

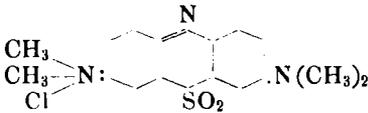
Gegensatz zum Diphenylamin verhältnissmässig stark basische Azophenin hinzuweisen, in dessen salzsaurem Salz zweifellos die Gruppe

:N $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{H} \\ | \\ \text{Cl} \end{matrix}$ anzunehmen ist. Auf den Parallelismus der Eigenschaften

von Safraninen, Thioninen und Oxazinen ist schon wiederholt — auch von Hrn. Kehrman — aufmerksam gemacht worden. Die Unterschiede dürfen aber nicht vergessen werden, und will man mit Hrn. Kehrman im Methylenblau 4-werthigen Schwefel annehmen, so muss der Schwefel im Methylenazur 8-werthig sein.

Methylenazur

nach Bernthsen
(Ann. d. Chem. 230, 179):



nach Kehrman:



Hier versagt demnach die Azthioniumtheorie.

592. E. Wedekind und E. Fröhlich: Ueber die Spaltung der Propyl-benzyl-phenyl-methyl-ammoniumbase in ihre optischen Antipoden.

[XX. Mittheilung¹⁾ über das fünfwerthige Stickstoffatom.]

(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.)

(Eingeg. am 1. Oktober 1905; mitgeth. i. d. Sitzung v. Hrn. W. Marckwald.)

Versuche, auch andere asymmetrische Ammoniumbasen als das α -Benzyl-allyl-phenyl-methyl-ammoniumhydroxyd²⁾ zu activiren, und dadurch den Zusammenhang zwischen molekularer Asymmetrie und optischem Drehungsvermögen in der Reihe des fünfwerthigen Stickstoffs sicherzustellen, sind neuerdings von Erfolg begleitet gewesen.

¹⁾ Frühere Mittheilungen. s. diese Berichte 32, 511 ff., 517 ff., 1408 ff., 356 1 ff. [1899]; 34, 3898 ff. [1901]; 35, 178 ff., 766 ff., 1075 ff., 3580 ff., 3907 ff. [1902]; 36, 1158 ff., 1163 ff., 3791 ff., 3796 ff. [1903]; 37, 2712 ff., 3894 ff. [1904]; 38, 436 ff., 1838 ff. [1905]; vergl. auch E. Wedekind, Ann. d. Chem. 318, 90 ff. [1901] u. Zeitschr. für physikal. Chem. 45, 235 ff. [1903].

²⁾ Vergl. W. J. Pope u. Peachey, Journ. chem. Soc. 77, 1127 [1899]; Pope und Harwey, ibid. 79, 828 [1901] und E. Wedekind, Zeitschr. für physikal. Chem. 45, 235 [1903].

Vor einiger Zeit wurde schon mitgetheilt¹⁾, dass es uns gelungen sei, das Aethyl-methyl-phenyl-benzyl-ammonium durch Krystallisation des *d*-Camphersulfonates aus Methylformiat zu activiren (die Moleculardrehung des Ammoniumions $(C_2H_5)(CH_3)(C_6H_5)(C_7H_7)N$. berechnete sich aus derjenigen des Camphersulfonates zu ca. + 17°); mit Rücksicht auf die kurz zuvor veröffentlichte Arbeit von H. O. Jones²⁾ über denselben Gegenstand haben wir dann auf die Weiterführung unserer Versuche mit dem genannten Salz³⁾ verzichtet. Gelegentlich der Jahresversammlung der British Association for the advancement of science zu Cambridge⁴⁾ hat sich Hr. Jones mit dem Einen von uns zur Vermeidung weiterer Collisionen dahin verständigt, dass uns von Homologen der erwähnten asymm. Base das Studium des entsprechenden Propyl- und Isobutyl-Ammoniums vorbehalten bleiben sollte. Nachdem Miss M. B. Thomas und H. O. Jones inzwischen einen vorläufigen Bericht über ihre Versuche mit der Isopropyl- und Isoamyl-Base, die sie sich neben der Butylbase reservirten, veröffentlicht haben⁵⁾, theilen wir im Folgenden das Ergebniss unserer Spaltungsversuche mit dem Propyl-methyl-phenyl-benzyl-ammoniumhydroxyd mit.

Die Darstellung des Propyl-methyl-phenyl-benzyl-ammoniumjodides gelang sowohl durch Combination von Methylpropylanilin mit Benzyljodid, als durch Addition von Propyljodid an Methylbenzylanilin; während aber die erstgenannte Reaction sich spontan bei Zimmertemperatur unter Wärmeentbindung vollzieht, erfordert die zweite Erhitzen auf 100° unter Druck und bleibt auch dann unvollständig. Ein Unterschied in den Eigenschaften der beiden Combinationsproducte liess sich nicht feststellen; eine inactive Isomerie scheint also auch in diesem Falle nicht zu bestehen. Der dritte Weg — Addition von Methyljodid an Propylbenzylanilin — wurde wegen seiner Aussichtslosigkeit nicht eingeschlagen.

Die Spaltung wurde zunächst durch fractionirte Krystallisation des wohlcharakterisirten *d*-Camphersulfonates versucht; da wir mit Aceton-Essigester als Lösungsmittel trotz vieler Bemühungen nicht zum

¹⁾ Vergl. diese Berichte 37, 2727 [1904] und Verhandlungen d. Gesellschaft deutscher Naturforscher und Aerzte 1904, II, 1. 83 (Breslauer Versammlung).

²⁾ Journ. chem. Soc. 85, 223 ff. [1904].

³⁾ Hiergegen sind noch Spaltungsversuche mit dem *d*-Bromcamphersulfonat mit Rücksicht auf die geringe bisher erzielte Moleculardrehung des basischen Ions im Gange.

⁴⁾ Vergl. Chemiker Zeitung 28, 839—841 [1904].

⁵⁾ Proc. Cambridge Philos. Soc. 13, 33—34 [1905].

Ziele kamen (die Molekulardrehung der einzelnen Fractionen blieb constant), wandten wir uns dem Ameisensäuremethylester zu, der uns schon bei Versuchen mit der Aethyl-methyl-phenyl-benzyl-ammoniumbase gute Dienste geleistet hatte. Unter Vermeidung von jeder Temperaturerhöhung erhielten wir thatsächlich eine schwerer lösliche Fraction, die eine Molekulardrehung von $+62.6^{\circ}$ zeigte; ein höherer Drehwerth konnte durch weiteres Umkrystallisiren zunächst nicht beobachtet werden. Da die Molekulardrehung des *d*-Camphersulfosäure-Ions $+51.7^{\circ}$ beträgt, so musste dem asymm. Ammonium-Ion eine Molekularrotation von etwa 11° zukommen; das aus der genannten Fraction gewonnene active Jodid zeigte in alkoholischer Lösung eine molekulare Drehung von $+11.8^{\circ}$. Spätere Versuche lehrten uns, dass wir diesen Erfolg nur einem Zufall zu verdanken hatten, und dass es sehr schwer ist, die günstigen Versuchsbedingungen zu ermitteln. Da die gefundene höchste Drehung auch im Vergleich mit den von Thomas und Jones in der Isopropyl- und Amyl-Reihe erzielten Werthen auffallend klein war, so wurden die ferneren Spaltungsversuche mit dem *d*-Bromcamphersulfonat durchgeführt. Von diesem krystallisirte ohne weiteres nur die Hälfte aus, während der andere Theil syrupös war und blieb, ein Zeichen, dass die erhoffte Spaltung eingetreten war. Der schwerlösliche Theil zeigt eine sehr schwache Rechtsdrehung, woraus hervorging, dass in diesem Fall die Links-Ammoniumbase als Bromcamphersulfonat ausgeschieden war. Durch weiteres Krystallisiren schlug die Drehung nach links um und erreichte mit der specifischen Rotation $[\alpha]_D = -2.7^{\circ}$ einen constanten Werth. Mit Hülfe der bekannten Molekularrotation des *d*-Bromcamphersulfosäure-Ions ($+270^{\circ}$) berechnet sich hieraus für das active Kation $\cdot N(C_3H_7)(CH_3)(C_6H_5)(C_7H_7)$ eine Molekulardrehung von -285° . Das aus dem *d*-Bromcamphersulfonat der *l*-Base gewonnene Jodid zeigte eine specifische Drehung von -96.5° und eine Molekularrotation von -354° . Dieser Werth ist viel höher, als sich voraussehen liess; man wird diese Unstimmigkeit jedenfalls auf den Einfluss der Lösungsmittel — einerseits Wasser, andererseits Alkohol — zurückzuführen haben. Das leichter lösliche Bromcamphersulfonat lieferte mit Jodkalium das Rechts-Jodid der Propyl-methyl-phenyl-benzyl-ammoniumbase; da Ersteres nicht weiter gereinigt werden konnte¹⁾, so blieb auch der Drehwerth des Letzteren hinter dem des Links-Jodides etwas zurück. Immerhin liegt hier ein Fall von auffallend glatter Spaltung in die beiden Antipoden vor, wie er bisher in der Reihe des asymmetrischen Stickstoffs nur bei dem Allyl-methyl-phenyl-benzyl-ammonium beobachtet

¹⁾ Dasselbe wird wohl geringe Mengen des *l*-Ammonium-*d*-Bromcamphersulfonates enthalten haben.

worden ist. Bemerkenswerth ist ferner das grosse Drehungsvermögen ($[M]_D = -354^\circ$) des asymmetrischen Jodides, namentlich im Vergleich mit der unbedeutenden Molekularrotation des ihm so nahe stehenden Aethyl-methyl-phenyl-benzyl-ammoniumjodides¹⁾ ($[M]_D = 29^\circ$). Thomas und Jones²⁾ haben bei der Isopropyl- und Isoamyl Base ebenfalls sehr grosse Drehwerthe (bis zu -508°) beobachtet; andererseits hat die ungesättigte Allylbase wiederum ein kleineres Drehungsvermögen ($[M]_D = +192^\circ$). Von irgend einer Regelmässigkeit oder Abhängigkeit der Rotationsgrösse von den verschiedenen Radicalen ist also nicht die Rede; wir werden hierauf noch gelegentlich einer weiteren Mittheilung zurückkommen, in der wir über die inzwischen ebenfalls geglückte Spaltung der Isobutylbase zu berichten gedenken.

Was den Schmelz- bzw. Zersetzungs-Punkt der activen Jodide betrifft, so liegt derselbe demjenigen des inactiven Salzes so nahe, dass an ihrer Identität kaum gezweifelt werden kann; es ist daher anzunehmen, dass das inactive Salz nicht eine echt racemische Verbindung ist, sondern ein molekulares Gemenge der beiden Antipoden.

Endlich ist noch zu erwähnen, dass das active Propyl-methyl-phenyl-benzyl-ammoniumjodid, wie die bisher bekannt gewordenen activen *asymm.* Ammoniumjodide der Autoracemisation fähig ist, und zwar ebenfalls nur in Chloroform-Lösung; Sonnenlicht beschleunigt den Vorgang ausserordentlich. Alkoholische Lösungen sind dagegen von relativ grosser Beständigkeit. Sehr eigenartig ist die Thatsache, dass das *d*-Bromcamphersulfonat, das denselben activen basischen Rest enthält und ebenfalls in Chloroform leicht löslich ist, nicht die geringste Selbst racemisation erleidet, selbst nach stundenlangem Stehen im Sonnenlichte. Man hat den Eindruck, dass die Natur des Anions einen Einfluss auf die innere Beständigkeit des activen Kations hat. Wir gedenken, diese Erscheinung weiter zu verfolgen.

Als Ursache der Autoracemisation wurde bis vor einiger Zeit die Dissociation in Tertiärbase und Alkyljodid angesehen³⁾; eine solche wurde aber nur bei der Siedetemperatur des Chloroforms nachgewiesen. Bei gewöhnlicher Temperatur haben derartige Ammoniumjodide in Chloroformlösung hingegen normales Molekulargewicht, wie sich neuerdings mit Hilfe der mikroskopischen Molekulargewichtsbestimmungsmethode ergeben hat⁴⁾. Die Deutung des Mechanismus

¹⁾ Vergl. Journ. chem. Soc. 85, 223 [1904].

²⁾ Proc. Cambridge Philos. Soc. 13, 33 [1905].

³⁾ Vergl. Pope und Harwèy, Journ. chem. Soc. 79, 831 [1901] und Wedekind, Zeitschr. f. physik. Chem. 45, 242 [1903].

⁴⁾ Vergl. Journ. chem. Soc. 85, 230 [1904] und diese Berichte 37, 1754 [1904].

der Selbstracemisation erscheint dadurch zunächst schwieriger; nichtsdestoweniger kann man bei der Annahme einer Dissociation bleiben, wenn man zu der Vorstellung greift, dass der momentane Betrag dieser Dissociation (bei Zimmertemperatur) so gering ist, dass er sich der Messung mit unseren Hilfsmitteln entzieht. Dieser kleine Antheil würde bei der Wiedervereinigung racemisches Salz liefern; im nächsten Moment wird wieder ein winziger Theil des activen Salzes dissociirt und racemisirt u. s. w., bis die gesammte Menge umgewandelt ist. Das Molekelgewicht kann trotzdem annähernd normal gefunden werden. Die Geschwindigkeit der Umwandlung bezw. der Betrag der in der Zeiteinheit dissociirten Menge wird abhängig sein von der Stärke und Dauer der Belichtung bezw. von der Temperatur. Wir hoffen, durch Messung der Geschwindigkeit der Autoracemisation unter verschiedenen Bedingungen einen Beitrag zur Klärung dieses interessanten Problems liefern zu können.

Experimentelles.

Methyl-propyl-phenyl-benzyl-ammoniumjodid.

a) Methyl-propyl-anilin + Benzyljodid.

In 35 g Methylpropylanilin¹⁾ wurden 51 g frisch dargestelltes Benzyljodid aufgelöst; die Wärmetönung bei der Vereinigung der Componenten ist so stark, dass mit kaltem Wasser gekühlt werden muss. Nach 24 Stunden ist das Ganze zu einer festen krystallinischen Masse erstarrt, die nach dem Zerreiben mit Aceton und Aether gewaschen und aus Alkohol-Aether umkrystallisirt wird. Man erhält so flache, sechsseitige Tafeln, die bei 140° gelb werden und gegen 147° unter Zersetzung schmelzen.

0.3416 g Sbst.: 12.0 ccm N (20°, 732 mm). — 0.4763 g Sbst.: 0.3014 g AgJ.

$C_{17}H_{22}NJ$. Ber. N 3.81, J 37.62.

Gef. » 3.95, » 37.20.

Das asymmetrische Jodid ist löslich in Chloroform und Eisessig, sowie in warmem Alkohol und Wasser, schwer löslich in Benzol, Aceton, Essigester, Ligroin und Aether.

b) Methyl-benzyl-anilin + Propyljodid

Mischungen von äquimolekularen Mengen Methylbenzylanilin und Propyljodid reagieren bei Zimmertemperatur nicht mit einander, auch bei längerem Stehen nicht. Erwärmt man hingegen das Gemenge ca. 10 Stunden im Einschmelzrohr auf 100°, so findet man nach dem Erkalten die innere Wandung des Rohrs mit Krystallen besetzt; die-

¹⁾ Vergl. Jahresbericht üb. Fortschritt d. Chem. 1883, 702.

selben erwiesen sich als identisch mit dem nach der Methode a) gewonnenen Salz (Zersetzungspunkt gegen 147°). Auch Mischungen der beiden Combinationsproducte schmolzen bei derselben Temperatur.

Methyl-propyl-phenyl-benzyl-ammoniumbromid.

Dieses Salz wurde nur auf einem Wege hergestellt: eine Mischung von Methyl-propyl-anilin (15 g) und Benzylbromid (17 g) erstarrt im Verlauf eines Tages vollständig zu einem Krystallbrei, der mit Aceton und Aether gewaschen und aus Alkohol-Aether umkrystallisirt wird. Das Bromid bildet schöne Prismen, die sich bei 173—174° zersetzen.

0.5005 g Sbst.: 0.2938 g AgBr. — 0.3005 g Sbst.: 11.6 ccm N (16°, 756 mm).

$C_{17}H_{22}NBr$. Ber. Br 25.00, N 4.38.
Gef. » 24.98, » 4.55.

Benzylchlorid und Methyl-propyl-anilin reagiren — auch bei längerem Erhitzen auf 100° — nicht miteinander.

Methyl-propyl-phenyl-benzyl-ammonium-
d-Camphersulfonat.

Aequimolekulare Mengen Methyl-propyl-phenyl-benzyl-ammoniumjodid und *d*-camphersulfosaures Silber werden innig verrieben, mit trockenem Essigester, dem etwas Alkohol zugesetzt ist, übergossen und einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die heiss filtrirte Lösung setzte beim Einengen eine reichliche Krystallisation des neuen Camphersulfonates ab. Dieses wurde aus siedendem Essigester-Alkohol umkrystallisirt und zeigte dann den Schmelzpunkt 179°; es krystallisirt in rhombischen Tafeln, die bei langsamer Krystallisation bis zu einem Centimeter lang werden.

0.2173 g Sbst.: 0.5468 g CO₂, 0.1531 g H₂O.

$C_{27}H_{37}O_4NS$. Ber. C 68.79, H 7.86.
Gef. » 68.01, » 8.00.

Das Camphersulfonat ist löslich in Benzol, in Chloroform schon in der Kälte, in siedendem Alkohol, schwer löslich in Aceton, Essigester und Aether.

Die fractionirte Krystallisation wurde mit verschiedenen Lösungsmitteln versucht, besonders aber mit Methylformiat, welches in Folge seines guten Lösungsvermögens erlaubt, die Fractionirung ohne Temperaturerhöhung vorzunehmen. In einem Falle gelang es denn auch, eine Fraction abzuschneiden, deren molekularer Drehwerth eine theilweise Spaltung der zu Grunde liegenden Base anzeigte.

Polarisation: 0.369 g Sbst. zu 10 ccm Wasser im 1 dcm-Rohr:

$\alpha = +0.49^\circ$, wonach $[\alpha]_D = +13.28^\circ$ und $[M]_D = +62.55^\circ$.

Dass die erwartete Activirung wirklich eingetreten war, zeigte die polarimetrische Untersuchung des mit Jodkalium aus dieser Fraction gefällten und aus Alkohol umkrystallisirten Jodides.

Polarisation: 0.696 g Sbst. zu 25 ccm Alkohol im 2 dcm-Rohr:

$\alpha = 0.16^{\circ}$, wonach $[\alpha]_D = + 3.21^{\circ}$ und $[M]_D = + 11.8^{\circ}$.

Später gelang uns die Spaltung nicht mehr nach Wunsch; wir wandten uns daher dem Bromcamphersulfonat zu.

l-Methyl-propyl-phenyl-benzyl-ammonium-*d*-Bromcamphersulfonat.

Die Umsetzung zwischen dem Bromid (16 g) und dem bromcamphersulfosauren Silber¹⁾ (21 g) geschah in der oben beim Camphersulfonat geschilderten Weise. Die heiss vom Bromsilber abfiltrirte und eingeeengte Lösung wurde mit Aether versetzt, wobei nach einiger Zeit ungefähr die Hälfte des zu erwartenden Salzes auskrystallisirte (14 g, berechnete Gesamtmenge 27.6 g). Weitere Krystalle schieden sich auch bei längerem Stehen aus der Mutterlauge nicht aus. Der erhaltene krystallinische Niederschlag war so hygroskopisch, dass zunächst eine zuverlässige Schmelzpunktbestimmung nicht möglich war. Nach längerem Trocknen im Exsiccator ergab eine Brombestimmung folgendes Resultat.

0.3973 g Sbst.: 0.1345 g AgBr.

$C_{27}H_{36}O_4BrNS$. Ber. Br 14.55. Gef. Br 14.4.

Die polarimetrische Prüfung des Präparates (Fraction I) ergab folgendes Resultat (alle im Folgenden angegebenen Daten von Drehwerthen beziehen sich auf die Substanzmenge, gelöst in 20 ccm Lösungsmittel, auf eine Rohrlänge von 2 dcm und auf eine Beobachtungstemperatur von 25°; für die Bromcamphersulfonate diente Wasser als Lösungsmittel):

Fraction I. 0.7860 g Sbst.: $\alpha = + 0.38^{\circ}$, wonach $[\alpha]_D = + 4.83^{\circ}$ und $[M]_D = + 26.59^{\circ}$.

Diese Fraction wurde umkrystallisirt durch Lösen in kochendem Essigester unter Zusatz von soviel Alkohol, dass sich das Salz eben gerade auflöste: der beim Erkalten (event. auf Zusatz von etwas Aether) auskrystallisirende Antheil wurde nach dem Trocknen wieder polarisirt:

¹⁾ Der zur Darstellung dieses Präparates erforderliche Bromcampher wurde nach der vorzüglichen, im Journ. chem. Soc. 63, 576 angegebenen Vorschrift in quantitativen Ausbeuten gewonnen; die Umwandlung in Bromcamphersulfosäure vollzog sich am besten durch Umsetzung mit Chlorsulfosäure und Reinigung des Productes über das Ammoniumsalz, vergl. Journ. chem. Soc. 67, 356 und 73, 895.

Fraction II. 0.60 g Sbst.: $\alpha = -0.15^{\circ}$, wonach $[\alpha]_D = -2.5^{\circ}$ und $[M]_D = -13.75^{\circ}$.

Nach abermaliger Krystallisation aus Essigester-Alkohol wurde annähernd derselbe Werth für die spezifische Drehung gefunden:

Fraction III. 0.375 g Sbst.: $\alpha = -0.10^{\circ}$, wonach $[\alpha]_D = -2.67^{\circ}$ und $[M]_D = -14.67^{\circ}$.

Dieser Drehwerth wurde als constant und die Spaltung damit als praktisch beendet betrachtet. Da das *d*-Bromcamphersulfosäure-Ion eine Molekulardrehung von $+270^{\circ}$ hat, so kommt dem linksdrehenden asymmetrischen Ammonium-Ion mindestens eine molekulare Drehung von $-2 \times 5^{\circ}$ ($270^{\circ} + 15^{\circ}$) zu.

Aus der concentrirten, wässrigen Lösung des *l*-Ammonium-*d* bromcamphersulfonates wurden mit einer ebenfalls concentrirten, wässrigen Jodkaliumlösung das

l-Methyl-propyl-phenyl-benzyl-ammoniumjodid

als farbloses, krystallinisches Pulver ausgefällt, das nach dem Auswaschen und Trocknen in alkoholischer Lösung erhebliche Linksdrehung zeigte. Das Jodid konnte ohne Verlust an Drehvermögen aus siedendem Alkohol unter nachherigem Zusatz von Aether umkrystallisirt werden; das Auflösen geschah natürlich möglichst schnell und nur im zerstreuten Tageslicht. Zur polarimetrischen Messung dienten kalt bereitete alkoholische Lösungen (die maximale Löslichkeit des Jodides in Alkohol bei Zimmertemperatur beträgt 0.1 g in 20 ccm Aethylalkohol).

Polarisation: 0.0933 g Sbst.: $\alpha = -0.9^{\circ}$, wonach $[\alpha]_D = -96.47^{\circ}$ und $[M]_D = -354^{\circ}$.

Nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol wurde derselbe Drehwert ($[\alpha]_D = -96.5^{\circ}$) beobachtet. Die gefundene Molekular-drehung des Jodides ist höher als die für actives Kation aus der molekularen Drehung des Bromcamphersulfonates berechnete: $[M]_D = -285^{\circ}$ (s. o).

Eine Polarisation des Jodides in chloroformischer Lösung ergab folgendes Resultat:

0.103 g Sbst.: $\alpha = -1.05^{\circ}$, wonach $[\alpha]_D = -102^{\circ}$ und $[M]_D = -374^{\circ}$.

Der Unterschied in alkoholischer und chloroformischer Lösung ist also ziemlich erheblich.

Die chloroformische Lösung zeigte das Phänomen der Autoracemisation in ausgesprochener Weise; eine Stunde nach der ersten Beobachtung (Stehen im diffusen Tageslicht) war

$\alpha = -0.85^{\circ}$, wonach $[M]_D = -303^{\circ}$;

nach weiteren 3 Stunden:

$\alpha = -0.5^{\circ}$, wonach $[M]_D = -178^{\circ}$.

Am nächsten Tage war jede Drehung verschwunden; das Salz war wieder inactiv.

Der Zersetzungspunkt des activen Jodides wurde zu 149—150° gefunden, derjenige des inactiven zu 147—148° (s. o.).

d-Methyl-propyl-phenyl-benzyl-ammoniumjodid.

Die Mutterlauge der Fraction I des Methyl-propyl-phenyl-benzyl-ammonium-bromcamphersulfonates (s. o.) enthielt die andere Hälfte des Salzes; dieselbe wurde durch Aether ölig gefällt und konnte nicht durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Der vom Aether befreite Syrup wurde daher ohne weiteres in wenig Wasser gelöst und mit einer concentrirten Jodkaliumlösung im Ueberschuss versetzt. Das ausgefällte Jodid erwies sich, wie zu erwarten war, als rechtsdrehend. Die weitere Behandlung geschah wie bei dem *l*-Jodid.

Polarisation: 0.1003 g Subst.: $\alpha = +0.87^\circ$, wonach $[\alpha]_D = +86.74^\circ$ und $[M]_D = +319^\circ$.

Dieser Drehwerth blieb auch nach wiederholter Krystallisation aus siedendem Alkohol constant. Gleiche Mengen Links- und Rechts-Jodid, in Alkohol gelöst, zeigten bei der Polarisation eine minimale Linksdrehung, die auf die geringe Mehrdrehung des Links-Jodides zurückzuführen ist. Alle übrigen Eigenschaften des *d*-Salzes decken sich natürlich mit denen des oben beschriebenen Antipoden.

Tübingen und Riga, im September 1905.

593. C. Willgerodt und Hans Bogel: Ueber Di-*p*-benzaldehydjodiniumhydroxyd und seine Derivate.

(Eingegangen am 3. October 1905.)

I. Di-*p*-benzaldehydjodiniumhydroxyd und einige Salze desselben.

1. Di-*p*-benzaldehydjodiniumhydroxyd, $\text{OHC.C}_6\text{H}_4.\text{J}(\text{OH}).\text{C}_6\text{H}_4.\text{CHO}$. Bei der Darstellung dieser Base wurden je 2.5 g *p*-Jodoso- und 2.35 g *p*-Jodo-Benzaldehyd mit Wasser und der Hälfte des zur Umsetzung erforderlichen Silberoxydes zusammengerieben, darauf in ein durch Eis gekühltes Gefäss gespült und nach dem Schliessen desselben mit einer Turbine gerührt. Erst nach geraumer Zeit wurde — um Oxydation der Aldehydgruppen zu vermeiden — die zweite Hälfte des Silberoxyds hinzugefügt. Von Zeit zu Zeit wurde die alkalisch reagirende Lösung der Base abfiltrirt und der feste Rückstand mit Wasser weiter verarbeitet. Nach ca. 2 Tagen war die zu vollziehende Umsetzung vollendet. Hierauf wurden die