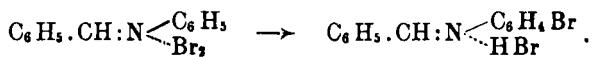


Danach dürfte die Umlagerung von Benzyliden-anilin-Dibromid zu Benzyliden-*p*-bromanilin-Hydrobromid wohl auch analog verlaufen:



### 169. A. Hantzsch: Notiz über Diazoniumperhaloide.

(Eingegangen am 22. Juli 1915.)

Nach H. F. D. Chattaway<sup>1)</sup> sollen die Diazotrihaloide,  $\text{ArN}_2\cdot\text{X}_3$ , die ich schon vor Jahren in großer Zahl dargestellt habe<sup>2)</sup>, nicht die von mir gleichzeitig begründete Diazoniumformel  $\text{Ar.N}\begin{smallmatrix}\cdots\\ \text{X}_3\\ \text{N}\end{smallmatrix}$ , sondern die Formel von Trihalogenhydrazinen,  $\text{Ar.NX.NX}_2$ , besitzen, und zwar nur deshalb, weil sie viel weniger löslich in Wasser und viel beständiger sind als die von Chattaway kürzlich (l. c.) dargestellten Ammoniumtrihaloide,  $\text{NH}_4\cdot\text{X}_3$ , und sich nicht unter denselben Bedingungen wie diese, z. B. beim Aufbewahren über Kalk in freies Halogen und Diazoniumhaloid spalten.

Diese etwas merkwürdige, schon von M. O. Förster<sup>3)</sup> angezweifelte Schlußfolgerung ist nach den folgenden einfachen Versuchen, die ich meinem Privatassistenten Dr. A. Schwiete verdanke, nicht aufrecht zu erhalten. Die von Chattaway als prinzipiell hervorgehobenen Unterschiede zwischen den beiden Gruppen dieser Trihaloide sind, wie von vornherein zu erwarten, nur graduell, und entsprechen durchaus der Verschiedenheit zwischen Ammonium- und Diazonium-Ionen. Nach meinen physikochemischen Untersuchungen über das Diazonium<sup>4)</sup> ist dieses Ion,  $\text{C}_6\text{H}_5\begin{smallmatrix}\diagup \text{N} \\ \diagdown \text{N}\end{smallmatrix}$  von allen Ammonium-Ionen, die am Stickstoff Wasserstoffatome enthalten, nicht un wesentlich verschieden, und den quaternären Ammonium-Ionen, vor allem dem Phenyltrimethylammonium,  $(\text{CH}_3)_3\begin{smallmatrix}\diagup \text{N} \\ \diagdown \text{N}\end{smallmatrix}$ . nächst verwandt. So ist auch das Diazoniumtribromid das vollkommene Analogon des Phenyltrimethylammoniumtribromids,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3\cdot\text{Br}_2$ . Dieses noch nicht beschriebene Salz wurde aus dem in Benzollösung dargestellten Additionsprodukt von Dimethylsulfat an Dimethylanilin, also aus dem Trimethylphenyl-

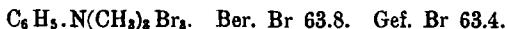
<sup>1)</sup> Soc. 107, 105 [1915].

<sup>2)</sup> B. 28, 2754 [1895].

<sup>3)</sup> Soc. 107, 260 [1915].

<sup>4)</sup> B. 29, 1067 [1896].

ammonium-Methylsulfat nach dessen Umkristallisieren aus Alkohol durch Brom-Bromkalium aus wässriger Lösung gefällt und aus Alkohol in goldgelben Schuppen erhalten. Gleich dem Diazoniumtribromid ist es in Wasser nur sehr schwer unter Abspaltung von Brom löslich, und im Exsiccator über Kalk so haltbar, daß selbst ein zwei Monate altes Präparat zufolge der Analyse nur eine sehr geringe Menge Brom verloren hatte.



Dieses quaternäre Ammoniumtribromid ist also von dem einfachen Ammoniumtribromid ebenso verschieden, wie das Diazoniumtribromid, das wegen dieser Verschiedenheit nach Chattaway Tribromphenylhydrazin sein soll. Da aber für das Trimethylphenylammonium-tribromid eine analoge Formel selbstverständlich hinwegfällt, so ist auch die Ansicht Chattaways, daß die Verbindungen  $\text{ArN}_3\text{Br}_3$  und  $\text{NH}_4\text{Br}_3$  nicht gleich konstituiert sein können, hinfällig. Sie sind gleich konstituiert, und ihre graduelle Verschiedenheit als Ammoniumtribromide wird nur durch die Verschiedenheit ihrer Kationen hervorgerufen.

### 170. Karl Lederer: Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Tellurdihalogene.

(Eingegangen am 13. Juli 1915.)

Krafft und seine Schüler waren die ersten, die aromatische Telluride darstellten. Durch Einwirkung von Tellur auf Quecksilberaryle gelang es ihnen, diese Verbindungen zu erhalten<sup>1)</sup>:



Diese Methode liefert gute Ausbeuten, wenn man von äußerst fein pulverisiertem Tellur ausgeht, aber die Darstellung der Quecksilberverbindungen ist nicht einfach. Die Methode von Pfeiffer führt nur in einzelnen Fällen zu den gewünschten Verbindungen, wie die neuesten Untersuchungen ergeben<sup>2)</sup>.

Ich habe gefunden, daß man Diphenyltellurid in ziemlich guter Ausbeute erhält, wenn man auf Phenylmagnesiumbromid Tellurdihalogene einwirken läßt. Das Phenyltellurid wurde in

<sup>1)</sup> B. 27, 1769 [1894]; 28, 1670—1675 [1895].

<sup>2)</sup> Bei der Einwirkung von Quecksilberchlorid auf o-Xylylmagnesiumbromid erhielt ich ausschließlich das o-Xylylquecksilberbromid.