

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

wässrigen Filtrate vereinigt und mit Jodkalium das Jodiniumjodid ausgefällt. Durch Behandlung desselben mit frisch gefälltem Silberoxyd in Gegenwart von Wasser wurde eine Lösung der reinen Base erhalten; nachdem sie auf einem Wasserbade bis auf einen kleinen Theil eingedampft worden war, wurde der erhaltene Syrup in einem Exsiccator über festem Kali weiter eingedunstet, wobei die Base nach und nach fest wurde. Wengleich constatirt worden ist, dass in dem erhaltenen festen Körper das kohlensaure Salz nicht vorlag, konnten doch selbst nach dem Umkrystallisiren des Körpers keine genau auf die Base stimmenden Analysen erhalten werden. Dennoch sei hier hervorgehoben, dass die beiden Aldehydgruppen die Beständigkeit der Base erhöht haben; ausser ihr ist bis jetzt nur eine einzige feste Jodiniumbase¹⁾ erhalten worden. Von Interesse ist es überdies, noch hervorzuheben, dass die Aldehydgruppen bei der Darstellung der Base durch das Silberoxyd nicht oxydirt worden sind.

2. Di-*p*-benzaldehydjodiniumchlorid,
 $\text{OHC.C}_6\text{H}_4.\text{J}(\text{Cl}).\text{C}_6\text{H}_4.\text{CHO}$.

Versetzt man die Lösung der Base mit Salzsäure oder einer concentrirten Kochsalzlösung, so fällt ein Theil des Chlorides pulverförmig aus. Durch Eindampfen des Filtrats erhält man eine weitere Menge desselben. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, bildet das Salz kleine, weisse Nadelchen, die gegen 180° schmelzen. Ausser in Wasser, löst sich das Chlorid relativ leicht in Alkohol.

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{JCl}$. Ber. Cl 9.52. Gef. Cl 9.22.

3. Di-*p*-benzaldehydjodiniumbromid, $\text{OHC.C}_6\text{H}_4.\text{J}(\text{Br}).\text{C}_6\text{H}_4.\text{CHO}$, wird erhalten, wenn man die wässrige Lösung der Base mit einer concentrirten, wässrigen Lösung von Bromkalium versetzt. Wird der entstehende weisse, flockige Niederschlag aus heissem Wasser umkrystallisirt, so erhält man haarfeine, farblose Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 151° liegt. Auch in Alkohol ist das Bromid löslich.

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{JBr}$. Ber. Br 19.18 Gef. Br 18.72.

4. Di-*p*-benzaldehydjodiniumjodid, $\text{OHC.C}_6\text{H}_4.\text{J}(\text{J}).\text{C}_6\text{H}_4.\text{CHO}$.

Fügt man zur Basenlösung eine Lösung von Jodkalium, so entsteht ein voluminöser, flockiger Niederschlag, der sich nach einigem Stehen zusammenballt und im Aussehen frisch gefälltem Jodsilber gleicht. Das mit Wasser ausgewaschene Jodid darf nur kurze Zeit bei 70—80° getrocknet werden. Wengleich das Salz im Dunkeln, bei gewöhnlicher Temperatur beständig ist, zersetzt es sich doch leicht bei höherer Temperatur und am Licht unter Braunfärbung. Es ist schwer löslich in Alkohol und Wasser, kann aber aus letzterem umkrystalli-

¹⁾ Diese Berichte 38, 1472 [1905].

sirt werden und stellt dann schöne, goldgelbe Nadeln und Prismen dar, die bei 138° zu einer hellgelben Flüssigkeit schmelzen. Schon bei dieser Schmelztemperatur zerfällt das Jodiniumjodid vollständig in *p*-Jodbenzaldehyd, denn der Schmelzpunkt der bei 138° erhaltenen und in der Kälte erstarrten Flüssigkeit liegt bei 80° , dem Schmelzpunkt des *p*-Jodbenzaldehyds. Durch einen solchen Versuch vermag man die Reinheit des vorliegenden Jodiniumjodids festzustellen. Merkwürdigerweise riecht das Jodid, wie die meisten dieser Jodiniumsalze, nicht nach dem Jodaldehyd, sondern nach Benzaldehyd. In einer Bisulfitlösung löst es sich auf und zeigt überhaupt die charakteristischen Aldehydreactionen. Vereinigt man die Lösung des Di-*p*-benzaldehydjodiniumjodids mit einer ammoniakalischen Silberoxydlösung, so erfolgt schon in der Kälte die Bildung eines Silberspiegels.

$C_{14}H_{10}J_2O_2$. Ber. J 54.70. Gef. J 55.01.

5. Di-*p*-benzaldehydjodiniumperjodid, $OHC.C_6H_4.J_4.C_6H_4.CHO$.

Werden 0.4 g des soeben beschriebenen Jodiniumjodids mit ca. 30 ccm Alkohol übergossen und nach Zugabe der berechneten Jodmenge so lange am Rückflusskühler erhitzt, bis Lösung erfolgt, so bildet sich das Perjodid. Beim Abkühlen und theilweisen Verdunsten der schwarzbraun gefärbten Lösung krystallisiren grosse, schwarze Nadeln aus, die sich zu Rosetten und Büscheln zusammenlagern. Das getrocknete Perjodid zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt; oberhalb 95° schrumpft es zusammen und zerfliesst gegen 102° zu einer dunklen Flüssigkeit.

$C_{14}H_{10}J_4O_2$. Ber. J 70.72. Gef. J 70.57.

6. Di-*p*-benzaldehydjodiniumpyrochromat, dargestellt mit einer Kaliumbichromatlösung unter starker Kühlung, stellt ein rothgelbes, mikrokrySTALLINISCHES Pulver dar, das sich so rasch zersetzt, dass es nicht analysirt werden kann.

7. Di-*p*-benzaldehydjodiniumchloridplatinchlorid, $(OHC.C_6H_4.JCl.C_6H_4.CHO)_2, PtCl_4$. Um bei der Darstellung dieses Doppelsalzes eine Ausscheidung des Chlorides zu vermeiden, säuert man die Lösung der Base stark mit verdünnter Salzsäure an und versetzt sie alsdann mit Platinchlorid: hierbei fällt das Jodiniumchloridplatinchlorid in Form eines hellgelben, mikrokrySTALLINISCHEN Pulvers aus, das sich zusammenballt und fleischfarbig wird. In goldgelben Prismen erhält man das Salz, wenn man stark verdünnte, wässrige Lösungen desselben allmählich verdunsten lässt. Bei 168° schrumpft es zusammen und zersetzt sich unter Aufschäumen bei 170° zu einer schwarzen Flüssigkeit.

$C_{28}H_{20}Cl_6J_2O_4Pt$. Ber. Pt 18.01. Gef. Pt 17.88.

8. Di-*p*-benzaldehydjodiniumchlorid-quecksilberchlorid wird in Form eines weissen Niederschlags erhalten, wenn man die Lösung der Base mit einer salzsauren Lösung von Quecksilberchlorid versetzt. Aus heissem

Wasser umkrystallisirt, bildet es weisse Nadelchen, die sich bei 160—165° zersetzen.

Eine Analyse konnte aus Mangel an Substanz nicht ausgeführt werden.

II. Condensationsproducte des Di-*p*-benzaldehydjodiniumjodids.

Condensationsproducte lassen sich nicht nur mit dem Di-*p*-benzaldehydjodiniumjodid, sondern auch mit der freien Base und anderen Salzen derselben darstellen: um so auffallender muss es erscheinen, dass man das Di-*p*-benzaldehydjodiniumjodid weder mit Kaliumpermanganat und Kaliumbichromat, noch mit ammoniakalischer Silberoxydlösung zu einer Bicarbonsäure oxydiren kann.

1. Di-phenylhydrazon des Di-*p*-benzaldehydjodiniumjodids, $H_3C_6NH.N:CH.C_6H_4.J(J).C_6H_4.CH:N.NH.C_6H_5$.

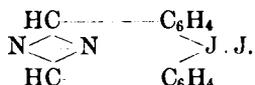
Zur Darstellung dieses Condensationsproductes wurden 0.4 g des Dialdehydjodiniumjodids in heissem Wasser gelöst, die Lösung von Spuren ungelöster Verbindungen abfiltrirt und darauf so lange stehen gelassen, bis in ihr eine schwache Trübung bemerkbar wurde. Erst nach dieser Abkühlung füge man zu der Flüssigkeit einen Ueberschuss einer wässrigen, filtrirten Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat. Das Dihydrazon fällt zum grössten Theil sofort in Form eines dicken, gelben Niederschlags aus; nach längerem Stehen erhält man die Verbindung in fast quantitativer Ausbeute. Wird das Diphenylhydrazon mit Alkohol ausgewaschen und bei 40—50° getrocknet, so stellt es ein rothgelbes, amorphes Pulver dar, das bei längerem Liegen an der Luft eine braunrothe Farbe annimmt und sich allmählich zersetzt. Zwischen 115—125° geht es unter Zersetzung in eine rothe Flüssigkeit über.

$C_{26}H_{22}J_2N_4$. Ber. N 8.68. Gef. N 7.92.

2. Di-semicarbazon des Di-*p*-benzaldehydjodiniumjodids, $H_2N.CO.NH.N:CH.C_6H_4.J(J).C_6H_4.CH:N.NH.CO.NH_2$.

Eine fast quantitative Ausbeute des Di-semicarbazons erhält man, wenn man 0.4 g des Di-*p*-benzaldehydjodiniumjodids in heissem Wasser löst und mit einer wässrigen Lösung der berechneten Menge Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat versetzt. Es erfolgt hierbei zunächst nur eine schwache Trübung; beim Erkalten aber scheiden sich hellgelbe, kleine Nadeln aus, die sich auch in Alkohol lösen, aus dem sie mit fast weisser Farbe wieder auskrystallisiren. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei 218°.

$C_{16}H_{16}J_2O_2N_6$. Ber. N 14.40. Gef. N 14.22.

3. Azin des Di-*p*-benzaldehydjodiniumjodids,

Dieses interessante Condensationsproduct enthält ringförmig gebundenes, mehrwerthiges Jod. Die erste heterocyclische Jodverbindung wurde von V. Meyer entdeckt: es ist die »o Jodosobenzoësäure

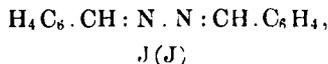
der Formel $\text{H}_4\text{C}_6 \begin{array}{c} \text{C:O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{J.OH} \end{array}$, in welcher der Ring durch Kohlenstoff,

Sauerstoff und Jod gebildet wird.

Wird eine heisse, wässrige, klare Di-*p*-benzaldehydjodidlösung mit der entsprechenden Menge Hydrazinsulfatlösung vereinigt, so fällt das Azin als gelber Niederschlag aus; nach dem völligen Erkalten wird es abfiltrirt und mit Wasser und Alkohol ausgewaschen. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist das Azin fast unlöslich; aus diesem Grunde ist die Bestimmung seiner Molekulargrösse mit Hülfe von Solventien unmöglich. Es zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt; bei ca. 200° fängt es an, sich zu zersetzen.

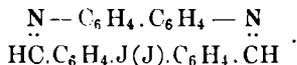
$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{J}_2$. Ber. N 6.12. Gef. N 5.84.

Wenngleich die oben gegebene Structurformel viel für sich hat, so muss doch bemerkt werden, dass ein Beweis für dieselbe nicht geführt werden konnte, und dass es immerhin möglich ist, dass die Vereinigung des Dialdehyds mit einem Hydrazinmolekül in dem Sinne verlaufen kann, wie es durch folgende Formel,



zum Ausdruck gebracht wird.

Beim Versetzen des Jodiniumjodids mit einem Ueberschuss von Hydrazinsulfat wurde ein Körper gewonnen, der etwas über 7 pCt. Stickstoff enthielt. In ihm dürfte somit ein Gemenge des soeben beschriebenen Jodiniumjodid-dibenzyliden azins mit einem Jodiniumjodid-dibenzyliden-di-hydrazon, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{J}(\text{J}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH}_2$, vorliegen.

4. Benzidinderivat des Di-*p*-benzaldehydjodiniumjodids,

Durch Vereinigung heisser, klarer, wässriger Lösungen, die äquimolekulare Mengen von Benzidin und Di-*p*-benzaldehydjodiniumjodid enthalten, gelangt man zu diesem Condensationsproduct, das sofort in Form eines rothbraunen, voluminösen, flockigen Niederschlags ausfällt,

der sich nach kurzer Zeit als pulvrige Masse auf dem Boden des Gefässes absetzt. Wird die ausgewaschene und getrocknete Verbindung aus Nitrobenzol umkrystallisirt, so stellt sie gelbliche Blättchen dar, die sich oberhalb 300° langsam zersetzen. Bei längerem Liegen an der Luft wird der Körper dunkelroth

$C_{26}H_{18}J_2N_2$. Ber. N 457. Gef. N 494.

Freiburg i. B., den 14. September 1905.

594. C. Willgerodt und Hans Bogel:

Ueber *p*-Jod-benzaldehyd, *p*-Jod-benzophenon und Abkömmlinge des letzteren mit mehrwerthigem Jod.

(Eingegangen am 3. October 1905.)

I. Darstellung des *p*-Jod-benzaldehyds und des *p*-Jodbenzyliden-anilins.

1. Darstellung des *p*-Jodbenzaldehyds. Den *p*-Jodbenzaldehyd, von dem wir grössere Mengen zur Gewinnung des *p*-Jodbenzophenons nöthig hatten, stellten wir aus technisch reinem *p*-Anhydroaminobenzaldehyd nach einer freundlichen Privatmittheilung des Hrn. Dr. T. Sandmeyer dar, indem wir je 20 g des fein gepulverten Aldehyds in viel verdünnter, 10–15-procentiger, kochender Schwefelsäure rasch auflösten — ein längeres Kochen ist zu vermeiden, weil dadurch der Aldehyd leicht polymerisirt wird — und die heisse Lösung auf ein Gemenge von Eis und etwas concentrirter Schwefelsäure gossen. Man erhält auf diese Weise einen dunkelrothen Krystallbrei, zu dem man sehr langsam, im Verlaufe von 2–3 Stunden, eine kalte, wässrige Lösung von 14 g Natriumnitrit hinzusetzt, wobei sich die feste Substanz auflöst. Nach ca. 12-stündigem Stehen wurde die vollkommen klare, hellgelbe Lösung der Diazoniumverbindung mit einer kalten, wässrigen Lösung von 45 g Jodkalium versetzt und dann bis zur vollendeten Reaction am Rückflusskühler gekocht. Das ausgeschiedene Jod wurde mit schwefliger Säure entfernt und der schwer flüchtige Aldehyd mit Wasserdampf übergetrieben; derselbe erstarrt in der Vorlage zu weisslich-gelben Krystallen, die nach dem Absaugen mit Sodalösung auszuwaschen sind, um Spuren von Säure zu entfernen, die dem Aldehyde anhaften. Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser und Alkohol erhält man den *p*-Jodbenzaldehyd in schneeweissen Nadeln, die bei 78° schmelzen.

2. *p*-Jodbenzyliden-anilin, $C_6H_4J.CH:N.C_6H_5$. Zur Charakterisirung des *p*-Jodbenzaldehyds wurde die vorstehende Verbindung in der Weise dargestellt, dass 3 g gut getrockneter Jodbenzaldehyd