

a) 5.605 mg Sbst.: 13.35 mg CO₂, 3.33 mg H₂O. — 5.15 mg Sbst.: 0.3636 ccm N (19°, 736 mm). — 17.854 mg Sbst.: 1.51 mg Cu.

b) 5.61 mg Sbst.: 11.41 mg CO₂, 2.80 mg H₂O. — 3.135 mg Sbst.: 0.1952 ccm N (19°, 738 mm). — 17.345 mg Sbst.: 2.549 mg Cu.

Die Löslichkeit der alkohol-löslichen Fraktion entspricht der der rötlichen Cuprochine, der alkohol-unlösliche Körper ist auch in Äther, Aceton, Benzin unlöslich, in Chloroform löslich, in Benzol und Schwefelkohlenstoff schwer löslich. Die Dichlorhydrate beider sind gelb, leicht in Wasser mit gelber Farbe löslich, löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton, unlöslich in Äther, Benzin, Benzol, das eine (1 Cu:2 Chinin) in Schwefelkohlenstoff schwer, das andere (1:1) unlöslich.

Die mitgeteilten Mikroanalysen (nach Pregl) sind in dankenswerter Weise von den HHrn. E. Philippi und H. Lieb, beide in Graz, ausgeführt worden.

Die Arbeit ist mit Unterstützung der Rockefeller-Foundation ausgeführt worden.

96. E. Wedekind und H. Uthe: Über die Abhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit eines optisch-aktiven Amin-ammoniumnitrates von der Anwesenheit primärer, sekundärer und tertiärer Amine.

(52. Mitteilung über das asymmetrische Stickstoffatom¹.)

[Aus d. Chem. Institut d. Forstl. Hochschule Hann.-Münden.]

(Eingegangen am 14. Januar 1925.)

Vor einiger Zeit hat der eine von uns an anderem Orte²) kurz über einige Beobachtungen berichtet, die auf eine doppelte Umsetzung zwischen zwei quartären Ammoniumsalzen in nicht dissoziierenden Lösungsmitteln schließen ließen: an sich nicht zerfallende und somit auch nicht zur Racemisation in Chloroformlösung neigende Nitrate vom Typus (a)(b)(c)(d)N.NO₃ verlieren ihre optische Drehung auf Zugabe eines ebenfalls in Chloroform löslichen Halogenides, und zwar unabhängig davon, ob es sich um Salze von quartären, tertiären oder sekundären Basen handelt; nicht leitende Alkylhaloide, wie Äthyljodid, Allyljodid usw. rufen diesen Effekt nicht hervor. Der Vorgang kann nicht nur polarimetrisch, sondern auch titrimetrisch durch Beobachtung der zeitlichen Verminderung des Halogen-Titers, sowie durch Leitfähigkeitsmessungen verfolgt werden. Die Anfangsgeschwindigkeit ist von der Größenordnung der Zerfallsgeschwindigkeit des betreffenden asymmetrischen Ammoniumhalogenides in chloroformischer Lösung. Letzteres muß also durch Umsetzung des Nitrates mit dem stabilen Jodid entsprechend dem Schema:

d-Nitrat (optisch beständig) + inakt. Jodid (nicht zerfallend) = *d*-Jodid
(optisch unbeständig) + inakt. Nitrat

¹) Letzte Mitteilung s. B. 52, 446 ff. [1919].

²) „Das Drehungsvermögen von Verbindungen des asymmetrischen Stickstoffes als ein Hilfsmittel zur Erkennung von chemischen Umsetzungen von Elektrolyten in nicht dissoziierenden Lösungsmitteln“, Beitrag zur General-Diskussion über „das optische Drehungsvermögen“ vor der Faraday-Society in London, abgedruckt in Transactions of the Faraday-Society 10, 1. Juliheft [1914].

entstehen, um dann weiter unter Verlust des Drehungsvermögens den bekannten Zerfall in Tertiärbase und Halogenalkyl zu erleiden.

Um diese Untersuchungen auf eine breitere Grundlage zu stellen, haben wir entsprechende Versuche mit dem von E. Wedekind und Woldemar Mayer³⁾ schon vor längerer Zeit gewonnenen asymmetrischen Amin-ammoniumsalzen angestellt, die verhältnismäßig leicht aktivierbar sind und in Gestalt ihrer aktiven Jodide bzw. Bromide besonders leicht racemisierbar sind. Das bisher nicht bekannte Nitrat des Methyl-phenyl-benzyl- $[\beta\text{-}(\text{methyl-phenyl-amino})\text{-}\text{äthylen}]\text{-ammoniums}$ ist im Gegensatz zu dem zugehörigen Jodid in Chloroform genügend löslich, aber — abweichend von dem Verhalten der einfachen asymmetrischen Ammoniumnitrates — optisch nicht völlig beständig und der Beeinflussung durch Fremdstoffe besonders zugänglich. Die z. T. nicht leicht zu deutenden Beobachtungen bei der Zugabe von verschiedenartig konstituierten Ammoniumhalogeniden sollen einer späteren Veröffentlichung vorbehalten bleiben; hier möge zunächst nur von den Erscheinungen die Rede sein, die in Anwesenheit von primären, sekundären und tertiären Aminen in chloroformischen Lösungen des aktiven Nitrates festzustellen sind.

Den Anstoß zu den Versuchen gab die Beobachtung, daß das eine Spaltungsprodukt bei der Dissoziation des aus dem Nitrat entstandenen Jodides des Methyl-phenyl-benzyl $[\beta\text{-}(\text{methyl-phenyl-amino})\text{-}\text{äthylen}]\text{-ammoniums}$, das Äthylen-bis- $[N\text{-methyl-anilin}]$, $\text{C}_2\text{H}_4[N\text{.}(\text{CH}_3)\text{.C}_6\text{H}_5]_2$ — als solches der chloroformischen Lösung des aktiven Amin-ammoniumnitrates zugesetzt — eine deutliche Beschleunigung der Inaktivierung bewirkt. Es wurde deshalb je eine Versuchsreihe mit einem aliphatischen (primären, sekundären und tertiären) Amin und einem entsprechenden Amin der aromatischen Reihe angesetzt. Da nach den Erfahrungen mit der oben erwähnten ditertiären Base zu erwarten war, daß die Konzentration des Zusatzstoffes keinen merklichen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausüben würde, wurde auch hier kein Wert auf die Variation der Konzentration gelegt. Die Geschwindigkeit der Autoracemisation des reinen Amin-ammoniumnitrates bei 25° in Chloroform gibt folgende Tabelle wieder:

Aktives Nitrat in Chloroform bei 25°:				
t	0	523	891	1570
α	1.65	1.62	1.60	1.56
k	—	0.0000152	0.0000150	0.0000155 (also im Mittel 1.5×10^{-6}).

1 Mol. aktives Nitrat + Monoäthylamin (3 Mol.).

a) Drehungsabnahme:

t ⁴⁾	0	10	30	180	450	1260
α	1.10	1.04	1.00	0.85	0.60	0.22
k	—	0.0020	0.0014	0.0006	0.004	—

b) Leitfähigkeitsabnahme⁵⁾:

t	0	10	95	335	445	1275
M. A.	1.46	1.45	1.38	1.17	1.08	0.56
k	—	0.00030	0.00026	0.00025	0.00030	0.00033

³⁾ B. 42, 303 ff. [1909].

⁴⁾ Da es sich nur um vergleichende Messungen handelt, haben wir uns damit begnügt, die Stromstärken in Milli-Ampère bei der angelegten konstanten Spannung von 120 Volt mit Hilfe eines Präzisions-Milli-Ampèremeters zu ermitteln. Die auch bei kurzen Zeitabständen genügend schnell auszuführenden Messungen waren stets gut reproduzierbar.

⁵⁾ in Minuten.

1 Mol. aktives Nitrat + Diäthylamin (5 Mole).

a) t	0	30	90	120	320	1190
α	0.94	0.85	0.72	0.67	0.45	0.06
k	—	0.0015	0.0013	0.0012	0.0010	0.0011
b) t	0	60	90	250	320	1190
M. A.	0.74	0.73	0.71	0.58	0.53	0.22
k	—	0.00010	0.00020	0.00042	0.00046	0.00044

1 Mol. aktives Nitrat + Triäthylamin (4 Mole).

a) t	0	200	440	1340	1800	2880
α	1.0	0.76	0.50	0.13	0.08	0.00
k	—	0.00050	0.00068	0.00058	0.00054	—
b) t	0	445	1340	3360	4320	
M. A.	2.08	1.77	1.32	1.14	1.17	
k	—	0.00015	0.00014	0.0007	—	

Die Wirkung dieser drei Amine ist an sich schon bemerkenswert, noch mehr aber wohl die Reihenfolge ihres Wirkungsgrades, die am deutlichsten bei Betrachtung der Halbwertszeiten⁶⁾ hervortritt:

	Mono-	Di-	Tri-äthylamin
a) Drehungsabnahme	450'	250'	450'
b) Leitfähigkeitsabnahme	455'	300'	500'

Danach weist das Diäthylamin die stärkste Wirkung auf und nimmt als Sekundärbase eine unerwartete Sonderstellung ein. Ähnliche, aber noch ausgeprägtere Verhältnisse kehren bei den entsprechenden aromatischen Aminen⁷⁾ wieder.

1. 1 Mol. aktives Nitrat + Anilin (4.3 Mole).

a) t	0	720	815	1460
α	0.52	0.28	0.26	0.08
k	—	0.0036	0.0035	0.0047
b) t	0	820	1650	2010
M. A.	0.80	0.45	0.14	0.06
k	—	0.00030	0.00045	0.00062

2. 1 Mol. aktives Nitrat + *N*-Monomethyl-anilin (3.7 Mole).

a) t	0	125	260	370	920
α	0.47	0.33	0.22	0.17	0.04
k	—	0.0012	0.0013	0.0012	—
b) t	0	60	120	365	730 (weiterhin konstant)
M. A.	0.72	0.66	0.57	0.34	0.19
k	—	0.00064	0.00084	0.00092	0.00106

3. 1 Mol. aktives Nitrat + *N*-Dimethyl-anilin (3.5 Mole).

a) t	0	1425	1860	2800
α	0.48	0.42	0.30	0.25
k	—	0.00004	0.00010	0.00010
b) t	0	1430	2800	
M. A.	0.70	0.68	0.67	(weiterhin konstant)

⁶⁾ Dieser Begriff wird neuerdings, besonders von Ahlberg (vergl. u. a. J. pr. [2] 107, 241 [1924]) zur Charakterisierung von Racemisationsgeschwindigkeiten benützt. Man versteht unter Halbwertszeit die Zeit, welche von der Anfangsdrehung bis zum Erreichen ihres halben Wertes vergeht. Sinngemäß kann diese Zeitgröße zum Vergleich der Abnahme von Leitfähigkeitswerten verwendet werden.

⁷⁾ Dieselben wurden kurz vor jeder Messung bis zur völligen Farblosigkeit unter vermindertem Druck destilliert.

Diese Versuchsreihe läßt die ausgezeichnete Stellung der Sekundärbase besonders klar erkennen, ebenso die fast völlige Indifferenz des Dimethylanilins, wie sowohl aus der graphischen Darstellung (vergl. untenstehende Diagramme) als auch aus den Halbwertszeiten zu ersehen ist:

	in Anilin	Methyl-anilin	Dimethyl-anilin
a) Drehungsabnahme	815'	220'	2800'
b) Leitfähigkeitsabnahme	900'	230'	—

Von Interesse ist auch ein Vergleich der drei bisher untersuchten Tertiärbasen mittels der Halbwertszeiten der Drehungsabnahme:

Äthylen-bis-methyl-anilin	<i>N</i> -Dimethyl-anilin	Triäthylamin
4220'	2800'	450'

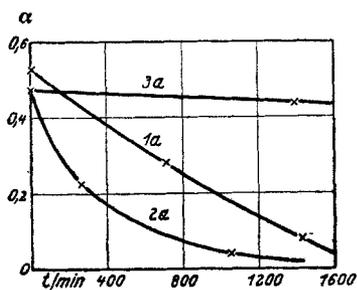


Fig. 1.

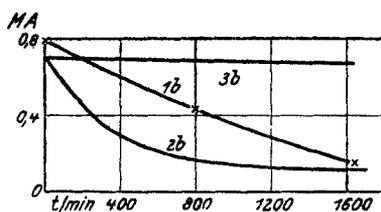


Fig. 2.

Das aliphatische Amin hat also die stärkste, die aromatische Ditertiärbase die geringste Wirkung.

Die Deutung der beobachteten Effekte verlangte zunächst die Beantwortung der Frage, ob unser Amin-ammoniumnitrat nach völligem Drehungsverlust bzw. nach Konstantwerden der Leitfähigkeit in den Lösungen unverändert enthalten ist oder nicht, d. h. ob es sich um katalytisch ausgelöste Autoracemisation oder um einen mit chemischen Umsetzungen verbundenen Zerfallsprozeß handelt. Es sei hier vorweggenommen, daß die Lösungen unverändertes Nitrat nicht in nachweisbarer Menge enthielten, daß es aber einstweilen nicht gelang, irgendein Umsetzungsprodukt zu fassen, dessen Natur einen Schluß auf den Reaktionsmechanismus gestattet hätte. Da sich ergab, daß das Amin-ammoniumnitrat in Anilin und seinen Derivaten — im Gegensatz zu dem Verhalten der aliphatischen Amine — überraschend leicht löslich ist, lag es nahe, die Wirkungsweise der aromatischen Basen als Lösungsmittel zu untersuchen. Leider mußte dabei auf das *N*-Dimethylanilin verzichtet werden, da es nicht gelang, dasselbe so völlig farblos zu erhalten, wie es die Schichtdicke bei den polarimetrischen Messungen verlangt. Aber schon die Versuche in Anilin und *N*-Methyl-anilin gestatteten Beobachtungen, die in chloroformischen Lösungen wegen der geringen Maximalkonzentrationen an Aminen leicht hätten übersehen werden können.

I. Aktives Nitrat in Anilin bei 35°.

a) t	0	35	60	80	110	195	
α	0.80	0.54	0.40	0.30	0.17	0.03	
k	—	0.0043	0.0050	0.0053	0.0048	0.0022	
b) t	0	75	105	310	560	3040	7360
M. A.	2.56	2.39	2.31	1.92	1.87	2.16	2.49
k	—	0.00039	0.00042	0.00040	0.00024	—	—

Dasselbe bei 20°:					
a) t	o	105	660	890	1650
α	1.63	1.53	0.80	0.58	0.000
k	—	—	0.0026	0.0050	0.0047
			0.0026	0.0050	0.0047
b) α	o	645	1000	3100	10000
M. A.	1.98	1.83	1.81	1.51	1.58
k	—	0.0040	0.0038	—	—

II. Aktives Nitrat in *N*-Monomethyl-anilin bei 35°.

a) t	o	20	50		
α	0.5	0.2	0.0		
k	—	0.020	0.014		
b) t	o	80	205	941	5400
M. A.	2.08	0.70	0.59	0.71	1.72
k	—	0.0059	0.0040	—	—

Dasselbe bei 20°:

a) t	o	25	110	150	285	430	1160	
α	1.63	1.50	1.10	0.37	0.65	0.43	0.08	
k	—	0.00140	0.00155	0.00180	0.00145	0.00130	—	
b) t	o	25	110	225	430	1160	4000	5600
M. A.	1.61	1.57	1.39	1.18	0.89	0.42	0.37	0.58
k	—	0.00044	0.00058	0.00060	0.00059	0.00050	—	—

Daraus berechnen sich folgende Halbwertszeiten:

	a) für die Drehungsabnahme bei 35°	bei 20°	b) für die Leitfähigkeitsabnahme bei 35°	bei 20°
in Anilin	50'	660'	130'	1400'
in <i>N</i> -Methyl-anilin. . .	15'	215'	20'	225'

Aus den Tabellen ist zu entnehmen, daß das Amin-ammoniumnitrat in den Aminen als Lösungsmittel nicht wesentlich schneller zerfällt, als in Chloroform bei Anwesenheit geringer Mengen derselben Basen. Die Leitfähigkeitsdaten zeigen indessen eine Erscheinung, die in den chloroformischen Lösungen nicht zu erkennen war, nämlich ein langsames Ansteigen der Leitfähigkeit nach erreichtem Minimum, welches zeitlich etwa mit dem völligen Inaktivwerden der Lösungen zusammenfällt⁸⁾. Die Konstanten der Drehungsabnahme zeigen zuerst durchweg einen steigenden Gang, später einen fallenden. An sich wäre es naheliegend, ersteren auf das Vorhandensein von Doppelmolen zurückzuführen entsprechend dem von Wedekind und Paschke⁹⁾ früher geführten Nachweise bei der analogen Erscheinung in der Reihe der einfachen asymmetrischen Ammoniumsalze, die in Chloroform zerfallen. Abgesehen davon, daß bei den vorliegenden Amin-ammoniumsalzen das Vorhandensein von Doppelmolen in den Aminlösungen bisher nicht bewiesen werden konnte, liegt in diesem Falle eine Erklärung durch Annahme von Solvaten viel näher. Das Vorhandensein von Solvaten — als mehr oder weniger lockere Komplexe des Nitrates mit den Aminen gedacht — macht überhaupt erst den Zerfall des sonst relativ beständigen Nitrates in Anwesen-

⁸⁾ Im Interesse der Raumersparnis ist auf die an sich sehr anschauliche graphische Darstellung verzichtet worden. Einzelheiten graphischer und experimenteller Natur finden sich in der Göttinger Inaugural-Dissertation von Hans Uthe (Druck von Fredebeul und Koenen in Essen-Ruhr, 1925).

⁹⁾ Ph. Ch. 73, 127 [1910] und B. 44, 3073 [1911], 45, 1449 [1912].

heit von Aminen verständlich; es bedarf dazu nur der sehr naheliegenden Vorstellung, daß durch Angliederung der Amine an das Molekül des Nitrates in Form eines sog. Solvates¹⁰⁾ ersteres so aufgelockert wird, daß sich die Tendenz zum Selbstzerfall entsprechend erhöht. Tatsächlich ist es uns gelungen, das Vorhandensein solcher Solvate nachzuweisen und zu zeigen, daß das Nitrat als komplexes Anilinat besonders leicht zerfällt. Einzelheiten hierüber sollen in Verbindung mit einer noch im Gange befindlichen erweiterten Untersuchung einer späteren Veröffentlichung vorbehalten bleiben.

In diesem Zusammenhange erscheint es uns zweckmäßiger, noch kurz auf die Art des Zerfalls und den weiteren Reaktionsverlauf einzugehen. Bei dem langsamen Selbstzerfall des reinen Nitrates kann in Analogie mit den früher beschriebenen Erscheinungen bei den einfachen asymmetrischen Ammoniumsalzen, die Autoracemisation erleiden, nur eine Spaltung in Ditiertärbase und Benzylnitrat entsprechend dem Schema: $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_7\text{H}_7) \cdot \text{NO}_3 \rightarrow (\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5) + \text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{NO}_3$ in Betracht kommen. Der Unterschied besteht nur darin, daß kein Gleichgewicht vorliegt, da das Amin-ammoniumnitrat sich nicht aus der Ditiertärbase und Benzylnitrat zurückbilden kann. In Anwesenheit der aromatischen Amine, die zunächst Solvatbildung hervorrufen, liegt die Möglichkeit einer sekundären Reaktion zwischen Benzylnitrat und dem betreffenden Amin vor, welche z. B. mit Anilin zu Phenyl-benzyl-amin-Nitrat führen kann.

Wir haben uns davon überzeugt, daß diese Umsetzung überraschend glatt eintritt. Schließlich gelang es auch, aus dem Amin-ammoniumnitrat und Anilin das Phenyl-benzyl-amin-Nitrat trotz der nebenher gebildeten, stark gefärbten Zersetzungsprodukte in reiner Form zu isolieren. Auch ließ sich die zunehmende Entstehung eines Amin-Nitrates¹¹⁾ parallel mit dem oben bereits erwähnten Wiederanstiegen der elektrischen Leitfähigkeit beobachten, wodurch wiederum diese Erscheinung ihre Erklärung findet. Mit der eben gegebenen Interpretation des ganzen Vorganges steht die Indifferenz der tertiären aromatischen Base (vergl. die Messungen mit *N*-Dimethyl-anilin in obiger Tabelle unter 3 b) im Einklange, denn, wenn auch die Möglichkeit zur Bildung eines Solvates mit der Tertiärbase vorliegt, so ist eine Umsetzung mit dem Benzylnitrat ausgeschlossen. Bei den fetten Aminen scheinen trotz gewisser Analogien (z. B. in Bezug auf die Reihenfolge der Wirkungsfähigkeit) etwas anders geartete Verhältnisse vorzuliegen, die z. T. im Zusammenhang stehen mögen mit dem Fehlen des Lösungsvermögens für das Nitrat; besonders merkwürdig ist das abweichende Verhalten des Triäthylamins, welches im Gegensatz zum *N*-Dimethyl-anilin noch ein gewisses Wirkungsvermögen auf das Amin-ammoniumnitrat besitzt.

Worauf die sowohl in der fetten, wie auch in der aromatischen Reihe beobachtete Bevorzugung der sekundären Basen gegenüber den primären beruht, konnte bisher nicht aufgeklärt werden.

Die Untersuchung wird nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt.

¹⁰⁾ vergl. P. Walden, Molekulargröße von Elektrolyten, S. 303.

¹¹⁾ Die chloroformische Lösung wurde mit Wasser ausgeschüttelt, die wäßrige völlig neutrale, Lösung nach dem Filtrieren eingedampft und mit dem Rückstand die Diphenylamin-Reaktion ausgeführt. Diese bleibt mit Benzylnitrat aus, und merkwürdiger Weise auch mit dem Amin-ammoniumnitrat.