

207. E. Wedekind und G. L. Maiser: *Echte Autoracemisation bei optisch-aktiven Ammoniumsalzen.***(55. Mitteilung über das asymmetrische Stickstoffatom¹⁾).**

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

(Eingegangen am 26. April 1928.)

Vor einer Reihe von Jahren²⁾ gelang E. und O. Wedekind erstmalig die Aktivierung einer cyclischen asymmetrischen Ammoniumbase, und zwar des *N*-Methyl-allyl-tetrahydro-chinoliniums, das mit Hilfe des *d*-Brom-campher-sulfonates in Fraktionen von unterschiedlichem Drehungsvermögen zerlegt werden konnte. Es war aber nicht immer möglich, aus den äußersten Fraktionen des Brom-campher-sulfonates in der üblichen Weise ein optisch-aktives Jodid zu gewinnen; dieses verliert nämlich bereits beim Umkrystallisieren aus Alkohol schnell seine Drehung³⁾. Dadurch waren gewisse Unsicherheiten hinterblieben, namentlich nachdem in einem Falle eine Fraktion des Brom-campher-sulfonates mit dem hohen $[M]_D = +435.5^0$ auf keine Weise zu einem aktiven Jodid geführt hatte. Schon damals konnte vermutet werden, daß es sich hier um eine sonst in der Reihe des asymmetrischen Stickstoffes nicht beobachtete echte Autoracemisierung⁴⁾ handelt. Wir haben nun die alten Versuche von E. und O. Wedekind mit größeren Mengen von Ausgangsmaterial wiederholt, um die erforderliche Klärung nach der experimentellen und theoretischen Seite zu erhalten.

Die Spaltungsversuche verliefen durchweg entsprechend den früheren Angaben: wir beobachteten Molekulardrehungen des aktiven Kations von $+202^0$ bis -157^0 ; eine Steigerung der Drehungen durch nochmalige Fraktionierung der Spitzenfraktionen ließ sich indessen nicht erreichen. Nur für das linksdrehende Salz sind wir weiter gekommen (früher $[M]_D = -80.3^0$, jetzt -160^0); die völlige Abtrennung des leichter löslichen Anteils macht hier besondere Schwierigkeiten.

Die Überführung in die aktiven Jodide erforderte auf Grund der früheren Erfahrungen große Vorsicht, und zwar sowohl bei der Ausfällung in wäßriger Lösung der Brom-campher-sulfonate mit Jodkalium, als auch bei der neuerprobten Methode durch Umsatz mit Jodnatrium in Aceton, nachdem sich herausgestellt hatte, daß dieses Lösungsmittel nicht racemisierend wirkt.

Es war nun zu untersuchen, wie weit die Racemisation von der Natur des Lösungsmittels abhängt, und wie der kinetische Verlauf der Drehungs-

¹⁾ Die letzte (54.) Mitteilung s. B. 60, 2325 [1927].

²⁾ B. 40, 4450 ff. [1907]; vergl. auch F. Buckley, *Proceed. Cambr. Philos. Soc.* 14, 177 [1907].

³⁾ Die Inaktivierung erfolgte mitunter so schnell, daß bereits in der kurzen Zeit zwischen Auflösung und Einbringen in das Polarisationsrohr die Drehung verschwunden war.

⁴⁾ Die unter bestimmten Voraussetzungen erfolgende Racemisation optisch-aktiver Ammoniumsalze beruht bekanntlich auf einem reversiblen Zerfall in Tertiärbasen und Halogenalkyle.

abnahme sich gestaltet. Um zu greifbaren Ergebnissen zu gelangen, war es nötig, eine größere Menge Ausgangsmaterial⁵⁾ herzustellen.

Die höchsten Drehungen für das aktive Jodid, die unter den angedeuteten Vorsichtsmaßregeln erreicht werden konnten, betragen $[M]_D = +28^{\circ}$ und $[M]_D = -27^{\circ}$. Daß die unmittelbar beobachteten Drehungen dieses Salzes wesentlich kleiner sind, als nach der Berechnung, erklärt sich aus den Beobachtungen über die Wirkung der verschiedenen Lösungsmittel auf den Drehungsverlust des aktiven Jodides.

Hierüber konnten wir Folgendes feststellen: Die Auswahl der Lösungsmittel war ziemlich beschränkt, da nur wenige als solche in Betracht kommen, und zwar: Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton und Chloroform. Die drei erstgenannten bewirken einen relativ schnellen Drehungsabfall, die beiden letztgenannten sind wirkungslos. Besonders auffällig war die starke Wirkung des Wassers, die bisher noch niemals bei Racemisationsvorgängen von aktiven Ammoniumsalzen beobachtet ist. Diese Erscheinung erklärt aber die oben erwähnte Differenz zwischen beobachteten und berechneten Molekulardrehungswerten des aktiven Jodides; es kann kein Zweifel sein, daß schon bei der Fällung der konz. wäßrigen Lösung des Bromcampher-sulfonates mit konz. Jodkalium-Lösung, das aus übersättigter Lösung allmählich herauskommende aktive Jodid der racemisierenden Wirkung des wäßrigen Mediums ausgesetzt ist. Sehr bemerkenswert ist die Tatsache, daß, abgesehen von dem wirkungslosen Aceton, auch Chloroform nur eine geringe Wirkung hat, ganz im Gegensatz zu dem typischen Einfluß, welchen dieses Lösungsmittel bei den durch Zerfall inaktiv werdenden aktiven Ammoniumsalzen ausübt.

Ein quantitativer Vergleich der Wirkung der racemisierenden Lösungsmittel konnte nur durch kinetische Messungen erreicht werden. Diese wurden in üblicher Weise bei konstanter Temperatur im Thermostaten ausgeführt. Für Wasser wurde bei 20° eine Geschwindigkeitskonstante für die monomolekulare Reaktion von $k = 0.00543$ gefunden, während sich für eine alkoholische Lösung bei 20° eine Geschwindigkeitskonstante von im Mittel $k = 0.00643$ ergab. Alkohol wirkt also etwas schneller als Wasser.

Eine Aceton-Lösung des aktiven Jodides wurde 48 Stdn. beobachtet, ohne daß die geringste Drehungsabnahme konstatiert werden konnte.

Besonders bemerkenswert ist das Verhalten in Chloroform-Lösung. Während es bei den ersten orientierenden Versuchen so schien, als ob eine Lösung des Jodides in Chloroform ihr Drehungsvermögen kaum merklich ändert, zeigte eine genaue Messung mit einer hinreichenden Menge aktiven Salzes, daß tatsächlich auch hier eine Drehungsabnahme erfolgt: bei 25° ergaben sich Geschwindigkeitskonstanten $k = 0.00131$ bis 0.00198 .

Es erhob sich nun die Frage, ob der Mechanismus der Drehungsabnahme in Chloroform derselbe ist, wie die Racemisierung in Wasser und Alkohol. Bei Betrachtung der mitgeteilten Zahlen (vergl. auch Versuchsteil) fällt sofort auf, daß die Geschwindigkeitskonstanten in Wasser und Alkohol keinen Gang zeigen, während die Konstante für Chloroform einen deutlich steigenden Gang aufweist.

⁵⁾ Das dazu erforderliche Tetrahydro-chinolin wurde nicht nach der veralteten unergiebigsten Methode mit Zinn und Salzsäure hergestellt, sondern mit fast theoretischer Ausbeute durch katalytische Hydrierung bei 30 Atm. Druck und 200° mit Hilfe des Schroeterschen Katalysators. Die für diese Versuche erforderliche Apparatur stellte im Allgemeinen Chemischen Institut zu Göttingen Hr. Prof. W. Hückel in dankenswerter Weise zur Verfügung.

Aus den zahlreichen Untersuchungen von E. und O. Wedekind und seinen Mitarbeitern weiß man nur, daß die Inaktivierungen der bisher studierten Ammoniumsalze in Chloroform und anderen Lösungsmitteln mit niedriger Dielektrizitätskonstante stets einen steigenden Gang aufweisen, dessen Ursache seinerzeit von E. Wedekind und F. Paschke⁶⁾ auf Grund des Zerfalls durch Anwesenheit von Doppelmolen der betreffenden Salze in Chloroform aufgeklärt wurde.

Das Ausbleiben des Ganges in wäßriger und alkoholischer Lösung ließ vermuten, daß die Inaktivierung des aktiven *N*-Methyl-*N*-allyl-tetrahydro-chinoliniumjodides in den erwähnten Lösungsmitteln nicht auf einem reversiblen Zerfall, wie bei den bisher untersuchten Salzen beruht, sondern auf echter, stereochemischer Umlagerung, wie sie prinzipiell in der Reihe des asymmetrischen Kohlenstoffs (wenn auch viel seltener⁷⁾) vorkommt.

Daß ein mit Inaktivierung verbundener Zerfall in Wasser und Alkohol von vornherein wenig Wahrscheinlichkeit hat, ist schon aus der starken Ionisation in den genannten Lösungsmitteln zu schließen, denn die selbständige Beweglichkeit der Ionen wirkt erfahrungsgemäß einer thermischen Dissoziation entgegen. Andererseits kann ein Zerfall auf Grund der Erfahrungen von E. Wedekind und F. Paschke⁸⁾ (auch bei den betreffenden inaktiven Salzen) immer scharf durch die zeitliche Abnahme des elektrischen Leitvermögens verfolgt werden. Deswegen wurden die Leitfähigkeiten bzw. die eventuelle Abnahme derselben in den genannten Lösungsmitteln untersucht. Das Leitvermögen des *N*-Methyl-*N*-allyl-tetrahydro-chinoliniumjodides in Wasser und in Alkohol erwies sich als durchaus konstant, während in Chloroform-Lösung eine zeitliche Abnahme des Leitvermögens festgestellt werden konnte. Die Geschwindigkeitskonstanten der Abnahme des Leitvermögens in Chloroform sind ungefähr von derselben Größenordnung, wie die Geschwindigkeitskonstanten der Drehungsabnahme im Chloroform, und zeigen ebenfalls einen steigenden Gang. Damit war bereits festgestellt, daß die Ursache der Inaktivierung im Chloroform auf einem Zerfall, wie bei den früher studierten Salzen, beruht (im Gegensatz zu der echten Autoracemisation in Wasser und Alkohol).

Wenn auch die Zerfallsgeschwindigkeit etwas geringer ist, als bei den typischen asymmetrischen Ammoniumsalzen, die in Chloroform durch thermische Dissoziation inaktiv werden, könnte man vielleicht hierin einen gewissen Widerspruch gegen die von E. Wedekind und F. Paschke aufgestellte Regel⁹⁾ erblicken.

In der Konstitutionsformel des *N*-Methyl-*N*-allyl-tetrahydro-chinoliniumjodides kommt zwar keine freie Phenylgruppe vor, wie etwa im Phenyl-benzyl-allyl-methyl-ammoniumjodid und analogen Salzen, andererseits ist der Benzolkern als Teilstück des Tetrahydro-chinolin-Kerns vorhanden.

Da das Tetrahydro-chinolin gewissermaßen ein *ortho*-Derivat des Anilins ist, so konnten die oben angedeuteten Zweifel betreffend die Paschkesche

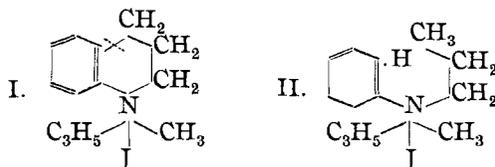
⁶⁾ vergl. Ztschr. physikal. Chem. **73**, 118 ff. [1910].

⁷⁾ vergl. P. Walden, „Optische Umkehrungs-Erscheinungen“, Braunschweig **1919**, S. 160.

⁸⁾ vergl. B. **44**, 1410 [1911].

⁹⁾ Diese empirische Regel besagt, daß die quartären Ammoniumhalogenide in Chloroform und anderen Lösungsmitteln mit niedriger Dielektrizitätskonstante Zerfall erleiden, wenn ein Aryl-Rest und ein Benzyl- oder Allyl-Rest vorhanden ist; eines dieser Radikale allein genügt nicht.

Regel durch einfache Überlegung mit anschließendem Versuch entschieden werden. Denkt man sich nämlich den stickstoff-haltigen Ring an der Verbindungsstelle der äußersten CH_2 -Gruppe mit dem *ortho*-ständigen Kohlenstoffatom aufgeschnitten (in der Formel durch den-Strich angedeutet), so hat man bei Zuführung von 2 Wasserstoffatomen ein ganz analoges Gebilde, dem nur der heterocyclische Ring fehlt:



Wir haben deswegen zur experimentellen Prüfung das Propyl-methyl-allyl-phenyl-ammoniumjodid (II) hergestellt und dessen Leitfähigkeit untersucht: es ergab sich eine deutliche Leitfähigkeits-Abnahme, und zwar mit einer Geschwindigkeitskonstante, welche ungefähr von derselben Größenordnung ist, wie die konstante Leitfähigkeitsabnahme des *N*-Methyl-*N*-allyl-tetrahydro-chinoliniumjodides bei 25°. Auch der steigende Gang der Geschwindigkeitskonstanten ist bei beiden Salzen derselbe. Daraus ergibt sich, daß die Ringbindung, wie sie in den cyclischen Ammoniumsalzen vorliegt, keinen Einfluß auf die Zerfalls-Tendenz in Chloroform hat.

Was den spontanen Drehungsverlust des *N*-Methyl-*N*-allyl-tetrahydro-chinoliniumjodides in Wasser und Alkohol betrifft, so kann dieser Vorgang mit keinem Zerfall in Zusammenhang gebracht werden, wie schon aus den oben angeführten Tatsachen (zeitliche Konstanz der elektrischen Leitfähigkeit und Fehlen eines Ganges bei den Geschwindigkeitskonstanten der Drehungs-Abnahme) hervorgeht. Wir haben nun noch zwei weitere Umstände als Beweise für obige Auffassung beizubringen gesucht, zunächst dadurch, daß wir alkoholische Lösungen des inaktiven Jodides mindestens so lange stehen ließen, als auf Grund der gemachten Beobachtungen bei der aktiven Form die Drehung verschwunden war; dann wurde so lange Äther zugegeben, als noch eine Fällung eintrat, und das ausgefallene Salz zur Wägung gebracht. Das Gewicht gegen die Anfangswägung war praktisch unverändert; wenn ein Zerfall eingetreten wäre, so hätte eine Gewichtsabnahme durch Auswaschen der Spaltungsprodukte (Tertiärbase + Halogenalkyl) eintreten müssen¹⁰⁾. Ferner haben wir den Temperatur-Koeffizienten der Geschwindigkeit der Drehungs-Abnahme in dem Intervall von 10° (20–30°) in alkoholischer Lösung bestimmt und fanden denselben zu 2.06, also wesentlich kleiner als die von E. Wedekind und F. Paschke bestimmten, auffallend hohen Temperatur-Koeffizienten bei den zerfallenden Salzen, welche sich zwischen 3.6–4.1 bewegen. Auch diese Tatsache würde also nicht zu einer Zerfallsreaktion im früheren Sinne passen.

In Betracht kommt somit nur noch eine echte Autoracemisation, d. h. eine stereochemische Umlagerung der *l*- bzw. *d*-Form bis zu einem Gleichgewicht in die *d*- bzw. *l*-Form, also analog den Beobachtungen über echte Autoracemisation in der Reihe des asymmetrischen Kohlenstoffs. Hier treten bekanntlich, wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur, derartige Er-

¹⁰⁾ Derartige Versuche sind bei zerfallenden Salzen von E. Wedekind und F. Paschke wiederholt und mit dem erwarteten Erfolg ausgeführt worden.

scheinungen nur sehr selten hervor. Die ersten Beobachtungen dieser Art stammten von P. Walden und betreffen die aktiven Brom-bernsteinsäuren¹¹⁾ und ihre Ester. Hier erfolgt¹²⁾ die Drehungs-Abnahme dieser durchweg flüssigen aktiven Substanzen überaus langsam. Später wurden dann auch Beobachtungen in Abhängigkeit von Lösungsmitteln gemacht¹³⁾.

Sind schon befriedigende theoretische Erklärungen für den Mechanismus der Autoracemisation aktiver Kohlenstoffverbindungen nicht leicht zu geben, so wachsen diese Schwierigkeiten bei Vorliegen eines asymmetrischen Stickstoffatoms. Es sei hier nur auf die besondere Schwierigkeit hingewiesen, eine Deutung für den Umstand zu finden, daß aktive asymmetrische Ammoniumsalze mit Einzelradikalen vom Typus N(a b c d)Hg in Wasser bzw. Alkohol keine echte Autoracemisation zeigen, wohl aber das hier besprochene cyclische Ammoniumsalz; denn man sollte eigentlich erwarten, daß infolge Festlegung zweier Stickstoff-Valenzen durch das heterocyclische Ringsystem eine höhere Stabilität als bei den gewöhnlichen Ammoniumsalzen vorhanden sei.

Von besonderem Interesse dürfte indessen der Umstand sein, daß auch die echte Autoracemisation durch die Anwesenheit von ionisierbarem Halogen am Stickstoff bedingt ist. Es gelang allerdings leider nicht, ein krystallisiertes Salz des *N*-Methyl-*N*-allyl-tetrahydro-chinoliniums mit einer inaktiven Säure darzustellen, die nicht zu den Halogenwasserstoffsäuren gehört. (Nitrat, Sulfat, Perchlorat wollten nicht krystallisieren.) Wir konnten aber zeigen, daß sowohl die Brom-campher-sulfonate in wäßriger Lösung als auch Gemenge dieser Lösungen mit Auflösungen von Alkalinitraten und Sulfaten zeitlich durchaus beständig sind, d. h. keine Drehungsabnahme zeigen; andererseits erleiden die wäßrigen Lösungen der Brom-campher-sulfonate, die mit Lösungen der Alkalihalogenide versetzt werden, deutliche Drehungsabnahme. (Die Geschwindigkeitskonstante bei Zugabe von einem Äquivalent Jodkalium bei 25° ergab sich z. B. zu 0.00118); diese Konstante ist nur wenig kleiner, als die für das aktive Jodid in wäßriger Lösung. Bei Gegenwart von Bromkalium sinkt die Konstante, um bei Anwesenheit von Chlorkalium noch kleiner zu werden. Man hat also dieselbe Reihenfolge in Bezug auf die Geschwindigkeit des Zerfalls (Abnahme von Jod über Brom nach Chlor), wie bei den früher studierten aktiven Salzen in Chloroform, deren Drehungs-Abnahme durch Zerfall zu erklären ist¹⁴⁾.

In einer weiteren Arbeit, welche die Umlagerungsgeschwindigkeit von Stereoisomeren mit *asymm.* Stickstoff und Kohlenstoff behandelt, gedenken wir noch einen Analogie-Beweis für die u. E. wichtige Tatsache zu erbringen, daß auch für echte Autoracemisation in der Reihe des asymmetrischen Stickstoffes die Anwesenheit von Halogen als Anion Vorbedingung ist.

Der geschilderte Fall in der Reihe des asymmetrischen Stickstoffs bleibt einstweilen der einzige dieser Art, da es uns leider nicht gelang, das *N*-Äthyl-

¹¹⁾ vergl. Ztschr. physikal. Chem. **82**, 323 [1912].

¹²⁾ vergl. P. Walden „Optische Umkehrungs-Erscheinungen“, 1919, S. 165ff.

¹³⁾ Neuere Beobachtungen dieser Art stammen von Read und Mc. Math (Journ. chem. Soc. London **127**, 1572 [1925]), welche die Autoracemisation der Neutralsalze der aktiven Chlor-brom-methan-sulfonsäure in wäßriger Lösung verfolgten; vergl. eine ähnliche Untersuchung von Backer und Burgeß (Journ. chem. Soc. London **127**, 233 [1925]) mit der aktiven Säure der Formel H.C(Cl)(COOH)(SO₃H).

¹⁴⁾ vergl. E. und O. Wedekind und F. Paschke, B. **41**, 1029 [1908].

N-allyl-tetrahydro-chinolinium¹⁵⁾ mit Hilfe des Campher-sulfonates bzw. des Brom-campher-sulfonates in gut krystallisierende Salze, die sich zur Fraktionierung eignen, überzuführen¹⁶⁾.

Irgendwelche prinzipielle Schwierigkeiten zur Aktivierung cyclischer Ammoniumsalze bestehen natürlich nicht, es ist nur eben meistens nicht möglich, die geeigneten Versuchsbedingungen bzw. die erforderlichen Löslichkeits-Unterschiede von Salzen der betreffenden Basen mit aktiven Säuren experimentell zu ermitteln.

Beschreibung der Versuche.

N-Methyl-*N*-allyl-tetrahydro-chinolinium und seine Spaltung mit Hilfe des *d*-Brom-campher-sulfonates.

Zur Herstellung des inaktiven Jodides, des Ausgangsmaterials unserer Untersuchung, benötigten wir eine größere Menge von Tetrahydro-chinolin bzw. *N*-Methyl-tetrahydro-chinolin (Kairolin)¹⁷⁾.

Die Versuche, durch Reduktion von Chinolin-Jodmethylat¹⁸⁾ mit Zinn und Salzsäure¹⁹⁾, wie schon früher beobachtet, ergaben eine so geringe Ausbeute, daß die Herstellung teuer und langwierig ist. Die Darstellung des Kairolins aus Trimethylenbromid und Dimethyl-anilin ergab auch nur eine geringe Ausbeute und ein sehr unreines Produkt.

Hydrierung von Chinolin zur Tetrastufe mit Nickel als Katalysator (Schroeter)²⁰⁾.

192 g frisch destilliertes Chinolin wurden im Rührautoklaven bei 30 Atm. Druck und 200° mit Nickel als Katalysator hydriert. Nach 20 Min. hatte das Chinolin die theoretische Menge Wasserstoff aufgenommen: die Hydrierung war beendet. Nach dem Erkalten des Autoklaven wurde das Tetrahydro-chinolin in wenig Äther gelöst, getrocknet und nach dem Verdampfen des Äthers destilliert. Es siedete konstant bei 243°. Ausbeute fast theoretisch.

Das *N*-Methyl-tetrahydro-chinolin wurde aus 33.2 g Tetrahydro-chinolin und 35.5 g Jodmethyl nach der Vorschrift von Wischnegradski²¹⁾ dargestellt; es siedete konstant bei 242–244°.

N-Methyl-*N*-allyl-tetrahydro-chinoliniumjodid.

14 g Kairolin wurden mit 16 g Allyljodid unter Zugabe von ein wenig Äther und Alkohol 2 Tage sich selbst überlassen. Die Masse war nach dieser Zeit krystallin geworden; sie wurde mit etwas verd. Alkohol gewaschen und ergab nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Aceton hellgelbe, feine Nadeln, die den Zers.-Pkt. 143° zeigten. Ausbeute 80% der Theorie.

¹⁵⁾ Das zugehörige Jodid trat bei der ersten Darstellung aus Allyljodid und *N*-Äthyl-tetrahydro-chinolin in zwei Formen auf, die durch unterschiedliche Zersetzungspunkte (118° bzw. 136°) scharf charakterisiert waren, sich aber nicht ineinander überführen ließen. Bei öfterer Wiederholung der Versuche ließ sich das Auftreten des Jodides vom Zers.-Pkt. 136° nicht reproduzieren (vergl. Anhang des Versuchsteils), so daß das Vorliegen von isomeren Salzen nicht ernstlich diskutiert werden kann.

¹⁶⁾ Auch E. und O. Wedekind (loc. cit.) hatten seinerzeit insofern einen Mißerfolg zu verzeichnen, als es ihnen nicht gelang, das *N*-Methyl-*N*-benzyl-tetrahydro-chinolinium zu aktivieren. ¹⁷⁾ vergl. A. Feer und W. Koenigs, B. 18, 2388 [1885].

¹⁸⁾ vergl. W. Marckwald und Erwin Meyer, B. 33, 1884 [1900].

¹⁹⁾ vergl. La Costa, B. 15, 192 [1882].

²⁰⁾ Die Zusammensetzung des Katalysators wird auf Wunsch des Erfinders geheimgehalten. ²¹⁾ vergl. Wischnegradski, B. 13, 2400 [1880].

Spaltung des *N*-Methyl-*N*-allyl-tetrahydro-chinoliniums in die optischen Antipoden mit Hilfe des α -Brom-campher-sulfonates.

Je 10 g *N*-Methyl-*N*-allyl-tetrahydro-chinoliniumjodid wurden mit 13.25 g brom-campher-sulfonsaurem Silber verrieben und mit einer Mischung von gleichen Teilen Aceton und Essigester 3 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Darauf wurde vom Jodsilber abfiltriert und das überschüssige Lösungsmittel vorsichtig im Vakuum abgetrieben, bis die erste Fraktion auszukristallisieren begann. Nach dem Abfiltrieren dieser Fraktion wurde weiter vorsichtig eingedampft, um möglichst kleine und viele Fraktionen zu erhalten und die Drehung bei eingetretener Spaltung gut verfolgen zu können. Die letzten Fraktionen waren durchweg ölig, konnten aber, wenn sie nicht zu braun gefärbt waren, zur Überführung in die aktiven Jodide verwendet werden.

Als Beispiel eines Fraktionierungsganges seien einige besonders gut gelungene Fraktionierungen nachstehend tabellarisch zusammengestellt.

Nr.	Subst. in g	ccm H ₂ O, Rohrlänge	α	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	$[M]_D$ des Kations	Lösungsmittel
1	0.0521	10 I dcm	+ 0.5 ⁰	+ 95.9	+ 478 ⁰	+ 203 ⁰	Wasser
2	0.0997	10 I dcm	+ 0.5 ⁰	+ 55.5	+ 276 ⁰	+ 202 ⁰	„
3	0.0571	10 I dcm	+ 0.2 ⁰	+ 35	+ 174 ⁰	- 100.5 ⁰	„

Nachstehend eine Tabelle aus einer anderen Versuchsreihe:

Nr.	Subst. in g	ccm H ₂ O Rohrlänge	α	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	$[M]_D$ des Kations	Lösungsmittel
1	0.0740	10 I dcm	+ 0.58 ⁰	+ 78.4 ⁰	+ 390 ⁰	+ 115 ^b	Wasser
2	0.0670	10 I dcm	+ 0.05 ⁰	+ 74.9 ⁰	+ 373.3 ⁰	+ 98.3 ⁰	„
3	0.0904	10 I dcm	+ 0.60 ⁰	+ 66.4 ⁰	+ 330.5 ⁰	+ 55.5 ⁰	„
4	0.0908	10 I dcm	+ 0.58 ⁰	+ 63.8 ⁰	+ 318 ⁰	+ 43.1 ⁰	„
5	0.0686	10 I dcm	+ 0.30 ⁰	+ 47.7 ⁰	+ 217.8 ⁰	- 57.2 ⁰	„
6	0.0515	10 I dcm	+ 0.20 ⁰	+ 38.8 ⁰	+ 193.4 ⁰	- 81.6 ⁰	„
7	0.0796	10 I dcm	+ 0.30 ⁰	+ 37.68 ⁰	+ 187.7 ⁰	- 87.3 ⁰	„
8	0.0773	10 I dcm	+ 0.23 ⁰	+ 29.7 ⁰	+ 147.8 ⁰	- 127.2 ⁰	„

Es folgt eine Tabelle mit Spaltungsversuchen, bei denen merkwürdigerweise die erste Fraktion eine linksdrehende war.

Nr.	Subst. in g	ccm H ₂ O Rohrlänge	α	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	$[M]_D$ des Kations	Lösungsmittel
1	0.561	10 I dcm	+ 0.28	+ 49.9	+ 248.5	- 26.5	Wasser
2	0.1001	10 I dcm	+ 0.55	+ 55.4	+ 274	- 1.1	„
3	0.0904	10 I dcm	+ 0.61	+ 67.5	+ 336.1	+ 61.1	„

d- bzw. *l*-*N*-Methyl-*N*-allyl-tetrahydro-chinoliniumjodid.

Eine konz. Lösung von 1.4 g Brom-campher-sulfonat in Eiswasser wurde mit einer kalten konz. Lösung von Jodnatrium in Wasser versetzt. Nach einiger Zeit trat Ausscheidung von Krystallen ein, die abfiltriert und mit

Eiswasser gewaschen wurden. Das aktive Jodid wurde bis zur Gewichtskonstanz in der Trockenpistole getrocknet (Schmp. 143°²²).

Polarisation: 0.9723 g Sbst. (100 ccm Alkohol, 1-dcm-Rohr): $\alpha = -0.06^\circ$, $[\alpha]_D = -8.3^\circ$; $[M]_D = -26.2^\circ$; nach $\frac{1}{2}$ Stde. war die Drehung verschwunden.

Es ist zu bemerken, daß die theoretisch an sich zweckmäßig erscheinende Methode zur Gewinnung des aktiven Jodides in acetonischer Lösung mit Jodnatrium auch gewisse Nachteile hat; das Jodid löst sich vor allem zu leicht in Aceton. Wir sind deswegen späterhin wieder in der oben beschriebenen Weise vorgegangen, den Umsatz in kalter, wäßriger Lösung auszuführen.

Kinetische Untersuchung der Drehungs-Abnahme in Wasser bei 20°.

t'	α	1/t log α_1/α_2
0	-0.22°	—
15	-0.17°	0.00746
40	-0.11°	0.00742
69	-0.07°	0.00742
87	-0.03°	0.00752

Zeitliche Polarisation des aktiven Jodides in Wasser bei 25°

t'	α	1/t log α_1/α_2
0	-0.19°	—
12	-0.15°	0.00873
26	-0.11°	0.00897
43	-0.08°	0.00873
55	-0.06°	0.00910
90	-0.03°	0.00890

Zeitliche Polarisation des aktiven Jodides in Alkohol bei 20°

t'	α	1/t log α_1/α_2
0	-0.20°	—
17	-0.16°	0.00538
48	-0.11°	0.00540
83	-0.07°	0.00549
150	-0.03°	0.00546

im Mittel 0.00543

Bei der nächsten Messung war die Drehung verschwunden.

Zeitliche Polarisation des aktiven Jodides in Alkohol bei 25°.

0.1000 g Sbst. (20 ccm Alkohol, 2-dcm-Rohr).

t'	α	1/t log α_1/α_2
0	-0.15°	—
10	-0.13°	0.00621
27	-0.13°	0.00652
43	-0.07°	0.00635
73	-0.04°	0.00636

Kontrollmessung des aktiven Jodides auf Abnahme der Drehung in Alkohol bei 25°.

0.0926 g Sbst. (20 ccm Alkohol, 2-dcm-Rohr).

t'	α	1/t log α_1/α_2
0	-0.16°	—
14	-0.13°	0.00644
39	-0.11°	0.00650
55	-0.07°	0.00641
114	-0.03°	0.00637

im Mittel 0.00643

Nach ca. 2 Stdn. inaktiv.

²²) Auf Umkrystallisieren haben wir wegen der Gefahr vorzeitiger Racemisation verzichtet.

Zur Ermittlung der Temperatur-Koeffizienten wurde eine zeitliche Messung des aktiven Jodides bei 30° ausgeführt.

0.1583 g Sbst. (20 ccm Alkohol, 2-dcm-Rohr).		
t'	α	1/t log α_1/α_2
0	+ 0.23°	—
8	+ 0.18°	0.01330
16	+ 0.14°	0.01341
30	+ 0.09°	0.01358
im Mittel 0.01340		

Nach ca. 45 Min. war die Drehung verschwunden.

Der Temperatur-Koeffizient berechnet sich daraus zu 2.06.

Leitfähigkeit des *N*-Methyl-*N*-allyl-tetrahydro-chinoliniumjodides:

	in Wasser bei 25°:	in Alkohol bei 25°:
Konzentrat.	1 : 250	1 : 250
Anfangswert ...	$\kappa = 0.000123$	$\kappa = 0.000321$
Nach 24 Stdn. ..	$\kappa = 0.000123$ unverändert	$\kappa = 0.000321$

0.1583 g *N*-Methyl-*N*-allyl-tetrahydro-chinoliniumjodid wurden in 30 ccm Äthylalkohol gelöst. Nach ca. 3 Stdn. (mehr als die Zeit, die zur Racemisation nötig ist) wurde mit Äther quantitativ gefällt, getrocknet und gewogen. Gewicht = 0.1561 g. Schmp. 143°.

Zeitliche Messung des Drehungs-Abfalls des aktiven Jodides in Chloroform bei 25°.

0.1236 g Sbst. (20 ccm Chloroform, 2-dcm-Rohr).		
t'	α	1/t log α_1/α_2
0	—0.18°	—
40	—0.15°	0.00133
83	—0.13°	0.00140
154	—0.09°	0.00179
195	—0.07°	0.00197

Infolge starker Gelbfärbung war eine weitere Ablesung nicht mehr möglich.

Leitfähigkeit des *N*-Methyl-*N*-allyl-tetrahydro-chinoliniumjodides in Chloroform bei 25°.

Konzentrat.	1 : 250	
Anfangswert ...	$\kappa = 0.000621$	
Nach 2 Stdn. ...	$\kappa = 0.000592$	$k = 0.00178$
Nach 4 Stdn. ...	$\kappa = 0.000559$	$k = 0.00192$

Leitfähigkeit des Methyl-allyl-propyl-phenyl-ammoniumjodides in Chloroform bei 25°.

Konzentrat.	1 : 250	
Anfangswert ...	$\kappa = 0.006309$	
Nach 2 Stdn. ...	$\kappa = 0.000615$	$k = 0.00223$
Nach 4 Stdn. ...	$\kappa = 0.000577$	$k = 0.00175$

Der Zerfall des Methyl-allyl-propyl-phenyl-ammoniumjodides zeigte ungefähr dieselbe Geschwindigkeitskonstante wie der Zerfall des *N*-Methyl-*N*-allyl-tetrahydro-chinoliniumjodides.

N-Methyl-*N*-äthyl-tetrahydro-chinoliniumjodid.

Molekulare Mengen frisch destilliertes Kairolin und frisch destilliertes Jodäthyl wurden in einem kleinen Erlenmeyer-Kölbchen zusammen-

gebracht, mit einem Tropfen Äther versetzt und sich selbst überlassen. Nach 24 Stdn. war das Produkt noch nicht fest; es wurde dann mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Aber erst nach ca. 14 Tagen bildeten sich die ersten Krystalle. Nach 3 Tagen war die ganze Masse fest geworden; die Krystalle wurden abgepreßt, mit Methanol gewaschen und 4-mal aus Methanol umkrystallisiert. Schmp. = 174°.

0.2676 g Subst.: 0.1124 g J. — $C_{12}H_{18}NJ$. Ber. J 41.91. Gef. J 42.02.

Leitfähigkeit in Chloroform bei 25°.

0.1080 g, gelöst in 25 ccm Chloroform: $\kappa = 0.0003609$, konstant, Zeitdauer 24 Stdn.

Da es nicht gelungen war, ein krystallisiertes Nitrat, Sulfat oder Perchlorat zu erhalten, wurden die Spitzenfraktionen der Brom-campher-sulfonate unter Zusatz von Alkalihalogeniden, sowie von Alkalinitrat und -sulfat polarisiert.

Nachweis der zeitlichen Konstanz der Drehung des *d*-Brom-campher-sulfonates in wäßriger Lösung bei 25°.

0.1000 g Subst. (10 ccm Wasser, 1-dcm-Rohr): Anfangs-Beobachtung = +0.58°; nach 17 Stdn. = +0.57°.

Da die Fehlergrenze $\pm 0.02^\circ$ ist, so hat sich an der Drehung praktisch nichts geändert.

Es muß auf sorgfältigste Reinigung der Polarisationsrohre gesehen werden, da Spuren von Halogen eine Drehungsabnahme vortäuschen können.

Einfluß von Jod-, Brom- und Chlorkalium auf die zeitliche Konstanz der Drehung des *N*-Methyl-*N*-allyl-tetrahydro-chinolinium-*d*-Brom-campher-sulfonates bei 25°.

Die Alkalihalogenide wurden jeweils in der berechneten Menge in fein gepulvertem Zustande den wäßrigen Lösungen der Brom-campher-sulfonate zugefügt und durch Schütteln in Lösung gebracht.

Zusatz von Jodkalium.

0.1208 g Subst. (10 ccm Wasser, 1-dcm-Rohr):

t'	α	$1/t \log \alpha_1/\alpha_2$
0	+0.78°	—
135	+0.54°	0.0011833
18 Stdn.	+0.39°	—

Die restliche Drehung von $\alpha = +0.39^\circ$ entspricht der Drehung der Brom-campher-sulfonsäure.

Zusatz von Bromkalium

0.0629 g Subst. (10 ccm Wasser, 1-dcm-Rohr):

t'	α	$1/t \log \alpha_1/\alpha_2$
0	+0.26°	—
73	+0.26°	0.001183
125	+0.32°	0.000714
20 Stdn.	+0.34°	—

Diese Enddrehung entspricht nach der Berechnung der Drehung der Brom-campher-sulfonsäure.

Zusatz von Chlorkalium

0.0697 g Subst. (10 ccm Wasser, 1-dcm-Rohr):

t'	α	$1/t \log \alpha_1/\alpha_2$
0	+0.25	—
216	+0.30	0.000422
28 Stdn.	+0.34	—

Der letzte Winkel entspricht der Drehung der Brom-campher-sulfonsäure.

Wie vorauszusehen war, nimmt die Geschwindigkeitskonstante von Jod über Brom nach Chlor ab. Bei den beiden letzten Polarisierungen steigt der Drehungswinkel. Das ist dadurch zu erklären, daß es sich um stickstofflinksdrehende Fraktionen handelt, die nach Zusatz von Alkalihalogeniden die Stickstoff-Drehungen verlieren, so daß die von diesen aufgehobene Kohlenstoff-Rechtsdrehung frei wird und so ein Größerwerden des abgelesenen Winkels bewirkt.

Zusatz von Kaliumnitrat (berechn. Menge)

0.0951 g Sbst. (10 ccm Wasser, 1-dcm-Rohr):

Anfangsbeobachtung ... $\alpha = +0.35^{\circ}$,

nach 3 Tagen $\alpha = +0.35^{\circ}$.

Die Drehung blieb also unverändert.

Zusatz von Kaliumsulfat (berechn. Menge)

0.1169 g Sbst. (10 ccm Wasser, 1-dcm-Rohr).

Anfangsbeobachtung ... $\alpha = +0.39^{\circ}$,

nach 3 Tagen $\alpha = +0.39^{\circ}$.

Die Drehung blieb also unverändert.

Anhang.

N-Äthyl-*N*-allyl-tetrahydro-chinoliniumjodid und Versuche zur Aktivierung der zugrunde liegenden Base.

38.8 g Tetrahydro-chinolin wurden mit 48.8 g Jodäthyl 12 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Es bildet sich eine zähe Masse, die man in dem Kolben stehen läßt, bis sie fast ganz fest geworden ist, was nach ungefähr 48 Stdn. der Fall ist. Dann wird alkalisch gemacht, ausgeäthert und nach Verdampfen des Äthers im Vakuum destilliert. Bei 23 mm und 140° geht das *N*-Äthyl-tetrahydro-chinolin konstant über. Ausbeute 37 g²³⁾.

Zu 16.1 g *N*-Äthyl-tetrahydro-chinolin wurden 16.8 g Allyljodid gegeben; zur Mäßigung der Reaktion wurde $\frac{1}{10}$ des Volumens der Komponenten Äther-Alkohol hinzugefügt. Nach 48 Stdn. war die Umsetzung beendet; es hatte sich ein festes Produkt gebildet, das zuerst mit Aceton waschen und dann aus wenig siedendem Methanol umkrystallisiert wurde. Ausbeute an Rohprodukt 20 g. Beim Umkrystallisieren aus Methanol wurde zuerst eine schwer lösliche, krystalline Fraktion vom Zers.-Pkt. 136° erhalten, die auch nach mehrmaligem Umlösen ihren Zers.-Pkt. nicht veränderte. Aus den Mutterlaugen krystallisierte eine Fraktion vom Zers.-Pkt. 118°, die auch nach 8-maligem Umlösen ihren Schmp. behielt.

Hochschmelzendes Jodid, Schmp. 136.0°. 4.133 mg Sbst.: 7.652 mg CO₂, 2.370 mg H₂O. — 2.978 mg, 0.6857 g Sbst.²⁴⁾: 1.117 mg, 0.2641 g J.

C₁₄H₂₀NJ. Ber. C 51.05, H 6.12, J 38.5. Gef. C 50.55, H 6.4, J 37.6, 38.51.

Niedrigschmelzendes Jodid, Schmp. 118°. 3.958 mg Sbst.: 7.100 mg CO₂, 2.210 mg H₂O. — 3.070 mg, 0.5783²⁴⁾ g Sbst.: 1.115 mg, 0.2191 g J.

C₁₄H₂₀NJ. Ber. C 51.05, H 6.12, J 38.5. Gef. C 50.61, H 6.46, J 37.6, 37.9.

Kryoskopische Molekularbestimmungen der beiden Jodide nach Beckmann.

0.1701 g hochschmelz. Jodid in 13.211 g *p*-Toluidin²⁵⁾: Depr. 0.19°. Ber. Mol.-Gew. 328, gef. 352. — 0.0597 g niedrigschmelz. Jodid in 17.8454 g, 0.0482 g Sbst. in 16.3518 g *p*-Toluidin: Depr. 0.58°, 0.532. Ber. Mol.-Gew. 328, gef. 300, 288.

²³⁾ vergl. Wischnegradski, B. 13, 2400 [1880].

²⁴⁾ Gewichtsanalytisch bestimmt.

²⁵⁾ Kryoskopische Konstante 52.

Bei den Wiederholungen der Versuche mit genau denselben Ausgangsmaterialien, unter denselben Versuchsbedingungen gelang es nicht wieder, das schwer lösliche Jodid vom Zers.-Pkt. 136° zu erhalten.

Versuch zur Aktivierung der beiden *N*-Äthyl-*N*-allyl-tetrahydro-chinoliniumjodide mit Hilfe der α -*d*-Brom-campher-sulfonate.

Je 1.1 g Jodid wurden mit je 1.39 g *d*-brom-campher-sulfonsaurem Silber innig verrieben und in einem Gemisch von gleichen Teilen Essigester und Aceton 3 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Abfiltrieren des Jodsilbers wurde das überschüssige Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgetrieben. Da keine Krystallisation eintrat, wurde das zurückgebliebene Öl in reinem trockenem Aceton gelöst und mit Äther gefällt. Die Fällungen blieben trotz aller Bemühungen, auch bei Anwendung größerer Mengen, ölig. Die entsprechenden Campher-sulfonate konnten ebenfalls nicht krystallisiert werden.

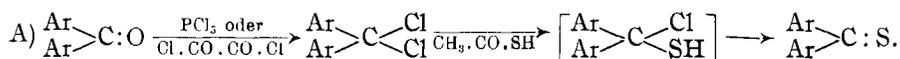
208. A. Schönberg, O. Schütz und S. Nickel:
Darstellung aromatischer Thio-ketone durch Einwirkung von Thio-
essigsäure auf Ketchloride. Über die Einwirkung von Kupfer-
Bronze auf Thio-benzophenon und seine Derivate. (9. Mitteilung¹)
über organische Schwefelverbindungen.)

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule Charlottenburg.]
 (Eingegangen am 2. Mai 1928.)

Die bisherigen Methoden zur Darstellung aromatischer Thio-ketone sind wenig ergiebig; es handelt sich mehr oder weniger um Spezialmethoden, denen keine allgemeine Bedeutung zukommt.

Im wesentlichen sind von Verbindungen der Thio-benzophenon-Reihe bisher nur bekannt: Thio-benzophenon (I) (aber noch nicht in reinem Zustande), Amino-thiobenzophenone, Dialkyl-oxy-thiobenzophenone (nur Verbindungen der *para*-Reihe), weiter Xanthion (II), Thio-xanthion (IV), Thio-acridon (III) und ihre Derivate.

Wir haben eine neue Methode gefunden, nach welcher man zahlreiche Verbindungen der Thio-benzophenon-Reihe leicht und mit guter Ausbeute erhalten kann: nämlich durch Einwirkung von Thio-essigsäure auf aromatische Ketchloride, welche, wie bekannt, unschwer aus den Ketonen durch Einwirkung von Oxalylchlorid, Phosphorpentachlorid usw. erhalten werden können:



Setzt man die Ketchloride in der Wärme mit Thio-essigsäure um, so scheiden sich aus den Lösungen die Thio-ketone in der Regel schon während der Reaktion in Krystallen ab. In anderen Fällen, so bei der Darstellung tiefschmelzender Thio-ketone, muß man das Reaktionsprodukt fraktionieren. Bei der Darstellung luft-empfindlicher Thio-ketone arbeitet man im indifferenten Gasstrom. Es sei hervorgehoben, daß nach dieser Methode erstmalig Thio-benzophenon selbst in vollkommen reinem Zustande erhalten worden ist; es zeigt einige überraschende Eigenschaften, auf welche eine vorläufige Mitteilung im experimentellen Teil hinweist.

¹) 8. Mitteilung: B. 60, 2351 [1927].