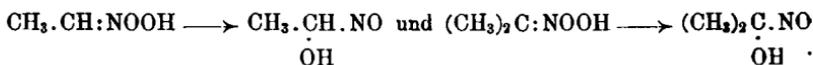
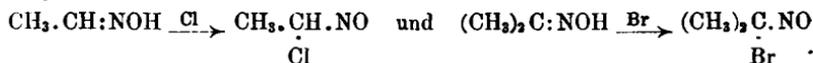


steht zunächst eine Nitronsäure, R:NOOH<sup>1)</sup>, die sich sehr wohl in einen Nitrosoalkohol umwandeln könnte:



Derartige Reaktionen wären der von Piloty<sup>2)</sup> bei Oximen aufgefundenen vergleichbar:



Da aber Nitronsäuren durch freiwillige Zersetzung (Abspaltung von HNO<sub>2</sub>) leicht in Pseudonitrole<sup>3)</sup> übergehen:  $\text{<NOOH} \quad \text{>} \quad \text{<}\begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{NO} \end{matrix}$ , so wäre es auch möglich, daß die oben besprochenen Färbungen auf einer solchen Umwandlung beruhen.

Ein »sekundäres« Pseudonitrol,  $\text{CH}_3\cdot\text{CH} \begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{NO} \end{matrix}$ , könnte nach den Untersuchungen von J. Schmidt<sup>4)</sup>, sowie Piloty und Steinbock<sup>5)</sup> existenzfähig sein und brauchte sich nicht spontan in die Nitrolsäure  $\text{CH}_3\cdot\text{C} \begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{N.OH} \end{matrix}$  umzulagern. Übrigens ist es nicht ausgeschlossen, daß sich auch diese unter den Zersetzungsprodukten der Äthyliden-nitronsäure CH<sub>3</sub>·CH:NOOH vorfindet.

Zürich, Analyt.-chem. Labor. der Eidgenöss. Techn. Hochschule.

#### 405. E. Wedekind und F. Paschke: Das kryoskopische Verhalten quartärer aromatischer Ammoniumsalze in Bromoform und die kryoskopische Messung einer Zerfallsgeschwindigkeit.

[43. Mitteilung<sup>6)</sup> über das asymmetrische Stickstoffatom.]

(Eingegangen am 14. Oktober 1911.)

Gelegentlich einer Arbeit über die Kinetik des Zerfalls quartärer Ammoniumsalze in Chloroform haben wir schon kurz erwähnt<sup>1)</sup>, daß die bisher untersuchten quartären Ammoniumsalze nicht nur in Chloroform, sondern auch in Bromoform stark assoziiert sind, und

<sup>1)</sup> Bez. des Namens s. B. 35, 54 [1902]. Bildung der Nitronsäuren bei Oxydation von Oximen s. Bamberger und Seligman, *ibid.*, S. 3884.

<sup>2)</sup> B. 31, 452 [1898]; 35, 3114 [1902]; s. a. Bamberger, B. 43, 2354 [1910].

<sup>3)</sup> Bamberger und Seligman, B. 35, 3886 [1902]; 36, 703, 707 [1903].

<sup>4)</sup> B. 35, 2323 [1902]. <sup>5)</sup> *ibid.*, S. 3101.

<sup>6)</sup> Die vier letzten Mitteilungen siehe Ph. Ch. 73, 118 ff. [1910]; B. 43, 1303, 2707 [1910]; 44, 1406 [1911].

<sup>7)</sup> Ph. Ch. 73, 119 [1910]; vergl. auch B. 41, 2661 [1908].

zwar sowohl die Halogenide wie auch die Salze von sauerstoffhaltigen Säuren.

Bromoform hat den großen Vorzug, daß man die Molekulargewichts-Bestimmungen nach der kryoskopischen Methode vornehmen kann; da der Gefrierpunkt des Bromoforms bei  $+7.5^{\circ}$  liegt, befindet man sich in nicht allzu großer Entfernung von der Zimmertemperatur, bei welcher die meisten Messungen über die Autoracemisation bzw. den Zerfall der asymmetrischen Ammoniumsalze ausgeführt worden sind. Es war damit auch die Aussicht vorhanden, den Zerfall der Salze kryoskopisch verfolgen und mit den auf polarimetrischem, analytischem und elektrischem Wege gewonnenen Resultaten vergleichen zu können.

Wir verwendeten für unsere Messungen ein alkoholfreies<sup>1)</sup>, stets frisch dargestelltes und durch wiederholtes Ausfrieren gereinigtes Bromoform; es wurde immer unter Ausschluß von Tageslicht gearbeitet. Um die Genauigkeit der Bestimmungen mit Bromoform als Lösungsmittel kennen zu lernen, wurden zunächst einige Messungen mit bekannten Substanzen ausgeführt, bei denen Komplikationen nicht zu erwarten waren. Den Bestimmungen wurde die von Walden zu 151 angegebene Gefrierkonstante zugrunde gelegt.

Anthracen. 0.0978 g Sbst. in 50.33 g Bromoform:  $0.163^{\circ}$  Depression. —  
0.1423 g Sbst. in 50.33 g Bromoform:  $0.240^{\circ}$  Depression.

$C_{14}H_{10}$ . Ber. M 178. Gef. M 180, 178.

Jod. 0.0994 g Sbst. in 50.92 g Bromoform:  $0.118^{\circ}$  Depression.

$J_2$ . Ber. M 254. Gef. M 250.

Einige quartäre asymmetrische Ammoniumsalze ergaben dann folgende Resultate:

Propyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniumbromid. 0.3650 g  
Sbst. in 50.45 g Bromoform:  $0.155^{\circ}$  Depression.

$C_{17}H_{22}NBr$ . Ber. M 320. Gef. M 704.8.

Allyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniumbromid. 1.0300 g  
Sbst. in 60.86 g Bromoform:  $0.332^{\circ}$  Depression.

$C_{17}H_{20}NBr$ . Ber. M 318. Gef. M 765.1.

Propyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniumjodid. 0.1595 g  
Sbst. in 55.69 g Bromoform:  $0.055^{\circ}$  Depression.

$C_{17}H_{22}NJ$ . Ber. M 366.8. Gef. M 786.

Isobutyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniumjodid. 0.0893 g  
Sbst. in 30.3 g Bromoform:  $0.059^{\circ}$  Depression.

$C_{18}H_{24}NJ$ . Ber. M 380.8. Gef. M 754.

<sup>1)</sup>Dem käuflichen Bromoform wird immer etwas Alkohol (ca. 4%) zugesetzt, um es haltbar zu machen; vergl. K. Feist und Ch. Garnier, Ar. 249, 458 [1911].

Allyl-methyl-benzyl-phenyl-ammonium-*d*-camphersulfonat.  
0.4033 g Sbst. in 50.14 g Bromoform: 0.126° Depression.

$C_{27}H_{35}O_4NS$ . Ber. M 471. Gef. M 964.

Mit den Haloidsalzen mußte möglichst schnell gearbeitet werden, um die dem Zerfall der Salzmolekeln entspringenden Fehler tunlichst zu vermeiden; da die Zerfallsgeschwindigkeit der Jodide größer<sup>1)</sup> ist, als diejenige der Bromide, sind die Bestimmungen mit den Jodiden weniger genau<sup>2)</sup>.

Die quartären Ammoniumsalze sind also (und zwar auch das Camphersulfonat) in Bromoform stark assoziiert; es sind im wesentlichen Doppelmolekeln vorhanden. Das stimmt nicht nur mit unseren eigenen Erfahrungen über das Verhalten von Chloroform-Lösungen überein, sondern im wesentlichen auch mit den kürzlich publizierten Beobachtungen von W. E. St. Turner<sup>3)</sup>, sowie von A. Hantzsch und O. K. Hofmann<sup>4)</sup> für Chloroform-Lösungen verschiedener Amin- und Ammoniumsalze. Der Assoziationsfaktor ist zwar in vielen Fällen höher; indessen handelt es sich dann fast ausnahmslos um Salze der aliphatischen Reihe. Quartäre Ammoniumsalze mit aromatischen Radikalen sind unseres Wissens sonst nicht untersucht worden. Der Assoziationsfaktor von Salzen fettaromatischer Tertiärbasen ist übrigens nach Turner durchweg nicht wesentlich höher als 2. Hantzsch und Hofmann<sup>5)</sup> geben an, daß die Molgewichte von substituierten Ammoniumsalzen in Chloroform schon durch Spuren von Wasser zu niedrig gefunden werden, und regen deswegen an, unsere früheren — durch Verteilungsversuche zwischen Chloroform und Wasser — gewonnenen Resultate<sup>6)</sup> durch Molgewichts-Bestimmungen in siedendem, absolutem Chloroform nachzuprüfen, in der Erwartung, daß die von uns untersuchten Salze dann einen höheren Assoziationsgrad zeigen würden. Wir haben aber in der betreffenden Arbeit schon darauf hingewiesen, daß ebullioskopische Messungen hier nicht in Betracht kommen können, da das speziell untersuchte

1) Vergl. E. und O. Wedekind und F. Paschke, B. 41, 1032 [1908].

2) Um uns zu orientieren, haben wir auch eine Molekulargewichts-Bestimmung mit dem Salz einer Tertiärbase ausgeführt, und zwar mit dem Triäthylamin-hydrochlorid.

0.2238 g Sbst. in 60.55 g Bromoform: 0.251° Depression.

$C_8H_{16}NCl$ . Ber. M 137.5. Gef. M 223.

Dieser Wert stimmt der Größenordnung nach mit einem der Werte überein, die Hantzsch und Hofmann (B. 44, 1779 [1911]), sowie Turner (loc. cit.) kürzlich in Chloroform auf ebullioskopischem Wege ermittelt haben.

3) Soc. 99, 880 [1911]. 4) B. 44, 1776 [1911]. 5) loc. cit.

6) E. Wedekind und F. Paschke, Ph. Ch. 73, 118 [1910].

Salz — Propyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniumbromid — in chloroformischer Lösung schon bei Zimmertemperatur einen meßbaren Zerfall<sup>1)</sup> erleidet, und daher bei der Siedetemperatur des Lösungsmittels völlig gespalten ist<sup>2)</sup>. Da Chloroform und Bromoform sich hinsichtlich ihrer Wirkung auf Ammoniumsalze nach den bisherigen Erfahrungen ganz analog verhalten<sup>3)</sup>, so kann man wohl aus unseren obigen, in Bromoform-Lösungen gewonnenen Werten schließen, daß Salze vom Typus des Propyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniumbromides auch in ganz trockenem Chloroform wirklich dimolekular sind. Damit steht auch unsere Berechnung der wahren Geschwindigkeitskonstante — ohne Gang und unabhängig von der Konzentration — in Einklang; denn diese beruht auf der Annahme von Doppelmolen bzw. eines von der Verdünnung abhängigen Gleichgewichtes zwischen einfachen und doppelten Molen und führte zu dem von uns erwarteten Resultat<sup>4)</sup>.

Es scheint übrigens noch ein weiterer Unterschied zwischen fetten und gemischt-aromatischen quartären Ammoniumsalzen zu bestehen: nach Hantzsch und Hofmann sind die Molgewichte der Tetraalkyl-ammoniumsalze von der Verdünnung unabhängig. Wir haben zwar mit den Bromoform-Lösungen unserer Salze nach dieser Richtung keine Versuche gemacht, aber in den Chloroform-Lösungen haben wir nach den früheren Untersuchungen ein ausgesprochenes Verdünnungsphänomen vor uns: die einfachen Mole nehmen mit der Verdünnung auf Kosten der Doppelmole zu. Jedenfalls wird man in Übereinstimmung mit den Ansichten von Turner, sowie von Hantzsch und Hofmann auch in den Bromoform-Lösungen unserer Salze nur Molekular-Assoziationen und nicht Polymerien anzunehmen haben. Die Natur der mit dem Stickstoff verbundenen Radikale scheint aber — nach den bisherigen Beobachtungen an Chloroform-Lösungen zu urteilen — nicht nur auf den Assoziationsgrad, sondern auch auf die Beständigkeit der Komplexe bei der Verdünnung von Einfluß zu sein. Turner hat die Molekular-Assoziation als die Inversion der Ionisation bezeichnet, d. h. Salze, welche von Flüssigkeiten mit kleiner Dielektrizitätskonstante assoziiert sind, zeigen in

<sup>1)</sup> »Korrigierte« Geschwindigkeitskonstante bei 25°  $K' = 2.4 \cdot 10^{-4}$ ; vergl. Wedekind und Paschke, Ph. Ch. 73, 123.

<sup>2)</sup> Die früheren Messungen wurden mit dem Allyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniumjodid ausgeführt; vergl. E. Wedekind, Ph. Ch. 45, 242 [1903] und H. v. Halban, ebenda 67, 151 [1900].

<sup>3)</sup> Die Zerfallskonstanten bei 25° sind z. B. gleich groß; vergl. B. 41, 1033 [1908].

<sup>4)</sup> Vergl. Ph. Ch. 73, 121 und 123 [1910].

Lösungsmitteln mit hoher Dielektrizitätskonstante elektrolytische Dissoziation. Wir haben schon früher gezeigt<sup>1)</sup>, daß unsere asymmetrischen Ammoniumsalze, welche in Chloroform stark assoziiert sind, nicht nur in Wasser, sondern auch in absolutem Alkohol gute Leiter sind; wir fügen jetzt eine kryoskopische Bestimmung in Wasser hinzu.

Allyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniumbromid.

0.2995 g Sbst. in 22.4 g Wasser: 0.155° Depression.

$C_{17}H_{20}NBr$ . Ber. M 318. Gef. M 158.

Danach ist dieses Salz in ca. 1.3-prozentiger wäßriger Lösung weitgehend in die Ionen gespalten.

Über die Ursache der Assoziation der Salz-molekeln läßt sich noch nichts Bestimmtes sagen; da das Camphersulfonat<sup>2)</sup> ebenso assoziiert ist, wie die Halogenide, so wird man mit Turner von der Heranziehung der Restaffinitäten irgend eines ungesättigten Elementes absehen können. Aber auch die Annahme von elektrischen Kräften nützt uns nichts, da die Assoziation als solche nur durch die Natur des Lösungsmittels bedingt wird; es liegt also näher, an Kräfte zu denken, welche von den nicht dissoziierenden Medien ausgehen. Der Dissoziationskraft der hydroxylhaltigen Medien würde die Assoziationskraft des Chloroforms und Bromoforms gegenüberstehen.

Kryoskopische Messung der Zerfallsgeschwindigkeit eines Salzes in Bromoform.

Der Zerfall der vier Halogensalze, deren Molekulargewichte oben mitgeteilt wurden, macht sich natürlich bemerkbar, wenn man den Gefrierpunkt der Bromoform-Lösung nach einiger Zeit von neuem bestimmt; die Depression nimmt zu. Es mußte also möglich sein, die Zerfallsgeschwindigkeit in Bromoform auf kryoskopischem Wege zu messen. Dieser Absicht stellten sich indessen zwei Schwierigkeiten entgegen, eine praktische und eine theoretische.

Zunächst macht sich bei zeitlichen Beobachtungen — es war bei den Bromiden mit einer Versuchsdauer von 80—90 Stunden zu rechnen — die Zersetzlichkeit des Bromoforms unangenehm bemerkbar; der Schmelzpunkt erniedrigt sich allmählich von selbst zuerst schnell, später langsamer. Wir beobachteten, daß die Gefrierpunkte der Lösungen von Jod und Anthracen (s. o.) langsam um den gleichen Be-

<sup>1)</sup> Vergl. Ph. Ch. 73, 125; B. 44, 1408 [1911].

<sup>2)</sup> Turner (a. a. O.) hebt hervor, daß das Tetrapropyl-ammoniumnitrat auch assoziiert ist, und zwar stärker als das Jodid.

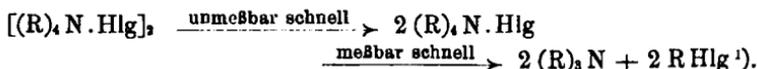
trag fielen, wofür nur Zersetzungsprodukte des Lösungsmittels, nicht die gelösten Stoffe, verantwortlich sein konnten. In der Lösung eines quartären Ammoniumsalzes mußte also die durch deren Zerfall bewirkte Depression um den Betrag vergrößert werden, welcher der Veränderung des Bromoforms selbst zukommt. Dieser Einfluß wurde dadurch ausgeschaltet, daß zeitliche Beobachtungen der Salzlösung und einer Jodlösung gleichzeitig ausgeführt wurden; die Depressionszunahme der letzteren wurde dann von derjenigen der Salzlösung in Abzug gebracht. Die Korrektur war nicht bedeutend, wie folgende Zahlen zeigen:

Jodlösung nach 94 Stdn.: Erniedrigung des Gefrierpunktes um  $0.080^{\circ}$ ,  
 Salzlösung » 94 » : » » » »  $0.465^{\circ}$ .

Bei allen Messungen befanden sich die Lösungen in einem vollkommen geschlossenen Gefriergefäß mit elektromagnetischem Rührer und waren völlig vor Licht und Luft geschützt.

Die zweite Schwierigkeit bestand in der Berechnung der Geschwindigkeitskonstante für die monomolekulare Reaktion, welche im vorliegenden Falle wegen der Assoziationserscheinungen eine Modifikation notwendig machte, die sich aus folgender Überlegung ergab.

Es wird vorausgesetzt, daß das Ammoniumsalz direkt nach der Auflösung im wesentlichen in Form von Doppelmolen vorhanden ist, welche entsprechend dem für Chloroform-Lösungen aufgestellten Schema nachstehender Reaktionsfolge unterworfen sind:



Aus einem Molekelkomplex müssen somit vier neue Molekeln entstehen; sind zu Beginn  $a$  Molekeln in der Lösung und zerfallen innerhalb einer gewissen Zeit  $x$  davon, so sind alsdann  $(a - x) + 4x$  oder  $a + 3x$  Molekeln vorhanden. Ist nun die Depression von  $a$  Molekeln  $= \mathcal{A}_0$  und die Depression von  $a + 3x$  Molekeln  $\mathcal{A}_t = \mathcal{A}_0 + 3 \mathcal{A}_x$ , so ist die Depression der zerfallenen Molekeln ( $x$ )  $\mathcal{A}_x = \frac{\mathcal{A}_t - \mathcal{A}_0}{3}$ .

Setzt man diese Werte in die Gleichung der Reaktion erster Ordnung  $k = \frac{1}{t} \lg \frac{a}{a-x}$  ein, so hat man für den vorliegenden Fall  $k = \frac{1}{t} \lg \cdot \frac{3 \mathcal{A}_0}{4 \mathcal{A}_0 - \mathcal{A}_t}$ .

<sup>1)</sup> Da die kryoskopische Bestimmung scheinbar nur Doppelmolekeln anzeigt, so ist für die Berechnung mit Depressionen die Annahme eines Zerfalles der letzteren in Halogenalkyl und Tertiärbase zulässig, obwohl der Weg nur über die einfachen Molekeln gehen kann.

Der kinetische Versuch wurde mit dem inaktiven Allyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniumbromid ausgeführt.

1.03 g Allyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniumbromid  
in 60.86 g Bromoform.

t	Depression	k
0	0.332	—
1080	0.477	$6.3 \cdot 10^{-5}$
2880	0.604	$4.8 \cdot 10^{-5}$
4320	0.690	$4.5 \cdot 10^{-5}$
5640	0.762	$4.4 \cdot 10^{-5}$

Parallel mit der kryoskopischen Geschwindigkeitsmessung wurde annähernd bei derselben Temperatur mit einer Lösung der aktiven Modifikation eine Messung auf polarimetrischem Wege ausgeführt.

*d*-Allyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniumbromid  
in Bromoform.

t	$\alpha$	k
0	+ 4.37°	—
360	+ 4.15°	$6.1 \cdot 10^{-5}$
3030	+ 2.87°	$6.0 \cdot 10^{-5}$
4530	+ 2.06°	$7.2 \cdot 10^{-5}$
11220	+ 0.63°	$7.5 \cdot 10^{-5}$

Es war zwar nicht möglich, die Bedingungen für die beiden Meßmethoden ganz gleich zu gestalten (während der kryoskopischen Messung entfernt man sich vorübergehend von der Zimmertemperatur); man sieht aber, daß die beiden Anfangswerte ziemlich gut übereinstimmen. Die weiteren Werte für  $k$  der kryoskopischen Messung werden allmählich kleiner, während diejenigen der polarimetrischen Messung den bekannten steigenden Gang zeigen, dessen Ursache schon früher klargelegt wurde. Die Fortsetzung der Versuche<sup>1)</sup> ergab dann Folgendes: Als sich der Gefrierpunkt der einen Lösung nicht mehr änderte und auch die andere ihre Aktivität fast völlig eingebüßt hatte, konnte dennoch in beiden — durch Fällung mit Äther — ein Salzgehalt von etwa 50 % der ursprünglich aufgelösten Menge nachgewiesen werden. Hieraus erklärt sich der fallende Gang der Geschwindigkeitskoeffizienten der kryoskopischen Messung: es wird hier die Geschwindigkeit einer Gleichgewichtsreaktion gemessen und nach der Formel für eine praktisch

<sup>1)</sup> Die erhaltenen Zahlen sind in den Tabellen nicht mehr mitgeteilt, da sie natürlich nicht mehr zuverlässig sind.

zu Ende gehende Reaktion berechnet, so daß eine Übereinstimmung der Konstanten nur zu Anfang möglich ist, d. h. solange sich die Gegenreaktion nicht oder nur wenig bemerkbar macht<sup>1)</sup>. Bei der polarimetrischen Messung hingegen handelt es sich um einen irreversiblen Vorgang — die zeitliche Abnahme der Drehung —; auf diesen kann das allmählich sich zurückbildende, aber inaktiv gewordene Salz keinen Einfluß haben, und man erhält daher auch nach längeren Zeiten konstante Zahlen mit der Geschwindigkeitsformel für die einseitig verlaufende Reaktion, wenn man nur den Dissoziationsgrad der Doppelmole berücksichtigt, entsprechend der früher abgeleiteten Formel  $\frac{1}{t} \lg \frac{a \cdot x}{a \cdot x - y}$  <sup>2)</sup>.

Daß der Drehungsrückgang gleichmäßig zu Ende geht und dennoch eine gewisse Menge inaktiven Salzes vorhanden ist, erscheint auf Grund der dynamischen Auffassung des chemischen Gleichgewichtes<sup>3)</sup> selbstverständlich. Andererseits kann in den beiden, eben besprochenen, kinetischen Messungen ein indirekter experimenteller Beweis dieser dynamischen Grundanschauung erblickt werden, da ohne diese nicht einzusehen ist, warum die auf kryoskopischem und polarimetrischem Wege erhaltenen Konstanten differieren, und warum die Drehungsabnahme nicht nach Erreichung eines Drehwertes Halt macht, der dem im Gleichgewicht vorhandenen inaktiven Salz entsprechen würde. Die reagierenden Bestandteile müssen also unverändert weiter ihrer gegenseitigen Einwirkung unterliegen, nur der gegenseitige Umsatz hebt sich gerade auf. Daß diese Bewegungen nach eingetretenem Gleichgewicht sich eine Zeitlang gewissermaßen noch objektiv bemerkbar machen, ist lediglich dem polarimetrischen Kennzeichen zu verdanken.

Endlich ist noch zu erwähnen, daß die im Gleichgewicht vorhandenen Salzmengen sehr verschieden groß sind, und zwar liegt bei den Jodiden das Gleichgewicht sehr zuungunsten des Salzes, ebenso bei den Bromiden, wenn die Versuchstemperatur auf 35—45° erhöht wird (bei gewöhnlicher Temperatur liegt für die Bromide das Gleichgewicht, wie schon erwähnt, bei ca. 50 %). Außerdem muß die Konzentration einen Einfluß auf die Lage des Gleichgewichtes haben, da die Gegenreaktion — Salzbildung aus Tertiärbase und Halogenalkyl

<sup>1)</sup> Dasselbe gilt natürlich für die titrimetrische Methode, die deswegen hauptsächlich in den Fällen benutzt wurde, bei denen das Gleichgewicht sehr zuungunsten des Salzes verschoben ist.

<sup>2)</sup> In dieser bedeutet *a* die Anfangskonzentration, *y* die zur Zeit *t* umgesetzte Menge und *x* den Dissoziationsgrad der Doppelmole, vergl. Ph. Ch. 73, 123 [1910].

<sup>3)</sup> Vergl. W. Nernst, Theoret. Chemie, 6. Aufl., S. 445.

