

Mitteilungen.

183. E. Wedekind und F. Paschke (z. T. nach Versuchen von W. Mayer): Einfluß des Mediums und des Lichtes auf die Zerfallsgeschwindigkeit quartärer Ammoniumsalze.

[42. Mitteilung ¹⁾ über das asymmetrische Stickstoffatom.]

(Eingegangen am 2. Mai 1911.)

Der Mechanismus des spontanen Zerfalls quartärer Ammoniumsalze — bei den aktiven Modifikationen verbunden mit einem entsprechenden Rückgang des Drehungsvermögens — kann durch die bereits veröffentlichten Arbeiten im wesentlichen als aufgeklärt betrachtet werden, obwohl der Vorgang infolge des Auftretens von Doppelmolen in chloroformischen Lösungen komplizierter ist, als zunächst vermutet werden konnte.

Die Faktoren, welche die Geschwindigkeit des Zerfalls bestimmen, sind chemische (Natur der Anionen, Struktur der Kationen) und physikalische (Medium, Wärme und Licht). Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Lösungsmittel ist zwar schon früher erörtert worden; wir fanden ²⁾, daß in erster Linie die Solvenzien mit kleiner Dielektrizitätskonstante, wie Chloroform, Bromoform, Tetrachloräthan, Methylenbromid, Benzol, Schwefelkohlenstoff usw., den Spaltungsvorgang begünstigen, während Wasser und Alkohole hemmend wirken; da aber die meisten Messungen der Zerfallsgeschwindigkeiten mit dem stark spaltenden Chloroform ausgeführt sind, so erschien es angezeigt, eine besondere Versuchsreihe anzustellen, welche einen Vergleich dieses Lösungsmittels mit den hauptsächlichsten anderen Solvenzien gestattete. Da letztere durchweg nur eine geringe Löslichkeit für die zur Untersuchung geeigneten aktiven Ammoniumsalze besitzen, so konnte der Vergleich nur in der Weise bewirkt werden, daß in gleich konzentrierten Mischungen von Chloroform mit den zu prüfenden Lösungsmitteln die aktiven Salze aufgelöst, und dann bei gleicher Temperatur in bekannter Weise kinetisch untersucht wurden. Die Ergebnisse mit Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Äthylalkohol und Methylalkohol (jeweils 20-proz. Mischungen) unter Verwendung von *d*-Propyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniumbromid sind

¹⁾ Die drei letzten Mitteilungen s. Ph. Ch. 73, 118 ff. [1910]; B. 43, 1303 ff., 2707 ff. [1910].

²⁾ Vergl. B. 41, 2663 [1908].

aus den folgenden Tabellen¹⁾ zu ersehen, denen zum Vergleich eine Messung in reinem Chloroform vorangestellt ist. Die Temperatur war 35°.

	t	α	k		t	α	k
1 % Bromid in Chloroform	0 135 250	1.06 0.83 0.62	— $7.8 \cdot 10^{-4}$ $9.3 \cdot 10^{-4}$	1 % Bromid in Chloroform + 20 % Benzol	0 200 340 440	0.89 0.55 0.39 0.30	— $1.0 \cdot 10^{-3}$ 1.0 » 1.1 »
1 % Bromid in Chloroform + 20 % Aceton	0 90	0.95 0.86	— $4.8 \cdot 10^{-4}$	1 % Bromid in Chloroform + 20 % Schwefelkohlenstoff	0 150 285 435	0.87 0.62 0.46 0.28	— $9.8 \cdot 10^{-4}$ $9.7 \cdot 10^{-4}$ $1.1 \cdot 10^{-3}$
1.2 % Bromid in Chloroform + 20 % Äthylalkohol	0 130	1.35 1.27	— $2 \cdot 10^{-4}$	2.5 % Bromid in Chloroform + 20 % Methylalkohol	0 455	2.50 2.24	— $1.0 \cdot 10^{-4}$

Aus diesen Messungen ergibt sich in Ergänzung der früher mitgeteilten Beobachtungen, daß Äthylalkohol, Methylalkohol und Aceton dem Zerfall der Salzmolekeln entgegenwirken (tatsächlich tritt in hydroxylhaltigen Lösungsmitteln allein bei den bisher untersuchten Salzen überhaupt kein meßbarer Zerfall ein), während die übrigen Solvenzien den Vorgang begünstigen, also selbst spaltend wirken. Ein gewisser Parallelismus mit der Dissoziationskraft der Lösung ist in diesem Falle also unverkennbar; eine direkte Beziehung zur Dielektrizitätskonstante der Medien bei derartigen Wirkungen wird zwar neuerdings bestritten²⁾; indessen steht die Existenz zweier ziemlich scharf von einander getrennten Gruppen von Lösungsmitteln, die sich durch ihre Dissoziationskraft von einander unterscheiden, in dem von uns untersuchten Falle fest. Man wird bei so starken Elektrolyten, wie es die Ammoniumsalze sind, auch eine Erklärung für die geringe Wirkung der Solvenzien mit hoher Dissoziationskraft finden. In den wäßrigen und alkoholischen Lösungen der Salze ist ein mehr oder weniger großer Bruchteil in die Ionen gespalten; diese kommen aber für die thermische Dissoziation nicht mehr in Betracht, da letztere — Abstoßung von Halogen und Alkyl in Form eines Halogenalkyls — ein intaktes Salzmolekül voraussetzt, d. h. in wäßrigen und alko-

¹⁾ In diesen bedeutet t die Zeit in Minuten, α den Drehungswinkel zur Zeit t und k die Geschwindigkeitskonstante der monomolekularen Reaktion

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{\alpha_0}{\alpha_x}.$$

²⁾ Vergl. H. v. Halban, Ph. Ch. 67, 152 ff. [1909] und O. Dimroth, A. 377, 127 ff. [1910].

holischen Lösungen wird die elektrolytische, in Lösungen von geringer Dissoziationskraft wird die thermische Dissoziation überwiegen, und in Gemischen beider Gruppen von Lösungsmitteln wird die elektrolytische Dissoziation in dem Maße abnehmen bezw. die thermische Dissoziation zunehmen, je größer der Gehalt an Lösungsmittel mit kleiner Dissoziationskraft wird. Wir haben uns hiervon auch durch Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von äthylalkoholischen Lösungen des Äthyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniumbromids überzeugt; hierbei wurde der Alkohol sukzessive (bis zu 60 %) durch Chloroform bezw. Äthylenbromid ersetzt. Die Resultate sind in den beiden folgenden Tabellen zusammengestellt:

0.2 g Allyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniumbromid in 10 ccm
Äthylalkohol bei 25°.

% CH_2Cl_2	k	% $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$	k
0	9.2 · 10 ⁻⁴	0	9.1 · 10 ⁻⁴
2.5	8.7. »	2.5	8.7. »
5.0	8.3. »	5.0	8.4. »
7.5	7.9. »	7.5	7.9. »
10.0	7.6. »	10.0	7.6. »
20.0	6.5. »	20.0	6.4. »
40.0	4.8. »	40.0	4.5. »
60.0	3.6. »	60.0	3.3. »

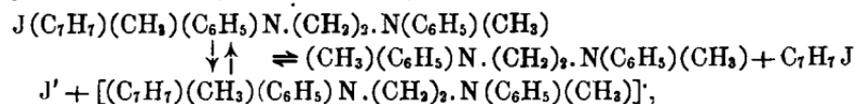
Eine Verringerung einer dem Gesamtmolekül eigentümlichen Reaktionsfähigkeit eines Elektrolyten mit Zunahme der elektrolytischen Dissoziation fanden übrigens schon Angeli und Boeris¹⁾ in dem Verhalten von verschiedenen konzentrierten Lösungen von Ammoniumnitrit; letzteres entwickelt nur bei genügender Konzentration Stickstoff; mit zunehmender Verdünnung, d. h. mit steigender elektrolytischer Dissoziation nimmt die Stickstoffentwicklung immer mehr ab.

Es liegt auf der Hand, daß die hier festgestellten Regelmäßigkeiten von Fall zu Fall gewisse Modifikationen erfahren werden; besonders labile Salzmoleküle werden auch in hydroxylhaltigen Lösungsmitteln Spaltung bezw. Racemisierung erleiden, die Wirkung in Medien mit kleiner Dissoziationskraft bezw. in Gemischen dieser mit solchen der anderen Gruppe muß aber auch hier größer sein. Derartig labile Ammoniumsalze liegen nun tatsächlich schon in den von E. Wedekind und W. Mayer²⁾ untersuchten Amin-ammoniumsalzen

¹⁾ R. A. L. [5] I, 2, 70 [1892]; vergl. W. Nernst, Theoret. Chemie 5. Aufl., S. 539.

²⁾ Vergl. B. 42, 303 ff. [1909].

$N(a.b.c)Hlg[(CH_2)_x-N(a.b)]$ vor; das *l*-Phenyl-methyl-benzyl-[methylphenylamino-äthylen]-ammoniumjodid erleidet, wie schon früher kurz erwähnt, auch in alkoholischer Lösung Racemisation bezw. Zerfall. Inzwischen wurde dieser Vorgang von Hrn. W. Mayer näher untersucht; es handelte sich dabei hauptsächlich darum, festzustellen, daß auch hier Drehungsabnahme und Zerfall parallel gehen. Die früher bei den einfachen Ammoniumsalzen benutzte titrimetrische Methode war hier nicht verwendbar, da die Lösungen sich bei Zugabe von Silbernitrat bezw. Salpetersäure so verfärbten, daß der Farbenumschlag beim Titrieren nicht mehr deutlich zu erkennen war. Es wurde daher versucht, den Zerfall des Elektrolyten durch Beobachtung der zeitlichen Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit zu verfolgen. In der alkoholischen Lösung des Aminammoniumjodids ist ja ein zusammengesetztes Gleichgewicht folgender Art anzunehmen:



also gleichzeitig thermische und elektrolytische Dissoziation. Das undissoziierte Salz steht im Gleichgewicht sowohl mit seinen Ionen, als auch mit seinen thermischen Spaltungsprodukten, Benzyljodid und Äthylen-bis-[phenyl-methylamin]. Während ersteres an sich stabil ist (bei gegebener Temperatur), verschiebt sich letzteres mit meßbarer Geschwindigkeit zugunsten der Spaltungsprodukte; dadurch wird das Gleichgewicht zwischen dem nicht dissoziierten Salz und den Ionen gestört: es wird ein entsprechender Rückgang der Konzentration der letzteren eintreten, bis sich das endgültige Gleichgewicht eingestellt hat, welches von dem Grade der thermischen Dissoziation abhängig ist. Eine Übereinstimmung der Geschwindigkeitskonstanten aus den polarimetrischen bezw. elektrischen Messungen ist, wie schon früher beim Vergleich der polarimetrischen und der titrimetrischen Methode ausgeführt wurde, nur in den Anfangszeiten zu erwarten, da auf optischem Wege ein praktisch zu Ende gehender Vorgang, auf elektrischem Wege dagegen eine Gleichgewichtsreaktion gemessen wird (im Anfang des Vorganges wird sich die entgegengesetzte Reaktion noch nicht so bemerkbar machen). Die Messungen wurden bei 25° ausgeführt; das Walden-Centnerschwersche Leitfähigkeitsgefäß befand sich in demselben Thermostaten, aus dem das Wasser für den Mantel des Polarisationsrohres entnommen wurde; die absolut-alkoholischen Lösungen enthielten 9.547 g Jodid im Liter (1 Mol. in 48 l) und wurden sofort nach beendeter Auflösung für die Anfangsmessungen benutzt. Die weiteren Ablesungen in den beiden Versuchsreihen wurden ungefähr zu denselben Zeiten möglichst schnell

hintereinander ausgeführt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle ¹⁾ zusammengestellt, welchen noch eine zweite Versuchsreihe (die Lösungen enthielten 1 Mol. auf 56 l) angehängt ist.

25°							
1-dm-Rohr			Leitfähigkeit des Alkohols = 1.10 ⁻⁶				
t	α	k_1	κ	μ	k_2	t	
0	-0.80	—	0.0003847	18.45	—	—	
490	-0.68	0.00014	0.0003309	15.88	0.00010	660	
1365	-0.46	0.00018	0.0002874	13.79	0.00009	1365	
2180	-0.41	0.00013	0.0002543	12.21	0.00008	2180	
2815	-0.34	0.00013	0.0002362	11.33	0.000075	2815	
3555	-0.28	0.00013	0.0002237	10.78	0.000066	3555	
4335	-0.17	0.00015	0.0002147	10.30	0.000058	4335	
9155	-0.05	0.00013	0.0002079	9.98	0.000047	9155	
—	—	—	0.0002079	9.98	—	11395	
						t in Min.	t in Stdn.
0	+0.36	—	0.0003387	18.95	—	0	0
675	+0.28	0.00016	0.0003126	17.50	0.00009	375	6.15
1225	+0.23	0.00016	0.0002929	16.40	0.00009	675	11.15
2725	+0.20	0.00009	0.0002609	14.61	0.000089	1225	20.25
4265	+0.13	0.00010	0.0002226	12.46	0.000088	1920	32.00
6210	+0.09	0.00009	0.0002097	11.74	0.000076	2725	45.25
7650	+0.07	—	0.0001874	10.49	0.000048	4265	71.05
9090	+0.07	—	0.0001809	10.13	0.000044	6210	103.30
—	—	—	0.0001809	10.13	—	7650	127.30
—	—	—	0.0001809	10.13	—	9090	151.30

Die Geschwindigkeitskonstanten der Drehungsabnahme und des Rückganges des elektrischen Leitungsvermögens sind von derselben Größenordnung, so daß also kein Zweifel darüber besteht, daß auch bei diesem Amin-ammoniumsalz die Autoracemisation in alkoholischer Lösung auf einem Zerfall der Molekeln beruht. Die Übereinstimmung der Konstanten in den beiden Reihen ist, wie zu erwarten war, nur zu Anfang eine gute; diejenige der Leitfähigkeit zeigt einen fallenden Gang. Die Konstante der Drehungsabnahme unterscheidet sich von den früher ermittelten Konstanten der einfachen Ammoniumsalze durch das Fehlen des steigenden Ganges. Da die meisten früheren Messungen in Chloroform oder Bromoform, die stark assoziierend

¹⁾ In dieser bedeutet t die Zeit in Minuten, α den Drehungswinkel zur Zeit t, κ die spezifische und μ die molare Leitfähigkeit, k_1 bzw. k_2 die Geschwindigkeitskoeffizienten der monomolekularen Reaktion.

wirken, ausgeführt waren, so ist anzunehmen, daß in den alkoholischen Lösungen des Amin-ammoniumsalzes keine Doppelmolekeln vorhanden sind, deren Zerfall nach den früheren Untersuchungen die Ursache für den steigenden Gang der Konstanten war.

In zweifacher Richtung von Interesse war eine Messung in Gegenwart von Chloroform (das reine Solvens konnte wegen zu geringer Löslichkeit nicht benutzt werden); hier war — auf Grund der früheren Erörterungen — ein steigender Gang der Konstante und eine größere Geschwindigkeit zu erwarten. Das ist tatsächlich der Fall, wie aus folgenden Daten zu ersehen ist.

25°.

0.1244 g Sbst., gelöst in 10 ccm 50-prozentigem Chloroform-Äthylalkohol 1-dm-Rohr.

t	α	k
0	— 1.00	—
175	— 0.88	0.00032
349	— 0.76	0.00034
790	— 0.53	0.00035
1180	— 0.38	0.00036
1690	— 0.21	0.00040

Die inaktiv gewordenen alkoholischen Lösungen, sowohl aus dem Polarisationsrohr, als auch aus dem Leitfähigkeitsgefäß, waren fast farblos, rochen unerträglich nach Benzyljodid und ließen bei Hinzufügung von Äther — selbst in großen Mengen — keinen Niederschlag fallen (auch Impfen und Kratzen an den Gefäßwänden war erfolglos). In einem Parallelversuch konnte aus einer frisch bereiteten Lösung des aktiven Jodides von derselben Konzentration fast die ganze Menge (0.0809 g von angewandten 0.0818 g) mit Äther wieder ausgefällt werden. Ein anderer Teil der von den Messungen herrührenden Lösungen wurde im Exsiccator vorsichtig zum Eintrocknen gebracht; die allmählich zur Abscheidung kommenden Kristalle wurden einmal aus Alkohol-Äther umkristallisiert. Diese zeigten den richtigen Zersetzungspunkt des inaktiven Jodides (119°).

Die Lösung im Leitfähigkeitsgefäß (aus Versuch II, vergl. S. 1410) zeigte bei weiterer Beobachtung ein merkwürdiges Verhalten: das Minimum der Leitfähigkeit blieb eine Zeitlang bestehen, um dann — allmählich ansteigend — den ursprünglichen Wert wieder zu erreichen. Nachstehende Tabelle ist die Fortsetzung der früheren Tabelle (Versuch II, rechte Kolumne, S. 1410).

t in Stunden	κ	μ
175.30	0.0001862	10.43
218.45	0.0001921	10.76
259.15	0.0002012	11.27
332.35	0.0002080	11.65
380.35	0.0002158	11.81
476.40	0.0002309	12.93
572.05	0.0002422	13.56
668.05	0.0002495	13.97
764.05	0.0002649	14.83
860.05	0.0002753	15.42
956.05	0.0002844	15.93
1063.05	0.0002994	16.69
1158.30	0.0003064	17.16
1244.00	0.0003129	17.52
1345.00	0.0003181	17.81
1484.00	0.0003270	18.31
1580.00	0.0003356	18.79
1650.30	0.0003387	18.95
1890.30	0.0003387	18.95

Bei einem Anfangswert von $\mu = 18.95$ vergingen demnach etwa 103 Stunden, bis das Minimum mit $\mu = 10.13$ erreicht war; dann war 48 Stunden lang keine Änderung zu bemerken, worauf in 1499 Stunden der Anfangswert wieder erreicht war, welcher sich innerhalb einer weiteren Beobachtungsdauer von 240 Stunden nicht mehr änderte¹⁾.

Dieses eigenartige Verhalten kann wohl nur auf eine Umsetzung des einen Spaltungsproduktes (Benzyljodid) mit dem Lösungsmittel zurückgeführt werden; hierbei könnten Jodwasserstoff und Benzyl-äthyläther²⁾ entstehen: die allmähliche Bildung von Jodwasserstoffsäure würde dann das Ansteigen der Leitfähigkeit verständlich machen. Die uns bisher zur Verfügung stehenden Mengen Amin-ammoniumjodid waren zu gering, als daß wir die erwarteten Produkte der Mitwirkung des Lösungsmittels hätten isolieren können.

Die Unbeständigkeit des Phenyl-methyl-benzyl-[methylphenyl-amino-äthylen]-ammoniumjodids ist übrigens zu groß, daß es sogar

¹⁾ Die gesamte zeitliche Änderung der Leitfähigkeit läßt sich am besten durch ein Diagramm veranschaulichen, in welchem die Zeiten auf der Abszisse abgetragen sind; die Kurve verläuft zunächst ziemlich steil abwärts, steigt dann langsam an und verläuft schließlich parallel der Abszisse (vergl. Woldemar Mayer, Inaugural-Dissertation, Tübingen 1910, St. Paulus-Druckerei. Freiburg-Schweiz).

²⁾ Eine Ätherbildung durch Umsetzung von freiwerdenden Halogenalkylen aus Ammoniumsalzen mit Alkoholen erwähnte schon H. v. Halban, Ph. Ch. **67**, 130 [1909] und B. **43**, 2071 [1910]; vergl. auch J. v. Braun, B. **43**, 1350 und 2594 [1910].

in festem, ungelöstem Zustande einen langsamen Drehungsverlust zeigt; bei monatelangem Stehen im Exsiccator nimmt das Salz zugleich eine schwach grünliche Färbung an und erleidet einen geringen Substanzverlust (0.0034 g auf 0.2 g in 230 Tagen), der auf Abspaltung und Verflüchtigung von Benzyljodid beruhen könnte. Der beobachtete Drehungsverlust ist aus folgenden Zahlen zu ersehen:

t in Tagen	Substanzmenge	Lösungsmittel	α	$[\alpha]_D$
0	0.1094	10 ccm Alkohol	- 1.05°	- 95.98
230	0.1164	20 » »	- 0.53°	- 91.07

Wir haben dann noch einige Versuche angestellt, um die Wirkung des Lichtes auf die Zerfallsgeschwindigkeit der einfachen, aktiven Ammoniumsalze aufzuklären. Die bisherigen qualitativen Beobachtungen führten zu der Annahme, daß das Licht als solches beschleunigend auf den Zerlegungsvorgang wirkt¹⁾. Die inzwischen bekannt gewordenen Temperaturkoeffizienten²⁾ und vergleichende Messungen im Dunkeln und im Licht haben uns nunmehr zu dem Schluß geführt, daß es sich hier nicht um eine aktinische, sondern um eine thermische Wirkung handelt, bzw. daß bei gleicher Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeiten dieselben sind. Zunächst wurden zwei gleich konzentrierte chloroformische Lösungen von Methyl-allylbenzyl-phenyl-ammoniumjodid bei derselben konstanten Temperatur — einerseits im Dunkeln, andererseits im zerstreuten Tageslicht — nach Ablauf der gleichen Zeit seit der Auflösung titriert. Das Resultat war das folgende:

25°.

t in Minuten	im Dunkeln	belichtet	t in Minuten
	10 ccm Lösung verbr. $\frac{1}{10}$ -AgNO ₃		
300	7.35	7.45	300

Ein weiterer Versuch wurde in direktem Sonnenlicht angestellt (0.218 g Allyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniumjodid in 25 ccm Chloroform). Die Temperatur der Lösung schwankte hierbei zwischen 38—40°; nach 65 Minuten verbrauchten 10 ccm derselben 2.9 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃, woraus sich eine Geschwindigkeitskonstante $k = 7.9 \cdot 10^{-3}$ berechnet.

¹⁾ Vergl. E. Wedekind, Z. El. Ch. 12, 330 [1906], sowie H. v. Halban, *ibid.* 13, 58 [1907].

²⁾ Vergl. B. 41, 1034 [1908], sowie H. v. Halban, *loc. cit.*

Bei früheren Versuchen war für dasselbe Salz bei 35° $k = 4.2 \cdot 10^{-3}$ im Mittel gefunden worden. Der kleine Unterschied dieser Zahlen ist offenbar lediglich auf die Temperaturdifferenz zurückzuführen; bei dem großen Temperaturkoeffizienten des Spaltungsvorganges können schon wenige Grade einen deutlichen Einfluß auf die Konstante haben. Jedenfalls ist die Reaktionsgeschwindigkeit vom Lichte als solches unabhängig. Äußerlich ist insofern ein Unterschied zu konstatieren, als die belichteten Lösungen schnell gelblich bis bräunlich werden, während die unbelichteten — auch bei längerem Stehen — farblos bleiben. Diese Färbung ist aber lediglich auf die Veränderung zurückzuführen, welche die durch Spaltung entstandene aromatische Tertiärbase unter dem Einfluß des Lichtes erleidet, wovon wir uns in einem besonderen Versuche überzeugt haben.

Das Verhalten einer freien Ammoniumbase in Chloroform.

Nachdem die Autoracemisation bzw. der Zerfall der Ammoniumsalze nur bei den Halogensalzen konstatiert werden konnte (Salze anderer Säuren verlieren ihre Drehung im Chloroform nicht), war die Beständigkeit der freien Ammoniumbasen vorauszusehen, zumal hier ein reversibler Vorgang ausgeschlossen ist. Für eine wäßrig-alkoholische Lösung des *d*-Allyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniumhydroxyds ist dies schon früher¹⁾ gezeigt worden.

Es wurde nunmehr das Verhalten einer Base in chloroformischer Lösung untersucht. Diese konnte nicht durch Umsetzung eines Halogensalzes mit feuchtem Silberoxyd gewonnen werden, da die Lösung wasserfrei sein sollte; wir bedienten uns daher mit Erfolg des Verfahrens von Walker und Johnston²⁾.

0.28 g *d*-Allyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniumchlorid wurden in 1 ccm Äthylalkohol gelöst und mit 1 ccm 5.8-prozentigem methylalkoholischem Kali versetzt; vom abgeschiedenen Chlorkalium wurde sofort in 18 ccm Chloroform filtriert und die Lösung ohne weiteres im Polarisationsapparat geprüft.

d-Allyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniumhydroxyd
in Chloroform bei 20° .

Stunden	α
0	1.27 ^o
24	1.25 ^o
48	1.24 ^o

Es ist also innerhalb 48 Stunden eine ganz minimale Drehungsabnahme zu konstatieren; diese ist aber ohne Zweifel nicht einer

¹⁾ E. Wedekind, B. 38, 1838 [1905].

²⁾ Soc. 87, 955 [1905].

direkten Zersetzung der freien Base zuzuschreiben, sondern hat ihre Ursache in der allmählichen Bildung von Chlorid unter Mitwirkung des Lösungsmittels. Bei der starken Basizität des Ammoniumhydroxyds ist eine langsame Zersetzung des Chloroforms durchaus denkbar; tatsächlich gab die Lösung, im Gegensatz zu ihrem Verhalten unmittelbar nach der Auflösung, mit Silbernitrat eine starke Trübung. Danach kann die freie Base als solche wohl als optisch beständig bezeichnet werden.

Das Ergebnis dieser Arbeit läßt sich dahin kurz zusammenfassen, daß die Zerfallsgeschwindigkeit quartärer, aromatischer Ammoniumhalogenide in ausgesprochener Weise von der Natur des Lösungsmittels abhängt, während der Einfluß des Lichtes lediglich auf thermische Wirkungen zurückzuführen ist; freie Ammoniumbasen erleiden — auch in Chloroform — keinen merklichen Zerfall.

Die Untersuchung wird in anderen Richtungen fortgesetzt.

Straßburg, Chemisches Universitätslaboratorium, im April 1911.

184. Max Claasz: Über das sulfinsaure Diazonium.

[Mitteilung aus dem Organ.-chem. Labor. der Kgl. Techn. Hochschule Danzig.]

(Eingegangen am 5. Mai 1911.)

Diazoniumsalze von Sulfinsäuren

(Diazosulfinate, $R-N\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{SO_2}}\cdot R$)

N

sind bisher noch nicht erhalten worden.

In allen Fällen, in welchen solche Verbindungen gesucht wurden, konnten v. Pechmann¹⁾ und Hantzsch²⁾ trotz mannigfacher Variation der Anzahl, der Art und der Stellung negativer Substituenten in der Diazoniumkomponente, durch welche man die Beständigkeit der Sulfinate zu erhöhen hoffte, nur die strukturisomeren Azosulfone ($R\cdot N:N\cdot SO_2\cdot R$) isolieren. Anscheinend lagern sich die primär entstehenden labilen Sulfinate in die beständigeren Azosulfone um.

Nun scheint es aber, als ob die Existenzfähigkeit solcher sulfinsaurer Diazoniumsalze weniger von der Verminderung der basischen Natur des Diazoniumkomplexes als vielmehr von der Verstärkung des Säurecharakters der Sulfinsäure durch Einführung negativer Reste in diese abhängig ist. Nach den bisher gemachten Erfahrungen

¹⁾ B. 28, 861 [1895].

²⁾ B. 30, 312 [1897]; 31, 636 [1898].