

## 381. E. Wedekind: Über den asymmetrischen Phosphor. I.

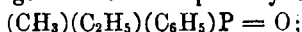
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Straßburg.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1912.)

Eine Veröffentlichung von William J. Pope und Charles St. Gibson<sup>1)</sup> über einige gemischte Phosphonium-Abkömmlinge veranlaßt mich, jetzt schon über eine Reihe von ähnlichen Versuchen zu berichten, die bisher nur zu einem vorläufigen Abschluß gekommen sind.

Das eigentliche Ziel dieser Versuche war dasselbe, wie bei Pope und Gibson, nämlich die Spaltung einer völlig asymmetrischen Phosphoniumbase,  $P(R_1)(R_2)(R_3)(R_4).OH$ , in die optisch-aktiven Komponenten. Außerdem sollte das Verhalten quartärer Phosphoniumsalze gegen verschiedene Lösungsmittel untersucht werden, um zu sehen, ob auch hier, wie bei den gewissen quartären Ammoniumsalzen<sup>2)</sup> unter dem Einfluß bestimmter Medien (Chloroform, Tetrachloräthan usw.) spontane Spaltung — in tertiäres Phosphin und Halogenalkyl — eintritt oder nicht. Schließlich war noch festzustellen, ob in Chloroform bzw. Bromoform Assoziation — Bildung von Doppelmolen — eintritt, wie bei den quartären Ammoniumsalzen<sup>3)</sup>.

Daß der Phosphor als Zentrum der Aktivität fungieren kann, ist zwar inzwischen schon durch J. Meisenheimer und L. Lichtensadt<sup>4)</sup> bewiesen worden; indessen handelt es sich hier um den eigenartigen Typus des gemischten Phosphinoxydes,



auch die Aminoxyde sind auffallend leicht spaltbar<sup>5)</sup>.

Die völlig asymmetrischen Phosphoniumsalze,  $P(R_1)(R_2)(R_3)(R_4)Hlg$ , müssen natürlich ebenfalls in optisch-aktiven Formen existieren<sup>6)</sup>. Die experimentellen Schwierigkeiten sind aber auf diesem Gebiete sehr groß, so daß die Beschaffung genügender Materialmenge viel Zeit und Mühe kostet. Es ist mir daher bis jetzt nur in einem Falle gelungen, Andeutungen für eine erfolgte Spaltung zu erhalten.

<sup>1)</sup> Soc. **101**, 735 [1912].

<sup>2)</sup> E. Wedekind und F. Paschke, B. **41**, 2659 [1908]; **43**, 1304 [1910]; **44**, 1406 [1911].

<sup>3)</sup> Ph. Ch. **73**, 118 ff. [1910] und B. **44**, 3072 [1911].

<sup>4)</sup> B. **44**, 356 [1911].

<sup>5)</sup> Vergl. J. Meisenheimer, A. **385**, 117 [1911].

<sup>6)</sup> Michaelis hat sich schon vergeblich bemüht, die ersten von ihm dargestellten asymmetrischen Phosphoniumsalze,  $(C_6H_5)(C_7H_7)(C_2H_5)(CH_3)P.J$  bzw.  $(C_6H_5)(C_9H_{11})(C_2H_5)(CH_3)P.J$  durch Pilzkulturen zu aktivieren. Die Tartrate kristallisieren nicht.

Die beiden asymmetrischen Salze<sup>1)</sup>, mit denen bisher gearbeitet wurde, sind das *p*-Tolyl-phenyl-äthyl-methyl-phosphoniumjodid von Michaelis<sup>2)</sup> und das *p*-Tolyl-phenyl-äthyl-benzyl-phosphoniumjodid, welches letzteres aus *p*-Tolyl-phenyl-äthyl-phosphin und Benzyljodid neu dargestellt wurde.

Das erforderliche *p*-Tolyl-phenyl-äthyl-phosphin wurde aus *p*-Tolyl-phenyl-chlor-phosphin und Äthylmagnesiumbromid dargestellt, eine Methode, die natürlich angenehmer und vorteilhafter ist, als die von Michaelis<sup>3)</sup> beschriebene Einwirkung von Zinkäthyl auf das tertiäre Phosphinchlorid.

Letzteres sowie das weiterhin erforderliche *p*-Tolyl-phosphindichlorid wurden mit einigen Modifikationen im wesentlichen nach den Angaben von Michaelis dargestellt.

#### *p*-Tolyl-dichlor-phosphin.

Die Ausbeute an diesem Chlorid verringert sich, wie schon Michaelis und Panek<sup>4)</sup> angeben, wesentlich dadurch, daß das flüssige Reaktionsprodukt ausgefroren werden muß und nur der fest gewordene Anteil zu weiteren Umsetzungen verwendbar ist. Die Ausbeuten an Rohöl und an festem Chlorid sind zudem sehr schwankend, selbst wenn man schon einige Erfahrungen mit dieser heiklen Operation gesammelt hat. Größere Portionen verarbeitet man zweckmäßig in zwei Literkolben aus Jenenser Glas nebeneinander.

450 g trocknes Toluol, 90 g frisch hergestelltes Aluminiumchlorid und 570 g Phosphortrichlorid wurden nach den Angaben der Literatur in Reaktion gebracht und verarbeitet<sup>5)</sup>. Das nach dem Abtreiben des Toluols hinterbleibende Öl wurde im Kohlensäurestrom unter vermindertem Druck destilliert und in einer Kältemischung ausgefroren. Beim Filtrieren des fest gewordenen Anteils muß peinlichst jede Feuchtigkeit ferngehalten und zugleich für gute Kühlung gesorgt werden. Ausbeute: 38 g festes Chlorid vom Schmp. 25° (und 40 g Öl). Bei einer weiteren Operation wurden aus 567 g Toluol, 113 g Aluminiumchlorid und 758 g Phosphortrichlorid 102 g Rohöl erhalten, welche 50 g festes Chlorid (und 52 g Öl) lieferten.

<sup>1)</sup> Pope und Gibson arbeiteten mit den Phosphoniumsalzen aus *p*-Tolyl-phenyl-methyl-phosphin und Allyljodid bzw. Benzylbromid; ihre Aktivierungsversuche verliefen ganz negativ.

<sup>2)</sup> A. 315, 61 [1901].

<sup>3)</sup> a. a. O. 60.

<sup>4)</sup> A. 212, 209 [1882].

<sup>5)</sup> Die Toluolextrakte müssen bis zur völligen Klärung in offenen Gefäßen stehen bleiben, wozu 24—36 Stunden erforderlich sind.

*p*-Tolyl-phenyl-chlor-phosphin

wurde nach den Angaben von Michaelis<sup>1)</sup> aus dem Dichlorid und Diphenylquecksilber dargestellt. Das Rohprodukt wurde im Vakuum — unter Einleiten von Kohlensäure in die Capillare — destilliert; hierbei geht zuerst unverändertes Dichlorid, dann ziemlich viel Quecksilber und gegen ca. 240° das Tolyl-phenyl-chlorphosphin über. Es muß mehrmals destilliert und zwischendurch filtriert<sup>2)</sup> werden, um das mitgerissene und suspendierte Quecksilber zu entfernen. Die Ausbeuten sind nicht befriedigend; es zeigte sich aber schließlich, daß es vorteilhafter ist, einen Überschuß an Dichlorid zu nehmen, als an Diphenylquecksilber: während aus 29.0 g Dichlorid und 38 g Diphenylquecksilber nur 5.3 g Monochlorid gewonnen wurden, erhielt ich bei der Verwendung von 32.8 g Dichlorid und 38 g Diphenylquecksilber 8.0 g *p*-Tolyl-phenyl-chlorphosphin (dreimal rektifiziert). Es ist zweckmäßig, das Gemisch der Komponenten in einem Metallbad möglichst schnell zum Sieden zu bringen; nach einstündigem Kochen wird dann kurze Zeit auf 270° erhitzt. Das entstandene bräunliche, dicke Öl wird sofort 5-mal mit siedendem Benzol ausgezogen, wobei gut gerührt werden muß. Das Benzol wird nun zum größten Teil bei gewöhnlicher Temperatur abdestilliert, der Rest wird unter vermindertem Druck und unter Abschluß von Feuchtigkeit verjagt.

*p*-Tolyl-phenyl-äthyl-phosphin<sup>3)</sup>.

Zu einer aus 3.6 g Magnesiumspänen und 18 g Bromäthyl bereiteten ätherischen Lösung von Äthylmagnesiumbromid wird vorsichtig eine benzolische Auflösung von 22.5 g Tolyl-phenyl-chlor-phosphin gegeben. Die Reaktion tritt sofort ein. Nach zweistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wird auf Eis gegossen, mit Essigsäure die Magnesiumsalze in Lösung gebracht und 4—5-mal ausgeäthert. Das nach dem Verjagen von Äther und Benzol hinterbleibende, höchst unangenehm riechende Öl wurde für die weiteren Reaktionen ohne weiteres verwendet; Ausbeute 20 g.

*p*-Tolyl-phenyl-äthyl-methyl-phosphoniumjodid<sup>4)</sup>

fällt aus der ätherischen Lösung des tertiären Phosphins auf Zugabe von Jodmethyl als Öl aus, das durch Anreiben mit Aceton zum Teil fest wird; das Salz zersetzt sich oberhalb seines Schmp. (150°)<sup>5)</sup>. Die Ausbeute ist sehr unbefriedigend, da der größere Teil des Reaktionsproduktes nicht fest wird<sup>6)</sup>.

<sup>1)</sup> A. 315, 59 [1901].

<sup>2)</sup> Hierbei darf nicht mit Äther gewaschen werden, da sich sonst ein Niederschlag bildet.

<sup>3)</sup> Vergl. Michaelis, A. 315, 60 [1901].

<sup>4)</sup> Vergl. Michaelis, A. 315, 61 [1901].

<sup>5)</sup> Nach Michaelis soll das Jodid schon bei 138° schmelzen.

<sup>6)</sup> Dieser Anteil ist ein zähes Öl, das ebenfalls in Äther unlöslich ist.

0.1502 g Sbst.: 0.1589 g AgJ.

$C_{16}H_{20}PJ$ . Ber. J 34.28. Gef. J 34.14.

*p*-Tolyl-phenyl-äthyl-methyl-phosphonium-*d*-camphersulfonat.

Die Umsetzung des quartären Phosphoniumjodides mit *d*-camphersulfonsaurem Silber erfolgte in verdünnter alkoholischer Lösung. Von dem sofort ausfallenden Jodsilber wurde filtriert und das Filtrat im Vakuumexsiccator zur Trockne verdampft.

Der hinterbleibende farblose Sirup wird erst nach mehreren Tagen fest durch wiederholtes Anreiben mit alkoholfreiem Essigester; das Salz krystallisiert dann aus heißem Essigester in farblosen Nadelchen vom Schmp. 128°.

Die Polarisation wurde dadurch erschwert, daß die wäßrigen Lösungen des Camphersulfonates sich nach kurzer Zeit trüben. Es mußte daher so viel Alkohol zugegeben werden, daß diese Trübung ausbleibt.

0.1079 g (25 ccm verdünnter Alkohol, 2-dcm-Rohr):  $\alpha = +0.185^\circ$ , wonach  $[M]_D = +101.6^\circ$ .

Eine weitere Probe wurde direkt in alkoholischer Lösung polarisiert (von einer geringen Trübung mußte abfiltriert werden).

0.3055 g (10 ccm Alkohol, 1-dcm-Rohr):  $\alpha = +0.67^\circ$ , wonach  $[\alpha]_D = +21.9^\circ$  und  $[M]_D = +103.85^\circ$ .

Da die Molekulardrehung des *d*-Camphersulfonsäure-Ions  $+51.7^\circ$  beträgt, so könnte man auf erfolgte Spaltung schließen ( $[M]_D$  des Phosphonium-Ions  $= +52.15^\circ$ ) für den Fall, daß das Camphersulfonat in den verdünnten alkoholischen Lösungen genügend dissoziiert ist. Leider ist das Verhalten gegen Wasser, welches die eben erwähnte Trübung hervorruft, noch nicht aufgeklärt. Ein Versuch, den Einfluß des Wassers auf das Drehungsvermögen festzustellen, ergab Folgendes:

10 ccm in der zuletzt angeführten alkoholischen Lösung wurden mit Wasser auf 25 ccm verdünnt, worauf Opalescenz eintrat, die nach dem Filtrieren und mehrstündigem Stehen<sup>1)</sup> im Polarisationsrohr (2-dcm-Rohr) fast völlig verschwand:  $\alpha = +0.315^\circ$ , wonach  $[\alpha]_D = +12.63^\circ$  und  $[M]_D = +59.89^\circ$ .

Die Molekulardrehung ist also von  $103.9^\circ$  auf  $59.9^\circ$  heruntergegangen. Leider konnten diese Versuche einstweilen aus Mangel an Material nicht weiter fortgesetzt werden.

<sup>1)</sup> Nach etwa 24 Stunden schieden sich aus der Lösung geringe Mengen farbloser Flocken aus.

*p*-Tolyl-phenyl-äthyl-benzyl-phosphoniumjodid.

*p*-Tolyl-phenyl-äthyl-phosphin wurden in Gegenwart von etwas Äther mit der berechneten Menge Benzyljodid versetzt: es bildete sich ein dickes Öl, das beim Anreiben mit Aceton schnell fest wurde. Das Jodid wird aus siedendem Alkohol umkrystallisiert; Schmp. 192°.

0.177 g Sbst.: 0.0933 g AgJ.

C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>PJ. Ber. J 28.44. Gef. J 28.45.

Die Ausbeute ist besser als bei dem vorgenannten Phosphoniumsalz; 12.5 g Benzyljodid gaben 8 g rohes Salz und 6.3 g reines Salz.

Das Jodid wurde in bekannter Weise in das *d*-Camphersulfonat umgewandelt. Dies stellt eine harte, amorphe, glasartige Masse dar, die allen Versuchen, sie in krystallisierter Form zu gewinnen, widerstand. Dieses Salz ist also zu Spaltungsversuchen nicht zu gebrauchen; auch das Brom-camphersulfonat zeigte keine erquicklichen Eigenschaften. Die wäßrige Lösung des Camphersulfonates wird durch Bromkalium gefällt; das Phosphoniumbromid krystallisiert in schönen, farblosen Nadeln vom Schmp. 215.5°.

Das *p*-Tolyl-phenyl-äthyl-benzyl-phosphoniumjodid (Mol.-Gew. 446) erschien als ein besonders geeignetes Objekt, um damit die oben angedeuteten Versuche über das Verhalten von Phosphoniumsalzen gegen hydroxyloffreie Lösungsmittel, insbesondere gegen Chloroform<sup>1)</sup>, vorzunehmen.

. Diese Untersuchung wurde nach drei Methoden ausgeführt, und zwar zunächst durch Verteilungsversuche<sup>2)</sup> zwischen Wasser und Chloroform, um einen eventuellen zeitlichen Rückgang des Jodtiters festzustellen, darauf durch quantitative Fällung des Salzes aus einer chloroformischen Lösung, die einige Zeit sich selbst überlassen war, und endlich durch Bestimmung des Molekelgewichtes nach der ebullioskopischen Methode.

Die Verteilungsversuche ergaben zunächst, daß der Löslichkeitsunterschied des Phosphoniumjodides in Chloroform und Wasser so groß ist, daß man nur bei großen Verdünnungen das Salz vollständig in das Wasser überführen kann, und zwar darf man nicht mehr als 5 ccm einer ca. 1-prozentigen chloroformischen Lösung anwenden, um durch dreimaliges Ausschütteln mit je 125 ccm Wasser alles Salz herauszunehmen.

0.0655 g Jodid in 5 ccm Chloroform, 3-mal mit 125 ccm Wasser ausgeschüttelt, verbrauchten 5.9 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. AgNO<sub>3</sub> = 28.57 % J (berechnet 28.45 % J).

<sup>1)</sup> Das Salz ist in Chloroform außerordentlich leicht löslich.

<sup>2)</sup> Vergl. Wedekind und Paschke, B. 41, 2659 [1908]; von Halban, B. 41, 2417 [1908] und Ph. Ch. 67, 129 [1909].

Schon bei etwas höheren Konzentrationen findet man einen niedrigeren Wert, der aber keine zeitliche Abnahme zeigt.

1.6056 g Jodid wurden in 50 ccm Chloroform gelöst und auf vier Kölbchen zu je 10 ccm verteilt, welche im Thermostaten auf 35° gehalten wurden.

10 ccm nach 17 Stunden in der oben beschriebenen Weise mit Wasser behandelt, verbrauchten im wäßrigen Auszug 15.7 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{AgNO}_3 = 15.51\%$  J, nach 24 Stunden: 15.7 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.- $\text{AgNO}_3 = 15.51\%$  J.

Eine weitere Probe (0.3211 g in 10 ccm Chloroform) blieb zunächst eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur, dann 3 Stunden bei 35° stehen.

Verbrauch: 15.6 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{AgNO}_3 = 15.43\%$  J.

Der Titer ändert sich also nach verschiedenen Zeiten nicht. Schüttelt man öfter mit Wasser aus, so findet man eine etwas höhere Zahl: eine vierte Probe wurde viermal mit Wasser ausgeschüttelt; Verbrauch: 18.4 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{AgNO}_3$ .

Bei einer Konzentration von 0.0788 g auf 5 ccm Chloroform findet man nach dreimaligem Ausschütteln mit Wasser 23.2–24.5% J.

Die relative Beständigkeit des Phosphoniumjodides in Chloroform ergab sich ferner aus der quantitativen Bestimmung der nach längerem Stehen noch vorhandenen Salzmenge.

Zwei konzentrierte Lösungen, welche je 0.3211 g Jodid enthielten, blieben 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen; sie wurden dann unter Kühlung so lange mit Äther versetzt, als noch eine Fällung entstand. Die krystallinischen Niederschläge wurden dann auf einem quantitativen Filter getrocknet und gewogen; erhalten wurden in dem einen Versuche 0.3131 g, in dem anderen 0.3146 g (statt 0.3211 g), entsprechend Verlusten von 2.5 bzw. 1.4%, welche wohl im wesentlichen auf die ungenaue Methode zurückzuführen sind.

Endlich wurde das Molekulargewicht des *p*-Tolyl-phenyl-äthyl-benzyl-phosphoniumjodides in siedendem Chloroform bestimmt.

I. 0.1429 g Subst., in 21.25 g absolutem Chloroform: 0.036° Erhöhung.

II. 0.2788 » » » 19.84 » » » 0.075° »

$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{PJ}$ . Mol.-Gew. Ber. 446. Gef. 728.6, 730.

Demnach tritt selbst bei der Temperatur des siedenden Chloroforms kein Zerfall des quartären Phosphoniumjodides ein; die Molekeln sind sogar noch stark assoziiert<sup>1)</sup>, analog dem Verhalten vieler quartärer Ammoniumsalze<sup>2)</sup> in chloroformischer bzw. bromoformischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur.

<sup>1)</sup> Es sind offenbar im wesentlichen Doppelmolekeln vorhanden.

<sup>2)</sup> Vergl. A. Hantzsch, B. 38, 1045 [1905]; W. Herz und M. Levy, C. 1906, I, 1728; W. E. Turner, Soc. 99, 880 [1911]; A. Hantzsch und O. Hoffmann, B. 44, 1766 [1911] und E. Wedekind und F. Paschke, B. 44, 3072 [1911].

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß ein so hochmolekulares Phosphoniumjodid, wie das hier untersuchte, sehr beständig ist gegen Chloroform im Gegensatz zu gewissen Ammonium- und Sulfoniumsalzen<sup>1)</sup>. Bei den quartären Ammoniumhalogeniden hatten Wedekind und Paschke<sup>2)</sup> festgestellt, daß nur solche Salze spontan zerfallen, welche ein Aryl und ein weiteres reaktives Radikal (Benzyl oder Allyl) enthalten. Bei dem oben beschriebenen Phosphoniumjodid sind diese Bedingungen erfüllt: es sind sogar zwei Aryle vorhanden. Wenn trotzdem kein Zerfall zu konstatieren ist — auch bei erhöhter Temperatur —, so muß die Festigkeit des Molekülverbandes in den Phosphoniumsalzen viel größer sein als in den Ammoniumsalzen; es müßten danach auch die tertiären Phosphine stärker basische Eigenschaften bezw. größere Additionsfähigkeit besitzen als die entsprechenden tertiären Amine. Tatsächlich würde eine dem *p*-Tolyl-phenyl-äthyl-phosphin entsprechende Tertiärbase (etwa das Äthyl-diphenyl-amin) überhaupt kein quartäres Salz mehr bilden können; bekanntlich reagieren Methyl-diphenyl-amin und Jodmethyl nicht mehr mit einander<sup>3)</sup>.

Die relative Stabilität von quartären Phosphoniumsalzen<sup>4)</sup> ist auch aus dem Verhalten beim Erhitzen zu entnehmen; das *p*-Tolyl-phenyl-äthyl-methyl-phosphoniumjodid zersetzt sich z. B., wie schon erwähnt, erst oberhalb des Schmelzpunktes. Es ist daher möglich, mit diesem organischen Salz eine Schmelzflußelektrolyse auszuführen.

0.2 g dieses Salzes wurden vorsichtig in einem schmalen Reagenzglas — unter Verwendung eines kleinen Ölbad — eingeschmolzen (Temperatur 150°). In die Schmelze wurden zwei Platindrähte eingeführt, die mit der Stromquelle, Amperemeter usw. verbunden waren. Schon mit 6 Volt Spannung beobachtet man die Abscheidung von Jod an der Anode, mit 48 Volt geht ein Strom von 0.1—0.15 Ampere hindurch. An der Kathode beobachtet man explosionsartige Zersetzungen, die in kleinen Pausen unter Rauchentwicklung vor sich gehen. Es hinterbleibt schließlich ein brauner öliges Rückstand, aus

<sup>1)</sup> Vergl. auch H. v. Halban, Ph. Ch. **67**, 129 [1909].

<sup>2)</sup> B. **43**, 1309 [1910].

<sup>3)</sup> Vergl. Wedekind, A. **318**, 90 [1901]; das betreffende Quartärsalz kann indessen auf einem Umwege über das methylschwefelsaure Salz gewonnen werden; vergl. S. Godomska und H. Decker, B. **36**, 2487 [1903].

<sup>4)</sup> Es sei hier auf das eigentümliche Zusammentreffen verwiesen, daß in der Ammoniumreihe die stabilen Salze auch schwer in die optischen Komponenten zu zerlegen sind. Die aktivierbaren Salze sind labil und erleiden Autoracemisation.

welchem man mit Salzsäure eine Phosphinbase herauslösen kann, die mit Alkalilauge wieder herausfällt, in Äther löslich ist und ein festes Chloroplatinat liefert. Diese Versuche sollen unter Verwendung von Quecksilberelektroden fortgesetzt werden, ebenso die oben erwähnten Spaltungsversuche.

Meiner ehemaligen Privatassistentin, Frl. Dr. M. von Wraugell, danke ich auch an dieser Stelle für die eifrige Hilfe, welche sie mir bei der Ausführung dieser Arbeit geleistet hat, ebenso meinem jetzigen Assistenten Hrn. Dr. W. Hörmann von Hörbach für die Erledigung einiger ergänzender Versuche.

Straßburg, im Sept. 1912, Anorg. Abt. des Chem. Univ.-Inst.

### 382. E. Wedekind: Über das *d*-Camphersulfonat des Methyl-äthyl-propyl-isobutyl-ammoniums<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 1. Oktober 1912.)

Vor kurzem berichteten W. J. Pope und J. Read<sup>2)</sup> über vergebliche Versuche, die bekannte asymmetrische Ammoniumbase von Le Bel<sup>3)</sup>, das Methyl-äthyl-propyl-isobutyl-ammoniumhydroxyd, mit Hilfe des *d*-Camphersulfonates bzw. *d*-Brom-camphersulfonates in die optischen Komponenten zu zerlegen. Ich habe schon vor mehreren Jahren die gleichen Versuche mit dem *d*-Camphersulfonat angestellt, sie aber — eben mit Rücksicht auf das gleichfalls negative Ergebnis — nicht publiziert.

Nachdem sich aber in letzter Zeit die Fälle gehäuft haben, in denen man bei der Spaltung relativ einfach zusammengesetzter Verbindungen mit asymmetrischen Zentralatomen sehr großen Schwierigkeiten begegnet ist<sup>4)</sup>, scheint mir eine Bestätigung der Nichtspaltbarkeit der Le Belschen Base mittels des Camphersulfonates um so angebrachter zu sein, als in einigen Lehrbüchern<sup>5)</sup> immer noch die

<sup>1)</sup> 45. Mitteilung über das asymmetrische Stickstoffatom; die letzte Mitteilung s. B. 45, 1298 [1912].

<sup>2)</sup> Soc. 101, 519 [1912].

<sup>3)</sup> Vergl. C. r. 112, 724 [1891]; 129, 548 [1899].

<sup>4)</sup> Vergl. Pope und Read, Soc. 98, 794 [1908]; Perkin und Pope, Soc. 99, 1510 [1911]; E. und O. Wedekind, B. 40, 4456 [1907]; 43, 2710 [1910]; H. O. Jones, Soc. 83, 1416 [1903]; Th. F. Winmille, Soc. 101, 718 [1912] u. a.

<sup>5)</sup> Vergl. z. B. W. Nernst, Theoretische Chemie, 6. Aufl. [1909], S. 305; Richter, Organische Chemie, Bd. I, S. 42 (11. Aufl.) [1909].