

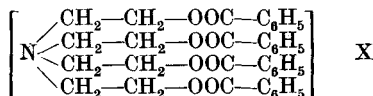
## Die Zersetzung der Tetrakis- $[\beta$ -(phenylcarboxy)-äthyl]-ammoniumsalze in alkalischer Lösung

VON LEOPOLD WOLF und EGON UHLIG

### Inhaltsübersicht

Tetrakis- $[\beta$ -(phenylcarboxy)-äthyl]-ammoniumionen werden in alkalihaltigen Wasser-Alkohol-Gemischen in schneller Reaktion unter Bildung von Tetrakis- $(\beta$ -hydroxyäthyl)-ammoniumionen, Benzoësäureester und Benzoationen zersetzt. Am Verhältnis der dabei gebildeten Mengen an Benzoësäureester und Benzoationen wird gezeigt, daß Äthoxylionen die Hydroxylionen in ihrer nucleophilen Reaktionsfähigkeit übertreffen. Tetrakis- $(\beta$ -hydroxyäthyl)-ammonium- und Hydroxylionen bilden in wasserhaltigem Alkohol in merklichem Umfang Ionenpaare. Infolgedessen tritt eine Verzögerung der alkalischen Hydrolyse des Benzoësäureesters bei Gegenwart dieser quaternären Ammoniumionen ein.

Im Rahmen einer Untersuchung über die Salzbildung an Derivaten von Äthanolaminen<sup>1)</sup> stellten wir unter anderen die Tetrakis- $[\beta$ -(phenylcarboxy)-äthyl]-ammoniumsalze (I) dar. Wenn man diese Salze in Methanol oder Äthanol auflöst und mit Kalilauge im Molverhältnis 1:1



I

versetzt, dann tritt sofort der charakteristische Geruch des Benzoësäuremethyl- bzw. -äthylesters auf; ferner läßt sich nach dem Ansäuern das schwerlösliche Tetrakis- $[\beta$ -(phenylcarboxy)-äthyl]-ammoniumreineckat nicht mehr ausfällen. Die quaternären Ammoniumsalze (I) sind also gegen Alkali sehr empfindlich. Sie verhalten sich damit analog der strukturell verwandten Acetylcholin salze, die in wäßriger Lösung bei Gegenwart von Hydroxylionen innerhalb kurzer Zeit quantitativ gespalten werden<sup>2)</sup>. Die Tetrakis- $[\beta$ -(phenylcarboxy)-äthyl]-ammoniumsalze enthalten aber die Estergruppierung im Gegensatz zum Acetylcholin viermal.

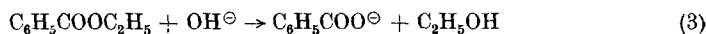
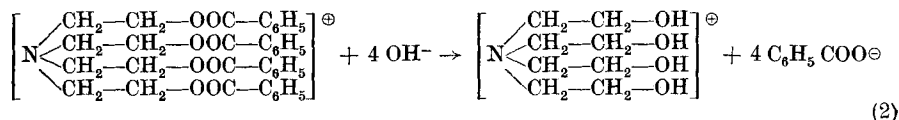
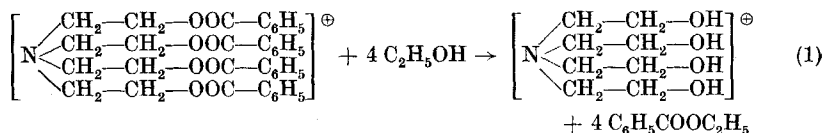
<sup>1)</sup> L. WOLF u. E. UHLIG, J. prakt. Chem. [4] 14, 99 (1961).

<sup>2)</sup> E. u. M. KAHANE, Bull. Soc. chim. France Mém. [5] 15, 1211 (1948); G. AKSNES u. J. PRUE, J. chem. Soc. (London) 1959, 103.

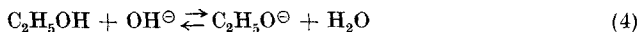
Da weiterhin noch keine genaueren Angaben über die Zersetzung von Acetylcholin salzen in Alkohol-Wasser-Mischungen bei Gegenwart von Alkali bekannt geworden sind, führten wir die folgenden Untersuchungen aus.

### 1. Zersetzungsprodukte und Zersetzungsmechanismus

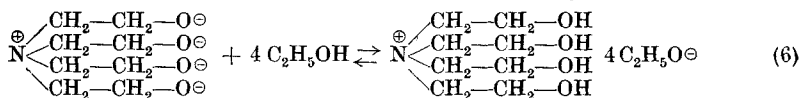
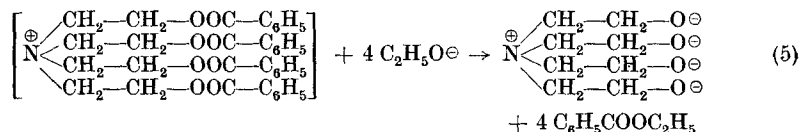
Wenn man wäßrig-alkoholische Lösungen der quarternären Ammoniumsalze I mit Kalilauge im Verhältnis 1:1 versetzt, dann entsteht nicht nur Benzoësäureäthylester, sondern ein Teil des Alkalis wird im Verlauf der Zersetzungsreaktion verbraucht. Weiterhin fällt bei Zusatz von Reineckesalz aus einer solchen Lösung, sofern die Anfangskonzentration an quarternärem Ammoniumsalz I groß genug war, nach einigem Stehen Tetrakis-( $\beta$ -hydroxyäthyl)-ammoniumreineckat (III) aus. Das Reaktionsgeschehen ist danach durch die Gln. (1) bis (3) zu beschreiben.



(1) ist dabei nur als Bruttogleichung aufzufassen. Alkoholmolekeln sind nicht direkt zur Umesterung befähigt, sonst müßten Salze des Typs I auch in sauren oder neutralen Lösungen instabil sein. Die wirksamen Teilchen sind vielmehr die Äthoxylionen, die ja in alkalihaltigen Wasser-Alkohol-Gemischen mit Hydroxylionen im Gleichgewicht (4) vorliegen<sup>3)</sup>.



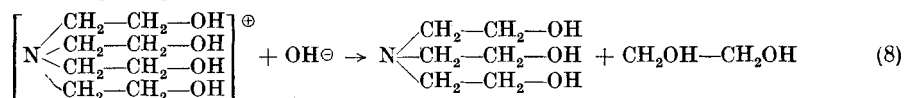
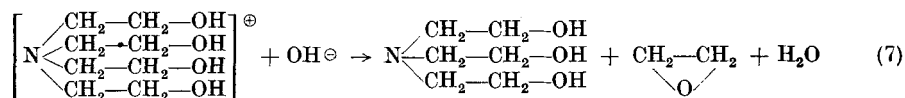
Man wird deshalb die Umesterungsreaktion (1) in die Teilschritte (5) und (6) zerlegen müssen. (5) stellt dabei den geschwindigkeitsbestim-



<sup>3)</sup> E. CALDIN u. G. LONG, J. chem. Soc. (London) 1954, 3737.

menden Vorgang dar. Weiterhin vollzieht sich die Abspaltung der 4 Benzotreste nicht gleichzeitig sondern schrittweise (vgl. dazu Abschnitt 3). Die Gln. (2) und (5) stellen deshalb auch wieder Summationen über mehrere Einzelschritte dar.

Für alkalihaltige Lösungen von Tetrakis- $[\beta$ -(phenylcarboxy)-äthyl]-ammoniumsalzen in wasserhaltigem Alkohol sind ferner noch die folgenden Reaktionsmöglichkeiten zu diskutieren:



Die Möglichkeit der Äthylenoxydabspaltung ist für das Diäthylaminoäthanol nachgewiesen worden<sup>4)</sup>, während für eine Reaktion nach (8) keine experimentellen Hinweise vorliegen. (7) und (8) mußten zur Bildung von Triäthanolamin führen. Dieser Aminoalkohol gibt ein ziemlich schwer lösliches Reineckat und sollte deshalb zur Verunreinigung des auskristallisierenden Tetrakis-( $\beta$ -hydroxyäthyl)-ammonium-reineckates (III) führen. Das ist, wie unsere Versuche zeigten, nicht der Fall. Da auch die im folgenden erörterten kinetischen Untersuchungen keine Hinweise für die Bildung von Triäthanolamin lieferten, glauben wir nicht, daß die Reaktionen (7) und (8) in den von uns untersuchten wäßrig-alkoholischen Lösungen in merklichem Ausmaß ablaufen.

## 2. Die Verseifung des Benzoësäureäthylesters in wäßrig-alkoholischen Lösungen bei Gegenwart von Tetrakis-( $\beta$ -hydroxyäthyl)-ammoniumionen<sup>5)</sup>

Um einen besseren Einblick in den Verlauf der Reaktionen (1) bis (3) zu gewinnen, haben wir den Alkaliverbrauch in wäßrig-alkoholischen Lösungen von Tetrakis- $[\beta$ -(phenylcarboxy)-äthyl]-ammoniumchlorid(II) in Abhängigkeit von der Zeit untersucht. Orientierende Messungen ergaben, daß für den Alkaliverbrauch 2 Reaktionen maßgebend sind. Die erste, schnelle Reaktion ist in 0,0165 molaren Lösungen des Chlorids II bereits nach 5 Minuten beendet; ihr schließt sich eine langsamere an. Wir untersuchten zunächst die langsamere Reaktion und fanden, daß sie hinsichtlich der Konzentrationen an Benzoësäureäthylester und Alkali

<sup>4)</sup> F. OEHME, Pharmazie **9**, 977 (1954).

<sup>5)</sup> Anm. Die in Abschnitt 2 mitgeteilten Untersuchungen beziehen sich auf Lösungen, in denen das Verhältnis der Anfangskonzentrationen von quarternärem Ammoniumsalz zu Alkali gleich 1 oder kleiner war.

ein Zeitgesetz der zweiten Ordnung befolgt (Tab. 1). Der Alkaliverbrauch in der zweiten Reaktionsphase ist also durch die Reaktion (3), die Verseifung des bei der Umesterung nach (1) primär gebildeten Benzoessäureäthylesters, bedingt. Auffallenderweise liegen aber die Werte der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  niedriger als in reinen Alkohol-Wasser-Mischungen

Tabelle 1  
Verseifung des Benzoessäureäthylesters bei Gegenwart von Tetrakis-( $\beta$ -hydroxyäthyl)-ammoniumionen (25°)

$a = 0,0592 \frac{\text{Mol}}{\text{l}}$	$b = 0,00978 \frac{\text{Mol}}{\text{l}}$	Alkohol 75,7%
$t$ (min)	$x \left( \frac{\text{Mol}}{\text{l}} \right)$	$k \left( \frac{1}{\text{min} \cdot \text{Mol}} \right)$
110	0,00062	0,0101
230	0,00118	0,0095
$a = 0,0555 \frac{\text{Mol}}{\text{l}}$	$b = 0,00612 \frac{\text{Mol}}{\text{l}}$	Alkohol 61,4%
$t$ (min)	$x \left( \frac{\text{Mol}}{\text{l}} \right)$	$k \left( \frac{1}{\text{min} \cdot \text{Mol}} \right)$
122	0,00056	0,0143
242	0,00108	0,0146
362	0,00152	0,0144
482	0,00192	0,0144
$c_0 = 0,0576 \frac{\text{Mol}}{\text{l}}$		Alkohol 75,7%
$t$ (min)	$c \left( \frac{\text{Mol}}{\text{l}} \right)$	$k \left( \frac{1}{\text{min} \cdot \text{Mol}} \right)$
60	0,0539	0,0287
120	0,0497	0,0279
180	0,0463	0,0272
$c_0 = 0,0534 \frac{\text{Mol}}{\text{l}}$		Alkohol 61,4%
$t$ (min)	$c \left( \frac{\text{Mol}}{\text{l}} \right)$	$k \left( \frac{1}{\text{min} \cdot \text{Mol}} \right)$
60	0,0477	0,0372
120	0,0432	0,0370
195	0,0387	0,0366
255	0,0356	0,0363

Erklärungen für a, b usw. siehe experimenteller Teil B

konstanten als für die Verseifung mit Kaliumhydroxyd. Die Ursache hierfür kann wohl nur in einer geringer wirksamen Hydroxylionen-

Benzoessäureäthylesters, bedingt. Auffallenderweise liegen aber die Werte der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  niedriger als in reinen Alkohol-Wasser-Mischungen

( $k = 0,05921 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}$  in 70proz. Alkohol<sup>6)</sup> und

$0,03431 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}$  in 85proz. Alkohol<sup>7)</sup>).

CASHMORE, McCOMBIE und SCARBOROUGH<sup>8)</sup> haben zur Verseifung von Benzoessäureäthylester in Wasser - Alkohol - Gemischen verschiedene, in reinem Wasser als starke Basen bekannte Stoffe herangezogen. Sie stellten dabei eine deutliche Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der eingesetzten starken Base fest. So gelten für die Verseifung mit Tetramethylammoniumhydroxyd unter sonst gleichen Bedingungen kleinere Geschwindigkeits-

<sup>6)</sup> S. FENTON, A. DE WALD u. R. ARNOLD, J. Amer. chem. Soc. **77**, 979 (1955).

<sup>7)</sup> D. EVANS, J. GORDON u. H. WATSON, J. chem. Soc. **1937**, 1430.

<sup>8)</sup> A. CASHMORE, H. McCOMBIE u. H. SCARBOROUGH, J. chem. Soc. (London) **119**, 977 (1921); **123**, 197 (1923).

konzentration der wäßrig-alkoholischen Tetramethylammoniumhydroxydlösung gesehen werden. Das würde aber bedeuten, daß die quarternäre Ammoniumbase in Wasser-Alkohol-Gemischen in merklichem Umfang Ionenpaare bildet, die für nucleophile Substitutionsreaktionen viel weniger geeignet sind als die freien Hydroxyionen<sup>9)10)</sup>.

Ähnliche Verhältnisse wird man für Lösungen erwarten müssen, die Tetrakis- $(\beta$ -hydroxyäthyl)-ammoniumionen und Hydroxyionen enthalten. Da bei diesen quarternären Ammoniumionen die 4 polaren alkoholischen Hydroxylgruppen im elektrostatischen Feld eine Ausrichtung erfahren, wird an bestimmten Stellen der Kationenoberfläche eine gegenüber den Tetramethylammoniumionen erhöhte elektrische Feldstärke zu erwarten sein. Weiterhin können sich zwischen den Hydroxylgruppen des Aminoalkohols und den Hydroxyionen Wasserstoffbrücken ausbilden. Infolgedessen sollte für das Tetrakis- $(\beta$ -hydroxyäthyl)-ammoniumion, immer eine wäßrig-alkoholische Mischphase als Lösungsmittel vorausgesetzt, eine ausgeprägte Tendenz zur Bildung von Ionenpaaren bestehen. Wir sehen darin den Grund der Verringerung der für die Verseifung des Benzoessäureäthylesters maßgebenden Geschwindigkeitskonstante.

Die Neigung der Tetrakis- $(\beta$ -hydroxyäthyl)-ammoniumionen zur Bildung von Ionenpaaren erklärt auch die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von dem in der Lösung vorliegenden Konzentrationsverhältnis von Kaliumhydroxyd zu quarternären Ammoniumionen (Tab. 1). Eine Verringerung dieses Verhältnisses läßt nach dem Massenwirkungsgesetz eine Erhöhung des prozentualen Anteils an Hydroxyionen erwarten, die durch die Ionenpaarbildung blockiert werden. Deshalb muß in einer Lösung, die bei Reaktionsbeginn Kaliumhydroxyd und Tetrakis- $(\beta$ -(phenylcarboxy)-äthyl)-ammoniumchlorid (II) im Verhältnis 1 : 1 enthielt, die Verseifung des Benzoessäureäthylesters langsamer verlaufen als in einer Lösung mit einem Verhältnis der Komponenten gleich 4 : 1. Die stärker alkalische Lösung weist darüber hinaus zu jedem Zeitpunkt der Reaktion eine höhere Ionenstärke auf. Man darf daher erwarten, daß auch der sekundäre Salzeffekt zur Differenzierung der Geschwindigkeitskonstanten beiträgt.

Der leichte Gang in den Geschwindigkeitskonstanten, der besonders in den stärker alkalischen Lösungen hervortritt (Tab. 1), läßt sich gleichfalls auf die Ionenpaarbildung zurückführen. Mit fortschreitender Ver-

<sup>9)</sup> J. REINHEIMER, W. KIEFFER, S. FREY, J. COCHMAN u. E. BARR, J. Amer. chem. Soc. **80**, 164 (1958).

<sup>10)</sup> R. BURNS u. B. ENGLAND, Tetrahedron Letters **24**, 1 (1960).

seifung nimmt die Konzentration an Kaliumhydroxyd ab, die Konzentration an Tetrakis-( $\beta$ -hydroxyäthyl)-ammoniumionen dagegen bleibt konstant. Folglich steigt der prozentuale Anteil der blockierten Hydroxylionen an, und damit ist, wie oben ausgeführt, ein Absinken der Geschwindigkeitskonstanten verknüpft.

### 3. Die Umesterung und Verseifung der Tetrakis- $[\beta$ -(phenylcarboxy)-äthyl]-ammoniumionen

Das Ausbleiben einer Reineckatfällung aus einer wäßrig-alkoholischen Lösung der Verbindung II schon kurz nach Zugabe äquivalenter

Tabelle 2

Alkaliverbrauch bei der Zersetzung von Tetrakis- $[\beta$ -(phenyl-carboxy)-äthyl]-ammoniumchlorid II in wasserhaltigem Alkohol (25°)

$C_2H_5OH\%$	$\Delta OH^-$	$c_A^-$	$c_{Ester}$
95,6	2,40	0,00240	0,0636
91,5	3,35	0,00335	0,0626
87,2	4,56	0,00456	0,0614
83,4	5,41	0,00541	0,0606
81,4	5,79	0,00579	0,0602
79,5	6,17	0,00617	0,0598
75,8	7,14	0,00714	0,0589
71,1	8,24	0,00824	0,0578
66,0	9,36	0,00936	0,0566
61,2	10,52	0,01052	0,0555

Anfangskonzentration an Verbindung II ( $c_{NR_4}$ ): 0,0165 Mol/l, Anfangskonzentration an KOH: 0,0165 Mol/l, Volumen der Lösung 100 ml,  $\Delta OH^-$  Verbrauch an n/10-Kalilauge in ml,  $c_A^-$  Konzentration an Benzoationen nach Beendigung der Reaktion (Grammionen/l),  $c_{Ester}$  Konzentrationen an Benzoäureäthylester nach Beendigung der Reaktion (Mol/l),  $C_2H_5OH\%$  Alkoholgehalt der als Lösungsmittel verwendeten Mischphase (Gewichts-%). Bei den Versuchen wurde 0,5-n Kalilauge eingesetzt, die Werte für  $\Delta OH^-$  wurden entsprechend umgerechnet

Mengen von Kalilauge, sowie der eindeutig nachweisbare Verbrauch von Hydroxylionen zeigen, daß während der kurzen ersten Reaktionsphase neben der Verseifung des Benzoäureäthylesters nach (3) die Umesterung bzw. Verseifung der Tetrakis- $[\beta$ -(phenylcarboxy)-äthyl]-ammoniumionen nach (1) und (2) erfolgt. Wir haben von einer eingehenden kinetischen Untersuchung dieser Reaktionen, die eines großen apparativen Aufwandes bedürft hätte, einstweilen abgesehen, um zunächst lediglich einen Überblick darüber zu bekommen, in welchem Umfang die Reaktionen (1) und (2) an der Zersetzung der

quarternären Ammoniumionen beteiligt sind. Zu diesem Zweck bestimmten wir den Alkaliverbrauch während der ersten 10 Minuten nach Reaktionsbeginn für verschiedene Alkohol-Wasser-Gemische (Tab. 2). Wir berechneten dann mit Hilfe der früher bestimmten Geschwindig-

keitskonstanten Maximalwerte<sup>11)</sup> für den Alkaliverbrauch durch Reaktion (3) während dieser 10 Minuten. Für 61,4proz. Alkohol ergab sich dabei ein Wert von 0,16 ml 0,1 n Kalilauge, für 75,7proz. ein Wert von 0,11 ml. Die Reaktion (3) ist also während der ersten Reaktionsphase von untergeordneter Bedeutung, und die in Tab. 2 angegebenen Werte für den Alkaliverbrauch können in erster Näherung, als durch die Reaktion (2) bedingt, angesehen werden. Da innerhalb der ersten Reaktionsphase die Tetrakis- $[\beta$ -(phenylcarboxy)-äthyl]-ammoniumionen unter den Bedingungen, die während der in Tab. 2 zusammengefaßten Versuche eingehalten wurden, quantitativ in Tetrakis- $(\beta$ -hydroxyäthyl)-ammoniumionen übergehen, ließ sich weiterhin mit Hilfe der Gl. (9) die Menge des gebildeten Benzoösäureäthylesters errechnen. Wir bestimmten schließlich

$$4 c_{\text{NR}_4} - c_{\text{A}^-} = c_{\text{Ester}} \quad (9)$$

für 3 Alkohol-Wasser-Gemische die Abhängigkeit des Alkaliverbrauchs von der eingesetzten Menge an Kalilauge (Tab. 3).

Die in den Tab. 2 und 3 angeführten Daten zeigen eindeutig, daß die Zersetzung von II vorwiegend durch Reaktion (1) erfolgt. Die Bedeutung der Reaktion (2) nimmt aber mit steigendem Wassergehalt des Lösungsmittels zu. Der Grund hierfür ist in der Erhöhung der Hydroxylionenkonzentration zu suchen, die, wie bereits erwähnt, durch das Gleichgewicht (4) bestimmt wird. Der Anteil, der den Reaktionen (1) und (2) an der Zersetzung der Verbindung II zu-

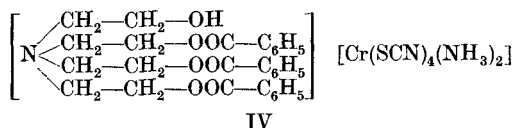
Tabelle 3  
Alkaliverbrauch bei der Zersetzung von Tetrakis- $[\beta$ -(phenylcarboxy)-äthyl]-ammoniumchlorid II in Abhängigkeit von der Anfangskonzentration an Kalilauge (25°)

$v_{\text{KOH}}$	Alkohol 75,8%	
	$v_{\text{HCl}}$	$\Delta\text{OH}^-$
33,04	25,48	7,56
16,67	9,53	7,14
7,11	1,05	6,06
4,90	0,05	4,85
	Alkohol 71,1%	
16,52	8,28	8,24
5,34	—	5,34
	Alkohol 61,2%	
16,52	6,00	10,52
10,49	1,25	9,24
9,26	0,60	8,66
8,58	0,32	8,26
8,14	0,22	7,92
7,35	0,12	7,23
6,27	Lösung reagiert nach der Reaktion nicht alkalisch	

Anfangskonzentration an Verbindung II ( $c_{\text{NR}_4}$ ): 0,0165 Mol/l Volumen der Lösung: 100 ml,  $v_{\text{KOH}}$  Zusatz an n/10 Kalilauge in ml,  $v_{\text{HCl}}$  zur Rücktitration benötigte Menge an n/10 HCl in ml,  $\Delta\text{OH}^-$  Verbrauch an Kalilauge. Bei den Versuchen wurde 0,5 n Kalilauge eingesetzt, die Werte für  $v_{\text{KOH}}$  wurden entsprechend umgerechnet

<sup>11)</sup> Anm. Es wurde die Gl. (10) benutzt, für a die vierfache Anfangskonzentration an Verbindung II, für b die Anfangskonzentration an Kalilauge eingesetzt, und im übrigen so verfahren, als ob Reaktion (3) als einzige in der Lösung abliefe.

kommt, ist auch von der Anfangskonzentration an Kalilauge abhängig. Geringer Laugezusatz begünstigt die Umesterungsreaktion (Tab. 3). Es existiert aber ein Grenzwert für die Anfangskonzentration an Kalilauge. Wird dieser unterschritten, dann werden nicht alle Estergruppierungen gespalten. Aus solchen Lösungen lassen sich nach Beendigung der Reaktion Reineckate ausfällen, die sich von partiell zersetzten Tetrakis- $[\beta$ -(phenyl-carboxy)-äthyl]-ammoniumionen ableiten (z. B. IV).



Wie bereits früher ausgeführt, ist der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang für die Umesterung der Tetrakis- $[\beta$ -(phenyl-carboxy)-äthyl]-ammoniumionen der Angriff der Äthoxyionen nach (5), eine Reaktion also, die dem Verseifungsprozeß nach (2) an die Seite zu stellen ist. Wir können aus unseren Untersuchungen den Schluß ziehen, daß die nucleophile Reaktionsfähigkeit der Äthoxyionen, maßgebend für (5), diejenige der Hydroxyionen, maßgebend für (2), eindeutig übertrifft. Zu dem gleichen Ergebnis kamen BENDER und GLASSON<sup>12)</sup> bei der Untersuchung der alkalischen Hydrolyse des Acetyl-l-phenyl-alanin-äthylesters in Wasser-Alkohol-Gemischen, und ähnliche Verhältnisse hinsichtlich der Reaktionsfähigkeit von Hydroxyionen und Äthoxyionen stellten BUNNET und DAVIS<sup>13)</sup> bei 2,4-Dinitro-chlorbenzol, BURNS und ENGLABD<sup>10)</sup> bei Alkyljodiden fest. Es scheint hier also ein allgemein bei nucleophilen Angriffen gültiges Charakteristikum vorzuliegen.

#### 4. Experimenteller Teil

##### A. Isolierung des Tetrakis-( $\beta$ -hydroxyäthyl)-ammoniumreineckates (III)

Eine konz. Lösung von Tetrakis- $[\beta$ -(phenylcarboxy)-äthyl]-ammoniumbromid<sup>1)</sup> in wasserhaltigem Methanol wurde langsam durch eine Schicht von feuchtem Silberoxyd filtriert. Aus dem alkalisch reagierenden Filtrat kristallisierte bei Zusatz methanolischer REINECKE-Salzlösung nach einigem Stehen die Verbindung III in karminroten Nadeln aus. Sie schmolzen nach dem Umkristallisieren aus wenig Methanol bei 171°.



ber.: C 28,11; H 5,11; Cr 10,15;

gef.: C 28,30; H 5,17; Cr 10,25.

<sup>12)</sup> M. BENDER u. W. GLASSON, J. Amer. chem. Soc. **81**, 1590 (1959).

<sup>13)</sup> J. BUNNETT u. G. DAVIS, J. Amer. chem. Soc. **76**, 3011 (1954).



### B. Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Verseifung des Benzoësäureäthylesters

2,66 g Tetrakis- $[\beta$ -(phenylcarboxy)-äthyl]-chlorid (II) wurden in einer berechneten Menge von 95,5 Proz. Äthanol durch Erhitzen gelöst und der durch Verdampfung entstandene geringe Alkoholverlust nach dem Erkalten ausgeglichen. Dann wurde mit Wasser und der erforderlichen Menge 0,5 n Kalilauge (Verhältnis Verbindung II: KOH = 1:4 bzw. 1:1) auf 250 ml aufgefüllt. Die Reaktion selbst erfolgte in einem Thermostaten bei 25°. Es war zunächst erforderlich, die vollständige Zersetzung der Verbindung II abzuwarten. Deshalb wurde ein Zeitpunkt 20 Minuten nach Zugabe der Kalilauge als Startpunkt festgesetzt. Zu dieser Zeit wurden 50 ml Lösung entnommen und nach Zusatz von 100 ml Wasser mit n/10-Schwefelsäure gegen Phenolphthalein titriert. Es konnte so der Alkaligehalt der Lösung (b) und der Alkaliverbrauch während der ersten 20 Minuten bestimmt werden. Der Alkaliverbrauch ist aber der gebildeten Menge an Benzoationen ( $c_{\bar{A}}$ ) gleichzusetzen. Da sich die Konzentration an Verbindung II bei Beginn der Reaktion ( $c_{NR_0}$ ) aus der Einwaage ergibt, konnte mit Hilfe der Gl. (9) die Konzentration an Benzoësäureäthylester (a) in der Lösung 20 Minuten nach Reaktionsbeginn errechnet werden. In regelmäßigen Abständen wurden wieder jeweils 50 ml Lösung entnommen und der Alkaliverbrauch in Grammäquivalenten pro Liter innerhalb der Zeit t bestimmt. Die Auswertung der in dieser Weise erhaltenen Werte erfolgte mit Hilfe der Gl. (10) (für a + b) bzw. (11) (für a = b =  $c_0$ , c Konzentration an Alkali bzw. Benzoësäureäthylester in der Lösung zur Zeit t).

$$k = \frac{2,303}{t(a-b)} \log \frac{(a-x)b}{(b-x)a} \quad (10)$$

$$k = \frac{1}{c_0 t} \cdot \frac{x}{c} \quad (11)$$

### C. Die Zersetzung des Tetrakis- $[\beta$ -(phenylcarboxy)-äthyl]-ammoniumchlorids (II)

1,067 g der Verbindung II wurden in der berechneten Menge 95,5% Alkohol durch Erhitzen gelöst und der durch Verdampfung entstandene Alkoholverlust nach dem Erhitzen ausgeglichen. Dann wurde eine abgewogene Menge Wasser zugegeben und die Lösung in einen auf 25° einregulierten Thermostaten 30 Minuten eingehängt. Die für die einzelnen Versuche benötigte auf 25° vorgewärmte 0,5 n Kalilauge (3,32 ml bei den Versuchen der Tab. 2, wechselnde Mengen bei den Versuchen der Tab. 3) befand sich zunächst in einem Wägegläschen. Das Wägegläschen wurde dann in die Lösung gebracht, und durch rasches Umschwenken des Reaktionsgefäßes konnte eine vollständige Durchmischung innerhalb weniger Sekunden erzielt werden. 10 Minuten nach Reaktionsbeginn wurde die Reaktionslösung mit 100 ml Wasser verdünnt und gegen Phenolphthalein mit 0,1 n Schwefelsäure titriert. Die Berechnung der Konzentration an Benzoationen bzw. Benzoësäureäthylester erfolgt nach dem unter B angegebenen Verfahren. Das Volumen der Reaktionslösung betrug bei allen Versuchen der Tab. 2 und 3 100 ml.

Leipzig, Institut für Anorganische Chemie der Karl-Marx-Universität,

Jena, Institut für Anorganische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. November 1961.