in Bromoformlösung führte, wie schon angedeutet, zu einer Geschwindigkeitskonstante von derselben Größenordnung, wie bei der titrimetrischen Methode. Durch Leitfähigkeitsmessungen konnte auch das Vorhandensein von Ionen nachgewiesen werden; Beobachtungen über die zeitliche Abnahme der Leitfähigkeit, welche ungefähr von der Größenordnung des destillierten Wassers ist, ergaben eine vierte Methode, um die zeitliche Zustandsänderung der gelösten Salze zu messen. Da wir über die zuletzt erwähnten Beobachtungen an anderem Orte ausführlich zu berichten gedenken, so beschränken wir uns an dieser Stelle auf eine Wiedergabe derjenigen Messungsergebnisse, die als Belege für die Übereinstimmung der Konstanten von Spaltung und Drehungsabnahme dienen sollen.

Allyl-methyl-phenyl-benzyl-ammoniumjodid bei 25°.

Drehungsabnahme			Titration (0.5 in 50 ccm CHCl ₃)			Wägung		
t	α	K	t	ccm $\frac{1}{40} n. AgNO_3$	K	t	mmg	K
—	1.00	—	—	5.4	—	—	105	—
99	0.80	0.00099	290	2.7	0.0010	405	38	0.001
154	0.65	0.0012	465	1.6	0.0011			
211	0.57	0.0011						
359	0.35	0.0010						

¹⁾ Von einem nicht quartären Ammoniumsalz, dem Dimethylammoniumchlorid, hat A. Hantzsch bewiesen, daß es in Chloroformlösung tri- bzw. tetramolekular gelöst ist, s. diese Berichte **38**, 1045 [1905]; vergl. auch W. Herz und M. Lewy, Chem. Zentralbl. **1906**, I, 1728.

²⁾ Zu allen Titrationen wurden Proben von 5 ccm von der Chloroformlösung genommen.

Allyl-methyl-phenyl-benzyl-ammoniumjodid bei 35°.
0.2 g in 20 ccm CHCl_3 .

Drehungsabnahme			Titration mit $\frac{1}{40} n. \text{AgNO}_3$		
t	α	K	t	ccm	K
—	0.90	—	—	3.2	—
40	0.65	0.0035	37	2.3	0.0039
155	0.17	0.0047	130	0.8	0.0046

Propyl-methyl-phenyl-benzyl-ammonium-jodid bei 25°.
0.2:20 ccm CHCl_3 .

Drehungsabnahme			Titration (m. d. aktiven Salzausgeführt)		
t	α	K	t	ccm AgNO_3	K
—	0.94	—	—	6.8	0.00097
125	0.68	0.0011	120	5.2	0.0012
240	0.45	0.0013	300	3.0	0.0012
360	0.29	0.0014	360	2.4	—

Allyl-methyl-phenyl-benzyl-ammonium-bromid bei 25°.
0.2 in 15 ccm CHCl_3 0.5 in 25 ccm CHCl_3

Drehungsabnahme			Titration		
t	α	K	t	ccm $\frac{1}{40} n. \text{AgNO}_3$	K
—	1.75	—	—	12.5	—
260	1.55	0.00016	252	11.3	0.00017
416	1.46	0.00016	367	11.0	0.00015
600	1.35	0.00017	—	—	—

Allyl-methyl-phenylbenzyl-ammonium-bromid bei 35°.
1.0 g:50 ccm CHCl_3 .

Drehungsabnahme			Titration		
t	α	K	t	ccm AgNO_3	K
—	2.00	—	—	15.5	—
170	1.60	0.00056	180	12.4	0.00052
432	1.10	0.00060	450	9.0	0.00052

Allyl-methyl-phenyl-benzyl-ammonium-bromid bei 45°.
1 g in 50 ccm CHCl₃.

Drehungsabnahme			Titration		
t	α	K	t	ccm 1/40 n. AgNO ₃	K
—	1.23	—	—	12.3	—
30	1.05	0.0023	45	9.5	0.0025
75	0.82	0.0023	175	4.1	0.0027
200	0.40	0.0024	245	2.6	0.0027
330	0.17	0.0026			

Um die Frage zu entscheiden, ob die Fähigkeit, quartäre Ammoniumsalze zu spalten, nur eine Eigenschaft des Chloroforms und Bromoforms ist oder nicht, haben wir andere Lösungsmittel auf ihre Spaltungsfähigkeit untersucht. Ein positives Ergebnis lieferte zunächst das Tetrachloräthan. Da eine Spaltung der Salze in Alkohol und Wasser selbst bei längerem Erwärmen auf 45° nicht beobachtet werden konnte, so lag die Vermutung nahe, daß nur Lösungsmitteln mit kleiner Dielektrizitätskonstante ¹⁾ diese Fähigkeit zukomme. Es wurden daher Benzol, Schwefelkohlenstoff und Äthylenbromid untersucht. Da die Salze in diesen Flüssigkeiten praktisch unlöslich sind, so wurden Mischungen mit geringen Mengen Alkohol ²⁾ angewendet. Die Untersuchungen wurden an den aktiven Bromiden polarimetrisch ausgeführt. Es konnte bei allen eine Abnahme der Drehung beobachtet werden, die den spaltenden Einfluß dieser Lösungsmittel beweist.

20 ccm Tetrachloräthan
mit 0.1 g Allyl-methyl-phenyl-
benzyl-ammonium-bromid
bei Zimmertemperatur (Mittel 20°)

t	α	K
—	0.54	—
5760	0.13	0.00011

18 ccm Äthylenbromid + 2 ccm
Alkohol mit 0.1 g Allyl-methyl-
phenyl-benzyl-ammonium-
bromid bei 20°.

t	α	K
—	0.50	—
5760	0.28	0.000043

¹⁾ Die Dielektrizitätskonstanten der von uns untersuchten Lösungsmittel sind die folgenden: Chloroform 5, Bromoform 4.5, Äthylenbromid 4.8, Benzol 2.4, Schwefelkohlenstoff 2.6, während die nichtspaltenden bzw. nicht racemisierenden Solventien Wasser und Äthylalkohol die Dielektrizitätskonstanten 80 bzw. 26 haben. Der Halogengehalt der zuerst untersuchten Lösungsmittel hat also mit der racemisierenden Wirkung nichts zu tun.

²⁾ Alkohol wirkt verzögernd auf den Spaltungsvorgang; die reinen Lösungsmittel würden also in Wirklichkeit schneller racemisieren, als wir gefunden haben.

0.1 g Allyl-methyl-phenyl-benzyl-ammoniumbromid
in 17 ccm Benzol + 3 ccm Alkohol bei 45°.

t	α	K
0	0.68	—
375	0.37	0.0007

0.08 g Allyl-methyl-phenyl-benzyl-ammoniumbromid
in 17 ccm Benzol + 3 ccm Alkohol bei 20°.

t	α	K
0	0.37	—
24 500	0.05	0.000035

0.1 g Allyl-methyl-phenyl-benzyl-ammoniumbromid
in 16 ccm Schwefelkohlenstoff + 4 ccm Alkohol.

t	α	K
0	0.53	—
17 200	0.24	0.00002

Schließlich soll nicht unerwähnt bleiben, daß wir — von der anderen Seite des Gleichgewichts ausgehend — auch die Bildungsgeschwindigkeit eines asymmetrischen Ammoniumsalzes in Chloroformlösung gemessen haben; auch fanden wir neuerdings, daß die spontane Dissoziation der quartären Ammoniumsalze von der Anwesenheit bestimmter Radikale bedingt wird.

Die Untersuchung wird nach verschiedenen Richtungen — auch mit aliphatischen Ammoniumbasen — fortgesetzt.

Tübingen, Anfang Juli 1908.

Nachschrift bei Erscheinen des Heftes 11 dieser »Berichte«.

Nachdem die Redaktion mir mit Rücksicht auf die am 11. Juli in Heft 11 dieser »Berichte« (S. 2417) erschienenen Abhandlung von H. v. Halban unser Manuskript wieder zur Verfügung gestellt hat, um auf die denselben Gegenstand betreffende Publikation noch Bezug nehmen zu können, möchte ich an dieser Stelle sofort ein Mißverständnis richtig stellen, das in dem 3. Absatz der v. Halbanschen Abhandlung (S. 2417) zum Ausdruck gekommen ist: es heißt dort: »In einer vor kurzem veröffentlichten Arbeit haben E. und O. Wedekind und F. Paschke die Drehungsabnahme wieder durchweg als

Racemisation bezeichnet«. Aus dem Zusammenhang ergibt sich daß Hr. v. Halban infolge des von uns gebrauchten Ausdrucks »Racemisation« zu der Ansicht gelangt ist, daß ich in Bezug auf den Mechanismus der Drehungsabnahme prinzipiell abweichender Meinung sei. Indessen wurde das Wort Racemisation in der oben erwähnten Arbeit (diese Berichte 41, 1029 ff. [1908]) nur im Sinne von Inaktivierung gebraucht, ohne über den eigentlichen Vorgang etwas aussagen zu sollen. Die Bezeichnung »Autoracemisation« gedenke ich im übrigen — namentlich soweit es sich um aktive Bromide handelt — nicht fallen zu lassen, da dieses Wort von Anfang an zur Bezeichnung des diskutierten Vorganges gedient hat, und da überdies aus unseren Versuchen hervorgeht, daß die aktiven Salze nach eingetretenem Gleichgewicht sich etwa zur Hälfte als racemische Formen zurückgebildet haben.

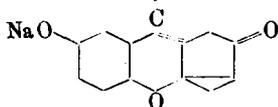
Auf einige Einzelheiten gedenken wir gelegentlich der in Aussicht gestellten ausführlichen Arbeit zurückzukommen.

Berichtigungen.

Jahrgang 41, Heft 11, S. 2452. Die beiden Formeln müssen lauten:



Jahrgang 41, Heft 11, S. 2453. Die linksstehende Formel muß lauten:
C₆H₄.COONa



Jahrgang 41, Heft 11, S. 2457. Von den vier oben befindlichen Formeln muß die letzte lauten:

