

Eineugen der ätherischen Lösung stattgefunden hatte, wurde die ätherische Lösung von den Krystallen abgegossen; nachdem der Kolben mit Wasserstoff gefüllt worden war, ließ man dann die Benzol-lösung der Magnesiumverbindung zufließen. Es trat Erwärmung und dunkelgrüne Färbung ein.

Man erhielt neben 0.11 g Peroxyd 0.7 g eines schwarzen, in Benzol unlöslichen Pulvers. Es ist in Alkalien mit blauer Farbe löslich.

α -Naphthochinon ergab bei der Einwirkung auf Triphenylmethylmagnesiumchlorid 1 g Peroxyd neben 0.3 g α -Hydronaphthochinon vom Schmp. 173°, das durch Oxydation in Naphthochinon verwandelt werden konnte.

β -Naphthochinon ergab neben 0.8 g Peroxyd und 5.2 g Triphenylmethan 7.7 g eines schwarzen, sehr schwer löslichen Pulvers, das als identisch mit dem von Stenhouse und Groves¹⁾ entdeckten Dinaphthylidichinhydrone erkannt wurde. Der Körper löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit tiefgrüner Farbe. Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig oder mit konzentrierter Salpetersäure erhält man das von Stenhouse und Groves beschriebene orangefarbene Dinaphthylidichinon.

208. E. Wedekind und F. Paschke: Über den Einfluß der Konstitution auf die Zerfallsgeschwindigkeit quartärer Ammoniumsalze.

(40. Mitteilung²⁾ über das asymmetrische Stickstoffatom.)

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingeg. am 18. April 1910; mitget. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Schon vor einigen Jahren — bevor es also gelang, den Mechanismus der sogenannten Autoracemisation optisch-aktiver Ammoniumsalze zu erklären³⁾ — wies der eine⁴⁾ von uns darauf hin, daß die Geschwindigkeit dieses Vorganges nicht nur vom Lösungsmittel, sondern auch von der chemischen Natur der Anionen und Kationen ab-

¹⁾ Ann. d. Chem. **194**, 202 [1878].

²⁾ Die 39. Mitteilung (Kinetik des Zerfalls quartärer Ammoniumsalze in Chloroform) erscheint in der Zeitschrift für physikalische Chemie; die beiden vorletzten Mitteilungen s. diese Berichte **42**, 2138 und 2142 [1909].

³⁾ E. Wedekind und F. Paschke, diese Berichte **41**, 2659 [1908]; vergl. H. v. Halban, *ibid.* **41**, 2417 [1908].

⁴⁾ E. Wedekind, Ztschr. f. Elektrochem. **12**, 332, 333 [1906].

hängig sei. In Gemeinschaft mit O. Wedekind konnten wir dann feststellen ¹⁾, daß der Einfluß der Anionen sich insofern scharf abgrenzen läßt, als nur die Halogensalze (ausgenommen die Fluoride) in chloroformischer Lösung Autoracemisation erleiden, und zwar die Jodide schneller als die Bromide, und diese wieder schneller als die Chloride. In Bezug auf den Einfluß des Kations wurden die verschiedenartigsten Abstufungen der Reaktionsgeschwindigkeiten vorausgesehen und vermutet, daß gewisse Jodide in Chloroformlösung nicht weniger beständig sind, als die Salze der betreffenden Basen mit Sauerstoffsäuren: »solche Verbindungen werden unter asymmetrischen Basen zu suchen sein, welche nur fette, gesättigte Radikale enthalten, denn ungesättigte, reaktive Gruppen, wie Allyl, Benzyl und Phenyl, setzen die Basizität herab und erhöhen die Tendenz zur Dissoziation« ¹⁾.

Eine systematische Untersuchung über die Zerfallsgeschwindigkeiten der verschiedensten quartären Ammoniumsalze hat diese Vermutung der Hauptsache nach bestätigt und andererseits definitiv darüber Aufschluß gegeben, welche Radikale in dem Ammoniumkomplex vorhanden sein müssen, damit der Zerfall überhaupt in meßbarer Weise eintritt; auch gelang es nunmehr in einem genauer untersuchten Falle, die Richtung des Zerfalls festzustellen, d. h. zu ermitteln, welches Radikal abgestoßen wird.

Aus den bisherigen Untersuchungen war nicht zu entnehmen, ob der Zerfall der quartären Ammoniumhalogenide in bestimmten Lösungsmitteln eine allgemeine Reaktion darstellt oder nicht; die einleitenden Sätze in der letzten Veröffentlichung von Hans v. Halbau ²⁾ sprechen sogar eher für die erste Möglichkeit. Als wesentliches Resultat unserer eigenen Untersuchung sei die Tatsache vorweggenommen, daß die spontane Zerfallsreaktion in Chloroform sich auf solche quartäre Ammoniumsalze der **aromatischen** Reihe beschränkt, welche außer dem Arylrest noch ein ungesättigtes bzw. reaktives Radikal enthalten.

Der Einfluß der chemischen Konstitution des Kations auf die Racemisationsgeschwindigkeit der optisch-aktiven Formen zeigte sich zuerst bei der kinetischen Untersuchung ³⁾ des *d*-Propyl- bzw. *l*-Isobutyl-benzyl-methyl-phenyl-ammoniumjodids (das Isobutylsalz racemisierte sich ungefähr fünfmal so schnell, wie das Propylsalz), und

¹⁾ Vergl. diese Berichte 41, 1029 ff. [1908].

²⁾ Vergl. Ztschr. f. physikal. Chem. 67, 129 [1909].

³⁾ Ztschr. f. Elektrochem. 12, 331, 332, [1906].

darauf bei dem quantitativen Vergleich¹⁾ der Propylbase mit der entsprechenden Allylbase, und zwar racemisiert sich das Jodid der ersteren etwa $1\frac{1}{2}$ -mal so schnell, wie das Jodid der Allylbase (das Propyl-bromid zerfällt sogar zweimal 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 etwas stabilisierende Wirkung auf die Racemisierungstendenz.

Durch das von Wedekind und Fröhlich¹⁾ beschaffte Material wurde es uns dann ermöglicht, die Racemisationsgeschwindigkeiten von zwei aktiven, strukturisomeren Salzen zu vergleichen; es handelte sich um das *l-n*-Butyl- bzw. -Isobutyl-benzyl-methyl-phenyl-ammoniumjodid. Die Ergebnisse sind aus den folgenden beiden Tabellen zu ersehen:

<i>l-n</i> -Butyl-benzyl-methyl-phenyl-ammoniumjodid 1 % in Chloroform bei 25°			<i>l</i> -Isobutyl-benzyl-methyl-phenyl-ammoniumjodid 1.5 % in Chloroform bei 25°		
t	α	k	t	α	k
0	1.63	—	0	3.1	—
35	1.51	$0.95 \cdot 10^{-3}$	30	2.39	$3.7 \cdot 10^{-3}$
112	1.27	$0.97 \cdot 10^{-3}$	55	1.89	$3.9 \cdot 10^{-3}$
192	1.04	$1.0 \cdot 10^{-3}$	90	1.22	$4.5 \cdot 10^{-3}$
320	0.74	$1.1 \cdot 10^{-3}$	110	1.00	$4.5 \cdot 10^{-3}$
			140	0.70	$4.6 \cdot 10^{-3}$
			165	0.48	$4.9 \cdot 10^{-3}$

Nimmt man mit Rücksicht auf den starken »Gang« der Geschwindigkeitskoeffizienten²⁾ (namentlich bei dem Isobutylsalz) das Mittel aus den erhaltenen Zahlen, so ergibt sich, daß das Isobutylsalz bei 25° ungefähr viermal so schnell zerfällt, wie das *n*-Butylsalz. Die verzweigte Kette in ersterem wirkt also auflockernd auf den Molekülverband; das *n*-Butylsalz ist das beständigere.

Um nun die Frage zu entscheiden, welche Radikale überhaupt für einen meßbaren Zerfall in Chloroformlösung maßgebend sind, haben wir zunächst eine Reihe von quartären Ammoniumsalzen dargestellt, in welchen die in Betracht kommenden Radikale zweckent-

¹⁾ Vergl. u. a. diese Berichte **38**, 3438, 3933 [1905]; **39**, 4437 [1906]; **40**, 1001, 1009, 1646 [1907].

²⁾ Dieser »Gang« ist auf das Vorhandensein von Doppelmolekeln zurückzuführen; mit Hilfe des Dissoziationsgrades für die verschiedenen Konzentrationen lassen sich die wahren Geschwindigkeitskonstanten ermitteln; Näheres s. in der **39**. Mitteilung (Ztschr. für physikal. Chem.).

sprechend variiert waren; dieselben wurden wiederholt umkrystallisiert und durch Halogenbestimmungen auf Reinheit und Identität geprüft. Es handelte sich um folgende Salze:

Tetraäthyl-ammoniumjodid (aus Triäthylamin und Jodäthyl).

0.127 g Sbst.: 19.5 ccm $\frac{1}{40}$ -AgNO₃.

Ber. J 49.49. Gef. J 48.7.

Triäthyl-allyl-ammoniumjodid (aus Triäthylamin und Allyljodid).

0.205 g Sbst.: 30.8 ccm $\frac{1}{40}$ -AgNO₃.

Ber. J 47.18. Gef. J 47.63.

Triäthyl-benzyl-ammoniumjodid (aus Triäthylamin und Benzylbromid und folgender Umsetzung des Bromides mit Jodkaliumlösung).

0.1655 g Sbst.: 20.65 ccm $\frac{1}{40}$ -AgNO₃.

Ber. J 39.77. Gef. J 39.43.

Diäthyl-methyl-phenyl-ammoniumjodid (aus Diäthylanilin und Methylsulfat und folgender Umsetzung mit Jodkaliumlösung).

0.214 g Sbst.: 29.5 ccm $\frac{1}{40}$ -AgNO₃.

Ber. J 43.61. Gef. J 43.7.

Diäthyl-allyl-phenyl-ammoniumjodid (aus Diäthylanilin und Allyljodid).

0.166 g Sbst.: 21 ccm $\frac{1}{40}$ -AgNO₃.

Ber. J 40.03. Gef. J 40.10.

Diäthyl-benzyl-phenyl-ammoniumbromid (aus Diäthylanilin und Benzylbromid).

0.246 g Sbst.: 30.4 ccm $\frac{1}{40}$ -AgNO₃.

Ber. Br 24.99. Gef. Br 24.72.

Diäthyl-benzyl-phenyl-ammoniumjodid (aus dem Bromid durch Umsetzung mit Jodkaliumlösung).

0.2648 g Sbst.: 29.5 ccm $\frac{1}{40}$ -AgNO₃.

Ber. J 34.57. Gef. J 35.33.

Dimethyl-benzyl-phenyl-ammoniumbromid (aus Dimethylanilin und Benzylbromid).

0.195 g Sbst.: 26.6 ccm $\frac{1}{40}$ -AgNO₃.

Ber. Br 27.39. Gef. Br 27.27.

Dibenzyl-methyl-phenyl-ammoniumjodid (aus Methyl-benzylanilin und Benzylbromid und folgender Umsetzung mit Jodkaliumlösung).

0.307 g Sbst.: 29.65 ccm $\frac{1}{40}$ -AgNO₃.

Ber. J 30.56. Gef. J 30.52.

Diese Salze wurden sämtlich in 1- bzw. 2-proz. chloroformischen Lösungen auf eine event. zeitliche Verminderung ihrer Halogenionen-Konzentration geprüft, und zwar bei relativ hohen Temperaturen (35°

und 45°), damit wir auch einen sehr langsamen Zerfall erkennen und messen konnten¹⁾.

Die Messungen wurden durch Titration mit Silbernitrat nach Volhard vorgenommen, und zwar zuerst nach der ursprünglichen v. Halbanschen Arbeitsweise²⁾, d. h. unter Zugabe von Alkohol (um die Verteilung zu beschleunigen). Es zeigte sich indessen, daß der Alkoholzusatz nicht ohne Einfluß auf das Resultat ist, wie man schon aus der Tatsache entnehmen kann, daß bei Verwendung von alkoholischer (statt wäßriger) Silbernitratlösung der Anfangstiter — auch bei leicht zerfallenden Salzen — konstant bleibt; durch Alkoholzusatz wird also die Konstante mehr oder weniger verkleinert. Da uns Versuche über die Verteilung³⁾ der Ammoniumsalze zwischen Wasser und Chloroform gezeigt hatten (vergl. die demnächst in der Ztschr. f. physik. Chemie erscheinende Abhandlung), daß bei einem großen Überschuß von Wasser die Salze praktisch vollkommen in dieses übergehen, so wurde dieser Umstand zur Trennung des Salzes von seinen störenden Spaltungsprodukten nutzbar gemacht, und zwar in folgender Weise: Proben von 5 bzw. 10 ccm der chloroformischen Salzlösungen wurden mit 125 ccm Wasser ausgeschüttelt, worauf dieses im Scheidetrichter vom Chloroform getrennt wurde. Die Ausschüttelung wurde dann mit einer weiteren Menge Wasser wiederholt; die vereinigten wäßrigen Auszüge enthalten nur das ionisierte Salz, während die Spaltungsprodukte im Chloroform zurückbleiben. Der wäßrige Anteil wurde dann mit $\frac{1}{40}$ -n. Silbernitratlösung titriert.

Die oben angeführten Salze ließen sich nun nach dieser Untersuchungsmethode in zwei Gruppen einteilen: in solche, welche auch bei 45° keinen meßbaren Zerfall anzeigen, und in solche, welche mit verschiedenen Geschwindigkeiten gespalten werden.

¹⁾ Der hohe Temperaturkoeffizient des Ammoniumzerfalls wurde schon früher nachgewiesen, s. diese Berichte 41, 1034 [1908]; vergl. H. v. Halban, Ztschr. f. phys. Chem. 67, 168 ff. [1909].

²⁾ Ztschr. f. Elektrochem. 13, 57 [1907].

³⁾ Die Ammoniumsalze verhalten sich gegen Wasser und Chloroform ähnlich wie Pikrinsäure bei der Verteilung zwischen Wasser und Benzol. Obwohl die Salze in Wasser und Chloroform keine wesentlichen Löslichkeitsunterschiede zeigen, so gehen sie doch in Anwesenheit eines großen Überschusses von Wasser in dieses beinahe vollkommen über; infolge der starken elektrolytischen Dissoziation der Salze in Wasser wird die Konzentration der normalen Molekeln sehr herabgedrückt. Zur Aufrechterhaltung des konstanten Teilungsverhältnisses muß die Konzentration derselben in der Chloroform-Phase ebenfalls heruntergehen und schließlich fast gleich Null werden.

Die praktisch beständigen Ammoniumsalze sind die folgenden:

- a) Tetraäthyl-ammoniumjodid,
 b) Triäthyl-allyl-ammoniumjodid
 c) Triäthyl-benzyl-ammoniumjodid,
 und d) Diäthyl-phenyl-methyl-ammoniumjodid.

Die übrigen Salze — Diäthyl-benzyl-phenyl-ammoniumbromid, Dimethyl-benzyl-phenyl-ammoniumbromid, Diäthyl-benzyl-phenyl-ammoniumjodid, Dibenzyl-methyl-phenyl-ammoniumjodid und Diäthyl-allyl-phenyl-ammoniumjodid — erleiden in chloroformischer Lösung thermische Dissoziation; das Nähere ist aus den folgenden Tabellen zu ersehen:

e) Diäthyl-benzyl-phenyl-ammoniumbromid, 2%.

f) Dimethyl-benzyl-phenyl-ammoniumbromid, 2%.

35°			45°			45°		
t	5 ccm = $\frac{n}{40}$ -AgNO ₃	k	k	5 ccm = $\frac{n}{40}$ -AgNO ₃	t	t	5 ccm = $\frac{n}{40}$ -AgNO ₃	k
0	12.5	—	—	12.5	0	0	13.7	—
45	10.45	1.7 · 10 ⁻³	5.4 · 10 ⁻³	8.7	29	40	12.2	1.2 · 10 ⁻³
85	8.9	1.7 · 10 ⁻³	6.1 · 10 ⁻³	6.3	49	105	10.0	1.3 · 10 ⁻³
170	6.6	1.6 · 10 ⁻³	6.7 · 10 ⁻³	2.95	94	190	7.65	1.3 · 10 ⁻³
—	—	—	3.0 · 10 ⁻³	0.3	204	—	—	—

g) Diäthyl-benzyl-phenyl-ammoniumjodid, 1%.

h) Dibenzyl-methyl-phenyl-ammoniumjodid, 1%.

35°			45°			35°		
t	10 ccm = $\frac{n}{40}$ -AgNO ₃	k	k	10 ccm = $\frac{n}{40}$ -AgNO ₃	t	t	10 ccm = $\frac{n}{40}$ -AgNO ₃	k
0	9.85	—	—	8.4	0	0	4.1	—
15	7.65	7.3 · 10 ⁻³	2.5 · 10 ⁻²	6.3	5	20	3.45	3.7 · 10 ⁻³
35	4.6	9.4 · 10 ⁻³	3.5 · 10 ⁻²	3.75	10	45	2.35	5.3 · 10 ⁻³
70	1.4	12.0 · 10 ⁻³	3.9 · 10 ⁻²	2.2	15	80	1.1	7.1 · 10 ⁻³
—	—	—	4.2 · 10 ⁻²	1.2	20	—	—	—

i) Diäthyl-allyl-phenyl-ammoniumjodid, 2 %.

35°			45°		
t	$\frac{5 \text{ ccm} =}{40} \frac{n}{-AgNO_3}$	k	k	$\frac{5 \text{ ccm} =}{40} \frac{n}{-AgNO_3}$	t
0	12.1	—	—	12.45	0
120	10.8	$4.2 \cdot 10^{-4}$	$1.4 \cdot 10^{-3}$	11.3	30
237	9.7	$4.1 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	8.55	110
—	—	—	$1.6 \cdot 10^{-3}$	5.35	227
—	—	—	$1.8 \cdot 10^{-3}$	2.8	357

Die Geschwindigkeitskoeffizienten zeigen zwar bei relativ schnellem Zerfall denselben »Gang«, wie bei den asymmetrischen Ammoniumsalzen, infolge der ziemlich erheblichen Unterschiede eignen sich die Zahlen aber dennoch zum Vergleich.

Aus den Tabellen geht ohne weiteres hervor, daß nur solche Salze zerfallen, welche zwei bestimmte Radikale enthalten und zwar 1. Phenyl (Aryl) und 2. Benzyl oder Allyl. Ein reaktives Radikal allein genügt nicht (Beständigkeit der Salze b, c und d).

Die Reaktionsgeschwindigkeiten der zerfallenden Ammoniumsalze sind im übrigen sehr verschieden; bei sonst gleichem Bau der Molekel bewirkt Benzyl einen zwanzigmal schnelleren Zerfall als Allyl, wie der Vergleich von g) und i) (Benzyl- bzw. Allyl-diäthyl-phenyl-ammoniumjodid) lehrt.

Aus dem mitgeteilten Zahlenmaterial ist dann noch Folgendes zu entnehmen: Bei den Phenyl und Benzyl enthaltenden Salzen hängt die relative Stabilität der Molekel außerdem noch von der chemischen Natur der zwei übrigen Radikale ab; offenbar sind zwei Methylgruppen der Festigkeit am günstigsten, denn Dimethyl-benzyl-phenyl-ammoniumbromid (f) hat die kleinste Zerfallsgeschwindigkeit unter den Salzen der Benzyl-Phenyl-Reihe, und Allyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniumbromid ¹⁾ ($K = 2.4 \cdot 10^{-3}$ bei 45°) zerfällt gerade noch einmal so schnell. Da sowohl Allyl-methyl-benzyl-phenyl- und Propyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniumbromid, als auch Allyl- und *n*-Butyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniumjodid je ungefähr die gleichen Zerfallskonstanten haben, so kommt man zu dem Schluß, daß der Ersatz einer Methylgruppe im Stoff f) durch eine normale Kohlenstoffkette — so weit die Beobachtungen reichen, unabhängig von der Größe der letzteren — die Zerfallsgeschwindigkeit des Salzes ungefähr verdoppelt. Ist die Kette jedoch verzweigt, so tritt eine abermalige Verminderung der

¹⁾ Diese Berichte 41, 2663 [1908].

Festigkeit des Molekülverbandes ein, wie der Vergleich von *n*-Butyl- und Isobutyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniumjodid (s. o.) gezeigt hat.

Wird auch die zweite Methylgruppe des Salzes (f) durch ein anderes — kohlenstoffreicheres — Radikal ersetzt, so nimmt die Stabilität abermals ungefähr um ebensoviel ab, als beim Ersatz der ersten Methylgruppe, denn Diäthyl-benzyl-phenyl-ammoniumbromid (e) zerfällt fünfmal so schnell wie Dimethyl-benzyl-phenyl-ammoniumbromid (f). Am deutlichsten tritt diese Abhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit von der Konstitution des Kations hervor, wenn man diejenige des Salzes (f) gleich 1 setzt, wie aus der folgenden kleinen Tabelle zu ersehen ist:

R ₁ bzw. R ₂ ersetzt durch	Zerfallsgeschwindigkeit
2 Methylgruppen	1
Methyl + Propyl	2
Methyl + Allyl	2
Methyl + <i>n</i> -Butyl	2
Methyl + <i>iso</i> -Butyl	8
2 Äthylgruppen	5

Die kinetische Untersuchungsmethode gestattet also, die relative Stabilität solcher quartärer Ammoniumsalze messend zu vergleichen, welche in chloroformischer Lösung spontan zerfallen. Es ist gewiß nicht ohne Interesse festzustellen, daß die Beständigkeit der Salz-molekeln in erster Linie durch ungesättigte, d. h. energiereiche, Radikale beeinflusst wird, in zweiter Linie erst durch das zunehmende Gruppen-gewicht bzw. durch räumliche Faktoren (Verzweigung der Kohlenstoffketten).

Nachdem so festgestellt war, daß quartäre Ammoniumsalze nur dann spontan zerfallen, wenn sie nicht nur einen aromatischen Rest, sondern außerdem noch die Radikale Benzyl oder Allyl enthalten¹⁾, wandten wir uns der weiteren Aufgabe zu, die Richtung der Spaltung zu bestimmen.

Der starke Geruch²⁾ chloroformischer Lösungen benzylhaltiger Ammoniumsalze nach Benzylbromid bzw. -jodid hatte zwar von jeher

¹⁾ Was hier für Chloroformlösungen nachgewiesen wurde, wird auch für Bromoform gelten, welches dieselbe spaltende Wirkung hat wie Chloroform (vergl. diese Berichte 41, 1033 [1908]); für die übrigen dissoziierenden Lösungsmittel mit kleiner Dielektrizitätskonstante, wie Tetrachloräthan, Äthylenbromid, Benzol, Schwefelkohlenstoff usw., muß dieser Nachweis noch erbracht werden.

²⁾ Vergl. u. a. E. Wedekind, diese Berichte 35, 767 [1902].

die Abstoßung dieses Radikals angezeigt, es war aber noch nie bewiesen worden, daß die Spaltung wirklich nur in dieser einen Richtung verläuft. Die exakte Beantwortung dieser Frage gestaltete sich schwieriger als man glauben sollte, da der Trennung der im Gleichgewicht mit unverändertem Salz stehenden Spaltungsprodukte die Zersetzlichkeit des Halogenbenzyls und die Tendenz zur Wiedervereinigung der Komponenten entgegenstand. Wir mußten uns daher zunächst auf einen verhältnismäßig einfachen Fall beschränken, indem wir das basische Spaltungsprodukt des Diäthylbenzylphenylammoniumbromids bestimmten.

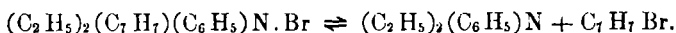
7.5 g dieses Salzes wurden in 800 cem Chloroform gelöst und im Thermostaten mehrere Stunden auf 45° gehalten, bis die Titriermethode in einer Probe keine Halogenionen mehr anzeigte. Alsdann wurde einige Zeit Chlorwasserstoffgas eingeleitet und schließlich die ganze Flüssigkeit im Salzsäurestrom unter vermindertem Druck destilliert. Das übergegangene Lösungsmittel roch stark nach Benzylbromid, während im Kolben eine Salzmasse hinterblieb, die nach dem Waschen mit Äther und nach völligem Trocknen im Exsiccator 4.5 g wog (für salzsaures Diäthylanilin berechnen sich 4.4 g).

Da eine Analyse des aus Benzol umkrystallisierten Salzes die Anwesenheit von etwas Hydrobromid anzeigte, so wurden 2.7 g desselben mittels Kalilauge in die freie Base übergeführt (erhalten 1.9 g statt 2.2 g); dieselbe zeigte den Kochpunkt 212° bei 739 mm (Diäthylanilin siedet nach Kahlbaum¹⁾ bei 212.4° unter 700 mm Druck). Das aus der Base gewonnene Chloroplatinat wurde analysiert:

0.2465 g Subst.: 0.068 g Pt.

(C₁₀H₁₃N, HCl)₂PtCl₄. Ber. Pt 27.53. Gef. Pt 27.58.

Das basische Spaltungsprodukt war also als Diäthylanilin identifiziert; demnach zerfällt das Diäthylbenzylphenylammoniumbromid im Sinne folgender Gleichung:



Dieses Schema wird sinngemäß auf die Dissoziation sämtlicher Salze der Phenyl-Benzylreihe zu übertragen sein.

Endlich sei noch auf ein eigentümliches Zusammentreffen hingewiesen: die Salze der Phenyl-Benzyl-Reihe, welche dem Dargelegten zufolge relativ leicht zerfallen, sind zugleich diejenigen, welche sich ziemlich leicht in die optisch-aktiven Komponenten zerlegen lassen²⁾.

Die optisch-aktiven Formen solcher asymmetrischen Ammoniumsalze, welche Autoracemisation erleiden, müssen an der Hand der

¹⁾ Ztschr. f. physik. Chem. **26**, 607 [1898].

²⁾ Vergl. die Zusammenstellung der bisher ausgeführten Aktivierungen von asymmetrischen Ammoniumsalzen bei E. Wedekind und E. Fröhlich, Zur Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs. 2. Aufl. Leipzig 1907, S. 29.

hier beschriebenen Methode auf einen event. Zerfall in dem betreffenden Lösungsmittel geprüft werden; läßt sich ein solcher nicht nachweisen, so kann die Autoracemisation ihren Grund nur noch in einer intramolekularen Umlagerung haben. Einstweilen konnten wir feststellen, daß das Methyl-allyl-tetrahydrochinoliniumjodid, dessen aktive Modifikation nach E. und O. Wedekind¹⁾ in methylalkoholischer Lösung außerordentlich schnell racemisiert wird, in diesem Lösungsmittel nur eine ganz minimale Zersetzung erleidet. (Die Versuche mußten durch Fällung und Wägung des unveränderten Salzes ausgeführt werden, da eine Titration nach Volhard wegen auftretender Färbungen nicht angängig war.) Einen weiteren — ähnlich gearteten — Fall gedenkt der eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. F. Ney demnächst zu beschreiben.

Straßburg, im April 1910.

209. W. Manchot: Über die Diazoverbindungen des Triazols.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 25. April 1910.)

Die *C*-Amido-triazol-*C*-carbonsäure²⁾, $\text{NH}_2\text{C} \begin{array}{l} \text{NH.N} \\ \text{N} \end{array} \text{C} \cdot \text{COOH}$

liefert beim Diazotieren eine der Diazobenzoessäure oder der Diazobenzolsulfosäure ähnliche, feste Diazoverbindung. Ihre Zusammensetzung unterscheidet sich jedoch von einer den letzteren analogen Formel durch einen Mehrgehalt von 1 H₂O; andererseits liefert auch der zugehörige Äthylester eine analoge, feste Diazoverbindung³⁾. Die Beständigkeit dieser Verbindungen kann somit nicht von einer inneren Anhydridbildung berrühren, sondern es müssen ihre Schwerlöslichkeit und Beständigkeit im Vergleich zu dem nicht fest erhältlichen Diazo- und *C*-Methyl-diazotriazol nur durch den Eintritt eines großen Radikals, wie es Carboxyl und Carboxäthyl sind, bedingt sein. Den Diazoverbindungen des Triazols kommt hiernach die Formel von Diazohydraten (vergl. unten) zu. Es erschien wünschenswert, den Schluß, daß eine Beziehung zwischen Diazogruppe und Carboxyl

¹⁾ Diese Berichte **40**, 4450 [1907]; vergl. F. Buckney, Proc. Cambridge Philos. Soc. **14**, 177 [1907].

²⁾ Thiele und Manchot, Ann. d. Chem. **303**, 51 [1898]; Curtius, Darapsky und Müller, diese Berichte **40**, 818 [1907].

³⁾ Manchot und Noll, Ann. d. Chem. **343**, 1 [1905].