

metalls behandelt und scheidet sich als gelbes Pulver aus<sup>1)</sup>. Beim Zusatz von der auf Natrium berechneten Menge von Benzylchlorid bildet sich nach kurzem Kochen Chlornatrium und aus dem Filtrat krystallisirt beim Verdunsten das gesuchte Benzylidenbenzylphenylhydrazin aus, das sich in allen Eigenschaften mit dem aus  $\alpha$ -Benzylphenylhydrazin dargestellten identisch erwies. Dadurch glaube ich den experimentellen Beweis dafür erbracht zu haben, dass dem Benzylidenphenylhydrazin die Constitution  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHN} = \text{CHC}_6\text{H}_5$  und nicht  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} - \text{NH} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  zukommt und also auch

alle anderen Aldehydverbindungen des Phenylhydrazins entsprechend constituirt sind.

Die Arbeit wird fortgesetzt und später am anderen Ort mit den analytischen Belegen veröffentlicht werden.

Aachen, im August 1887.

## 526. A. Michaelis: Zur Kenntniss der Chloride des Tellurs.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule in Aachen.]

(Eingegangen am 13. August.)

In Folge meiner vor einiger Zeit mitgetheilten<sup>2)</sup> Beobachtungen über Tellurtetrachlorid habe ich auch das Tellurdichlorid etwas näher untersucht und einige noch nicht bekannte Eigenschaften dieser sowie der vorhin angeführten Verbindung festgestellt.

### Tellurdichlorid, $\text{TeCl}_2$ .

Diese Verbindung wird, wie bekannt, durch Destillation von Tellurtetrachlorid mit Tellur erhalten. Man erhitzt am zweckmässigsten Tellur in den früher beschriebenen Kölbchen im Chlorstrom bis zur völligen Ueberführung in Tetrachlorid, fügt eine der angewandten gleiche Menge von Tellur hinzu, erhitzt noch eine Zeit lang unter

<sup>1)</sup> Hierbei bildet sich auch ein von Fr. Schmidt gelegentlich der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Kaliumbenzylidenphenylhydrazin beobachteter mit dem Benzylidenphenylhydrazin isomerer oder polymerer Körper, der vielleicht die Azoverbindung  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} = \text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  ist. Michaelis.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 1780.

**Rückfluss und destillirt.** Das Tellurdichlorid geht bei  $324^{\circ}$  ganz constant über und wird am besten durch nochmalige Destillation unter Zusatz von etwas Tellur völlig gereinigt. Eine Analyse desselben ergab: <sup>1)</sup>

0.5751 g Chlortellur lieferten 0.8322 g Chlorsilber entspr. 0.20587 g Chlor gleich 35.79 pCt.

0.6460 g Chlortellur lieferten 0.4145 g Tellur entspr. 64.17 pCt.

	Berechnet		Gefunden
Te	127.70	64.35	64.17 pCt.
Cl <sub>2</sub>	70.74	35.65	35.79 »
	198.44	100.00	99.96 pCt.

Das Tellurdichlorid ist ein schwarzer nicht deutlich krystallinischer Körper, der an der Luft sehr leicht feucht wird und sich wie bekannt mit Wasser, schneller mit Alkalien unter Bildung von telluriger Säure und Tellur zersetzt. Es schmilzt bei etwa  $175^{\circ}$  und siedet wie angegeben unzersetzt bei  $324^{\circ}$ . Die Dampfdichte desselben entspricht der Moleculargrösse  $\text{TeCl}_2$ , wie folgende Bestimmungen ergaben, die in derselben Weise wie bei Tellurtetrachlorid, und zwar im Schwefeldampf, ausgeführt wurden. Der zum Füllen des Apparates verwandte Stickstoff muss mittelst glühenden Kupfers vollkommen von Sauerstoff befreit sein, und das Chlorid auch hier in enge mit Glasstöpsel versehene Wiegerröhrchen, destillirt werden, da es sich beim Einfüllen im festen Zustande stets etwas verändert.

0.0533 g Substanz verdrängten 6.75 ccm Stickgas von  $24.5^{\circ}$  und 755 mm Druck. Dichte = 6.9.

0.1652 g Substanz verdrängten 22.0 ccm Stickgas von  $24.5^{\circ}$  und 755 mm Druck. Dichte = 6.6.

0.0672 g Substanz verdrängten 8.3 ccm Stickgas von  $24.5^{\circ}$  und 755 mm Druck. Dichte = 7.0.

	Berechnet	Gefunden		
	für $\text{TeCl}_2 = 198.44$	I.	II.	III.
Dichte (Luft = 1)	6.89	6.9	6.6	7.0 pCt.

Bei der angewandten Temperatur ( $120^{\circ}$  über dem Siedepunkt des Dichlorids) sind also nur Moleküle  $\text{TeCl}_2$  vorhanden, auch liegt keinerlei Andeutung vor, dass der Dampf in niedriger Temperatur aus Molekülen  $\text{Te}_2\text{Cl}_4$  bestehe.

<sup>1)</sup> Zur Bestimmung des Chlors wurde das Dichlorid mit Ammoniakflüssigkeit digerirt, bis nur noch fein vertheiltes Tellur zurückgeblieben, dann Silbernitrat und ein Ueberschuss von Salpetersäure hinzugefügt und erwärmt, wodurch sich das Tellur leicht auflöst. Das abgeschiedene Chlorsilber hält hartnäckig kleine Mengen von Tellurdioxyd zurück und wird am besten nach dem Schmelzen mit reinem Zink und verdünnter Schwefelsäure quantitativ reducirt und nochmals gefällt. Die Tellurbestimmung macht keinerlei Schwierigkeit, wenn man genau nach H. Rose's Angaben verfährt.

Der Dampf des Tellurdichlorides besitzt eine ziemlich intensive, schmutzig rothe Farbe und zeigt wie schon von Gernez <sup>1)</sup> beobachtet wurde ein charakteristisches Absorptionsspectrum.

Da jedoch Gernez über die Lage der Streifen nichts näheres angiebt, so hatte Hr. Prof. Wüllner die Freundlichkeit, das Absorptionsspectrum etwas näher zu charakterisiren und, was hauptsächlich im vorliegenden Fall von Wichtigkeit war, das optische Verhalten der Dämpfe von Tellurdichlorid und Tellurtetrachlorid unter denselben Bedingungen zu vergleichen.

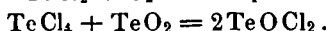
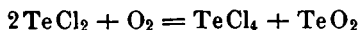
Das Absorptionsspectrum des Tellurdichlorides zeigt, wie schon Gernez fand, zahlreiche Linien im Orange und namentlich im Grün, beginnt aber schon im Roth. Es erstreckt sich bei Verwendung einer Dampfschicht von etwa 2 cm Dicke etwa von der Sonnenlinie C bis zu b. Eine ungefähre Bestimmung der Lage der Linien ergab bei einem Apparat, dessen Scala durch die beigefügten Fraunhofer'schen Linien charakterisirt ist:

Absorptionsstreifen	Fraunhofer's Linien.
—	C bei 50
59 { schwach (im Roth)	—
68 {	—
74	—
78	—
81	—
90 {	D bei 99
99 {	—
111	—
121	—
124	—
134	—
145 bis 146 {	E bei 159
156 bis 158 {	
167 bis 169 {	b bei 180
181 {	

Der Dampf des Tellurdichlorides nimmt beim Erhitzen im offenen Röhrchen eine immer hellere Farbe an, wird zuletzt rein gelb und zeigt dann kein Absorptionsspectrum mehr. Es rührt dies nicht von einer Wirkung der Feuchtigkeit der Luft, sondern von deren Sauerstoffgehalt her, indem das Tellurdichlorid im Sauerstoffstrom erhitzt unter deutlich sichtbarer Feuererscheinung in Tellurtetrachlorid und

<sup>1)</sup> Compt. rend. 74, 1190.

Tellurdioxyd übergeht, die sich nach längerem Erhitzen zu Telluroxychlorid umzusetzen scheinen.



Das Tellurtetrachlorid lässt sich zum Theil von dem Tellurdioxyd abdestilliren und durch nochmalige Destillation ganz rein erhalten. Das Tellurdioxyd scheidet sich zuerst fest ab und löst sich nur ganz allmählich in dem geschmolzenen Tetrachlorid auf. Bei der nachfolgenden Destillation geht erst etwas Tetrachlorid, dann über  $440^0$  eine farblose, chlorhaltige, krystallinische Masse über, die an der Luft zerfliesst und das Oxychlorid,  $\text{TeOCl}_2$ , zu sein scheint, während im Kölbchen etwas Tellurdioxyd zurückbleibt<sup>1)</sup>.

#### Tellurtetrachlorid, $\text{TeCl}_4$ .

Das Tetrachlorid bildet, wie schon angegeben, eine farblose, oder schwach gelbgefärbte krystallinische Masse, die bei  $380^0$  siedet und bei  $214^0$  schmilzt. Der Dampf desselben ist rein gelb und zeigt, wie Hr. Professor Wüllner die Freundlichkeit hatte zu constatiren, unter denselben Bedingungen, unter denen das Tellurdichlorid ein ausgezeichnetes Absorptionsspectrum giebt, keine Spur von Absorption. Diese Thatsache bestätigt in willkommener Weise das Ergebniss der Dampfdichtebestimmung; denn würde der Dampf des Tetrachlorides in Tellurdichlorid und freies Chlor zerfallen, so müssten auch die Absorptionsstreifen des Dichlorides auftreten.

In meiner ersten Mittheilung habe ich angeführt, dass das Selen-tetrachlorid nach einer Angabe von Clausnitzer nicht unzersetzt flüchtig sei, sondern schon bei  $218^0$  nur die Hälfte der ihm nach der Formel  $\text{SeCl}_4$  zukommenden Dichte zeige. Ich hatte dabei eine spätere Angabe von Evans und Ramsay<sup>2)</sup> übersehen, wonach das Selen-tetrachlorid bei  $180^0$  die richtige Dampfdichte (für  $H = 1$  gef. 110.25, ber. 110.2 pCt.) zeigt und sich erst über  $200^0$  zu dissociiren beginnt, so dass bei  $288^0$  die Temperatur der halbvollendeten Zersetzung, die Dissociationstemperatur, liegt. Das Selentetrachlorid steht also, wie zu erwarten, auch bezüglich seiner Beständigkeit in der Mitte zwischen

<sup>1)</sup> Nach Ditte (Compt. rend. 83, 56 und 223) erhält man durch Erhitzen von  $\text{TeO}_2$ ,  $2\text{HCl}$  unter Wasseraustritt ein Oxychlorid  $\text{TeOCl}_2$ , das beim Destilliren Tellurtetrachlorid und Tellurdioxyd giebt. Es sieht so aus, als ob bei längerem Erhitzen von Tellurtetrachlorid und  $\text{TeO}_2$  auf mässig hohe Temperaturen ein Oxychlorid entstehe, das bei höherer Temperatur, resp. der Destillation zum Theil zerfällt. Da mir dieser Gegenstand jedoch ferner liegt, beabsichtige ich nicht denselben zu verfolgen.

<sup>2)</sup> Chem. Soc. Journ. 45, 62.

Schwefeltetrachlorid und Tellurtetrachlorid. Während das erstere nur in niedriger Temperatur beständig ist, lässt sich das Selentetrachlorid bei nicht zu hoher Temperatur unzersetzt verdampfen und das Tellurtetrachlorid zeigt auch bei relativ hoher Temperatur noch die richtige Dampfdichte.

Die beiden im Dampfzustande beständigen Chloride des Tellurs sind ein prägnantes Beispiel für den Wechsel der Valenz eines Elementes, in Verbindung mit demselben anderen Element.

Auch bei dieser Untersuchung hatte ich mich der werthvollen Unterstützung des Hrn. Franz Schmidt zu erfreuen, dem ich dafür meinen besten Dank sage.

Aachen, im August 1887.

## 527. Georg Pulvermacher: Ueber Homo-*o*-phtalimid.

[Aus dem I. Berl. Univers.-Labor. No. DCLXXXV.]

(Eingegangen am 13. August.)

Durch die Einwirkung von Alkali und Jodmethyl auf Homophtalimid erhielt S. Gabriel<sup>1)</sup> Derivate dieses Körpers, welche an Stelle der Wasserstoffatome in der Seitenkette Methylgruppen enthielten, und zwar gelang es, nach Belieben 2 oder 3 Methylgruppen einzuführen, d. h. ein Dimethylhomophtalimid  $C_9H_5(CH_3)_2NO_2$  resp. ein Trimethylhomophtalimid  $C_9H_4(CH_3)_3NO_2$  darzustellen. Diese beiden Verbindungen lieferten durch Behandlung mit Salzsäure unter Druck das Anhydrid der  $\alpha$ -Dimethylhomophtalsäure, welches bei der Destillation mit Natronkalk Isopropylbenzol gab.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. S. Gabriel habe ich die Einwirkung von Jodäthyl und von Benzylchlorid auf das Homophtalimid untersucht und bin dabei zu folgenden Resultaten gelangt:

Diäthylhomo-*o*-phtalimid,  $C_9H_5(C_2H_5)_2NO_2$ .

Zu einer Lösung von 5.3 g Natrium (2 Mol.) in 100 ccm Aethylalkohol werden 19 g feingepulvertes Homophtalimid (1 Mol.) und 150 ccm Wasser gegeben. Beim Erwärmen tritt völlige Lösung ein; man fügt nun 40 g Jodäthyl (2 Mol.) und darauf soviel Alkohol hinzu,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX. 2363; XX, 1198.