

Bei Eisenformiat dürfte der Zerfall ganz nach 1 und 2 vor sich gehen, während bei Zinkformiat mit dem außerordentlich niederen Verhältnis $\text{CO}:\text{H}_2 = 0.18:1$ anzunehmen ist, daß der Wasserdampf aus dem Krystallwasser oder der zugeleiteten feuchten Kohlensäure mit dem Kohlenoxyd an dem Zinkoxydkontakt weitgehend unter Bildung von Kohlensäure und Wasserstoff reagiert.

Nickel-, Blei- und Kupferformiate hinterlassen die freien Metalle und zerfallen weitaus überwiegend nach 1 und untergeordnet nach 2. Die nach 2 und namentlich nach 3 entstehenden organischen Produkte sind hier nicht mehr aufgeführt worden, weil sie schon im vorausgehenden experimentellen Teil hinlänglich berücksichtigt wurden.

Natürlich gelten diese Angaben nur für die von uns gewählten Bedingungen der Zersetzung, nämlich im Gemenge mit Quarzsand und im feuchten Kohlensäurestrom sowie bei rascher Erhitzung.

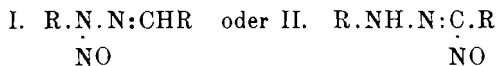
Es ist schon in dieser Arbeit gezeigt worden, daß sich der Verlauf der Zersetzung weitgehend beeinflussen läßt, und man wird erkannt haben, daß hier ein verhältnismäßig einfacher und wichtiger Gegenstand vorliegt, an dem die Abhängigkeit einer Reaktion von äußeren Bedingungen gründlich untersucht werden kann. Diese Arbeit wird demgemäß fortgesetzt werden. Auch haben wir die Reduktion der Ameisensäure noch auf anderem Wege erreicht und werden demnächst darüber berichten.

31. M. Busch und Herm. Kunder: Über Nitroso-hydrazone und deren Umlagerung.

[Aus dem Laboratorium für angew. Chemie der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 5. Januar 1916.)

Die Frage nach der Stellung der Nitrosogruppe in den Nitrosoaldehydazonen, welche entsprechend den Formeln:



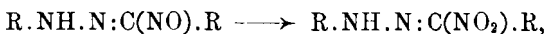
Nitrosamine oder C-Nitrosoverbindungen sein können, ist s. Zt. von Bamberger und Pemsel in mehreren Abhandlungen¹⁾ eingehend erörtert und zugunsten der zweiten Formel entschieden worden. Von den angeführten Gründen kommen als wesentlich die beiden folgenden in Betracht:

¹⁾ B. 36, 57, 347 und 359 [1903].

1. Die Nitroso-aldehydrazone werden durch Pyridin in Azo-aldoxime umgelagert:

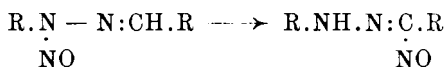


2. Unter dem Einfluß von salpetriger Säure oder Amylnitrit erfolgt Oxydation zu Nitroverbindungen:



deren Konstitution als Nitro-formaldehydrazone festgestellt erscheint.

»Da ein hartnäckiger Skeptiker trotz allem den Einwand erheben könnte, daß die nitrosierten Aldehydrazone Nitrosamine seien und bei den Übergängen in Arylazo-aldoxime und Nitro-aldehydrazone in jedem einzelnen Falle zunächst eine Umlagerung im Sinne der Formeln.



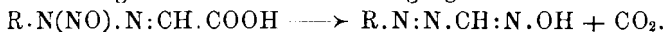
stattfindet«, so haben Bamberger und Pemsel dem Verhalten der Methyl-phenyl-hydrazone, $\text{C}_6\text{H}_5.(\text{CH}_3)\text{N.N:CH.R}$, bei denen die Bildung von Nitrosaminen naturgemäß ausgeschlossen ist, noch eine besondere Untersuchung¹⁾ gewidmet. Bei dieser fanden sie, daß die genannten Dialkyl-hydrazone tatsächlich keine Nitrosoderivate bilden, daß aber bei lang andauerndem Behandeln mit Amylnitrit eine Nitrogruppe aufgenommen wird und wahrscheinlich Nitroderivate der Form $\text{R}_2\text{N.N:C(NO}_2\text{).R}$ entstehen, jedoch ist, wie die Autoren selbst bemerken, für diese Reaktionsprodukte wegen ihres Verhaltens bei der hydrolytischen Spaltung auch die Formel $\text{R}_2\text{N.N(NO).CO.R}$ nicht ganz auszuschließen. Ein zwingender Beweis für die eine oder die andere Möglichkeit ließ sich leider nicht erbringen. Mußte schon das anomale Verhalten der Methylphenylhydrazone bei den Nitrosierungsversuchen auffallen, so wurde »hartnäckige Skepsis« gegenüber der Bambergerschen Anschauung bei dem einen von uns zunächst durch gelegentliche Beobachtungen an anderen Hydrazonen wachgerufen. Während nämlich das Phenylhydrazon der Glyoxylsäure durch salpetrige Säure ganz glatt in Phenylazo-formaloxim umgewandelt wird²⁾:

$\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH.N:CH.COOH} + \text{HNO}_2 = \text{C}_6\text{H}_5.\text{N:N.CH:N.OH} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, versagt diese Reaktion vollkommen, sobald gewisse Orthosubstituenten in die Molekel eintreten³⁾. Da man sich die Wirkung der Orthosubstitution hier wohl nicht anders als in einer Verlegung des Imidwasserstoffes denken kann, so wurde schon damals gefolgert, daß die

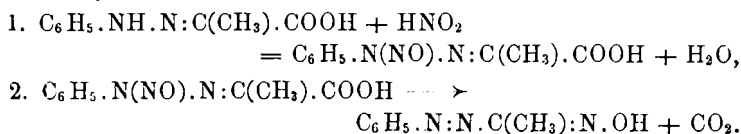
¹⁾ B. 36, 359 [1903]. ²⁾ Busch und Wolbring, J. pr. [2] 71, 366 [1905].

³⁾ Busch und Heußdörffer, J. pr. [2] 75, 121 [1907].

salpetrige Säure ihre Angriffsstelle an der Imidgruppe finden müsse, die Oximbildung also der sekundäre Vorgang sei:

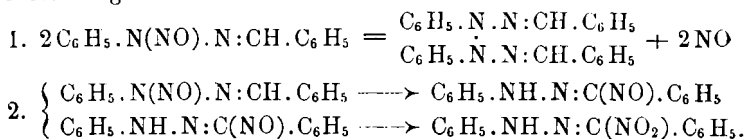


Mit dieser Auffassung steht vollkommen im Einklang, daß das Methyl-phenyl-hydrazon der Glyoxylsäure, $C_6H_5.(CH_3)N:N:CH.COOH$ wie auch deren Methylester gegen HNO_2 indifferent sind, dagegen Brenztraubensäure-phenylhydrazon wieder in normaler Weise das Phenylazo-acetaldoxim liefert¹⁾:

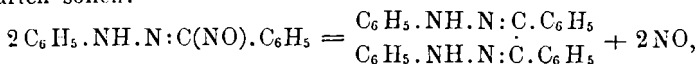


Bei der Bambergerschen Auffassung hätte man nicht im ersten, wohl aber im zweiten Falle ein Ausbleiben oder doch eine Hemmung der Reaktion erwarten sollen.

Nun haben wir uns überzeugt, daß auch beim Benzal-phenyl- und Benzal-methyl-phenylhydrazon die Verhältnisse ganz ähnlich liegen. Bringt man erstgenanntes Hydrazon in essigsaurer alkoholischer Lösung mit Nitrit zusammen, d. h. arbeitet man unter den gleichen Bedingungen wie bei den oben erwähnten Hydrazonen, so erhält man ein gelbes oder braungelbes Öl, welches sich in ätherischer Lösung sehr leicht umwandelt derart, daß einerseits das bekannte Dibenzal-diphenyl-dihydotetrazen, andererseits Phenyl-nitro-formaldehyd-phenylhydrazon entsteht. Unter Zugrundelegung der Nitrosaminformel für das ölige Reaktionsprodukt lassen sich die beiden Prozesse folgendermaßen erklären:



Die Bildung des Tetrazons deutet entschieden auf die Nitrosaminformel hin, denn läge eine C-nitrosierte Verbindung vor, so hätte man bei der Abspaltung der Nitrosogruppe eher das Osazon des Benzils erwarten sollen:



das unter den Oxydationsprodukten des Benzalphenylhydrazons allerdings schon aufgefunden wurde²⁾, sich in vorliegendem Falle aber nicht bildet.

¹⁾ Busch, Achterfeldt und Seufert, J. pr. [2] 92, 36 [1915].

²⁾ Vergl. Bamberger und Pemsel, B. 36, 351 [1903].

Überzeugender spricht für unsere Ansicht weiter die Tatsache, daß beim Ersatz des Imidwasserstoffs durch Alkyl die salpetrige Säure einen Angriffspunkt in der Molekel nicht mehr findet. Benzal-methyl-phenylhydrazon wird unter den oben angegebenen Bedingungen vollkommen unverändert zurückgewonnen, auch wenn es stundenlang der Einwirkung der salpetrigen Säure ausgesetzt ist.

Von maßgebender Bedeutung für die vorliegende Frage mußte schließlich noch das Verhalten der salpetrigen Säure gegen Keton-hydrzone sein, welche nach dieser Richtung hin bisher noch nicht studiert worden sind. Wir fanden, daß hier die Nitrosierung ebenso leicht wie glatt verläuft und die entstehenden Nitrosoderivate sich in keiner ihrer wesentlichen Eigenschaften von den Nitroso-aldehydrazonen unterscheiden, andererseits scheint uns das ganze Verhalten der neuen Verbindungen aber keinen Zweifel aufkommen zu lassen, daß wirklich Nitrosamine der Form $R.N(NO).N:CR_2$ vorliegen. Die Nitrosogruppe ist ebenso wie bei den Nitroso-aldehydrazonen und übrigens auch bei anderen Hydrazin-nitrosaminen¹⁾ recht locker gebunden; sie löst sich auch bereits ab, wenn die Nitrosoverbindungen in Lösung bei gewöhnlicher Temperatur stehen bleiben, und wechselt dann ihren Platz in der Molekel, wobei gleichzeitig Oxydation zur Nitrogruppe erfolgt.

Der Vorgang wurde zunächst beim Nitrosamin des Benzophenon-phenylhydrazons näher verfolgt. Wir erwarteten natürlich, daß die erwähnte Umlagerung und Oxydation analog wie bei den Nitroso-aldehydrazonen zu der entsprechenden Nitroazoverbindung, dem Benzolazo-nitro-diphenylmethan $C_6H_5.N:N.C(C_6H_5)_2$ führe.



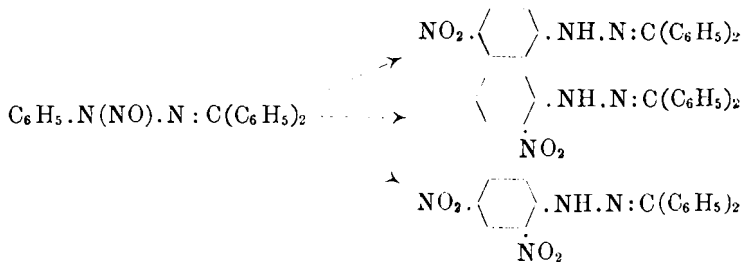
Diese Verbindung ist bereits in der Literatur beschrieben; Bamberger, Schmidt und Levinstein²⁾ glauben sie bei der Einwirkung von Benzoldiazotat auf Phenylnitromethan neben anderen Produkten erhalten und ihre Konstitution durch die weitere Synthese aus Diazoniumsalz und Diphenylnitromethan festgestellt zu haben. Tatsächlich zeigt der von uns aus dem Nitroso-benzophenon-phenylhydrazon erhaltene Nitrokörper, abgesehen von einer geringen Differenz im Schmelzpunkt, die Eigenschaften der von den genannten Autoren beschriebenen Substanz, so daß an ihrer Identität kaum zu zweifeln ist.

Unsere Untersuchung lehrte nun, daß der fraglichen Verbindung aber eine andere Konstitution zukommt. Bei der Reduktion erhielten

¹⁾ Wie z. B. auch Bamberger und Pemsel (B. 36, 367 [1903]) beim Nitrosamin des Anisoyl-methylphenylhydrazins beobachtet haben.

²⁾ B. 33, 2055 [1900].

wir eine Base, die alle Merkmale eines aromatischen Amins besitzt, die Aminogruppe mußte sich also in einem der drei Benzolkerne befinden. Da weiter bei energischer Reduktion Benzhydrylamin unter den Reduktionsprodukten gefunden wurde; so konnte die Nitrogruppe nur im Kern des Phenylhydrazins Platz gefunden haben. Die Synthese aus *p*-Nitrophenylhydrazin und Benzophenon lieferte schließlich den einwandfreien Beweis, daß in unserer Nitroverbindung das Benzophenon-*p*-nitrophenylhydrazon vorliegt. Neben diesem in gelben Nadeln anfallenden Hydrazon (A) bilden sich aus dem Nitroso-benzophenonhydrazon je nach der Natur des angewandten Lösungsmittels noch zwei weitere Produkte: rote, derbe Nadeln (B) und orangerote, kleine Prismen (C). Körper B erwies sich als das *o*-Nitrophenylhydrazon und C, da er beim Nitrieren sowohl von A wie von B entsteht, als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon des Benzophenons. Die Umwandlung unseres Nitrosamins, d. h. die Wanderung der Nitroso-Gruppe, kann sich also nach drei Richtungen hin vollziehen:



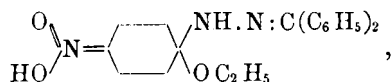
Die Prozesse kommen natürlich in der Weise zustande, daß ein Teil des Nitrosamins durch Hydrolyse seine salpetrige Säure abgibt und diese zur Oxydation bzw. zur weiteren Nitrosierung dient. Das *p*-Nitrophenylhydrazon entsteht in indifferenten Lösungsmitteln fast ausschließlich, wird aber auch sonst stets in überwiegender Menge gewonnen.

Die vorliegende Reaktion erinnert lebhaft an die Fischer-Heppische Umlagerung, und man wird den Nitroso-ketonhydrazonen bei diesem Verhalten keine andere als die Nitrosaminformel zuerkennen können.

Das *p*-Nitrophenylhydrazon des Benzophenons wird, wie bereits Hyde¹⁾ beobachtet hat, von alkoholischem Kali mit schön himbeer-roter Farbe aufgenommen, während es in wäßriger Lauge vollkommen

¹⁾ B. 32, 1814 [1899].

unlöslich ist. Die Salzbildung — denn um eine solche handelt es sich — beruht auf der Addition von Alkoholat im Sinne der Formel:



wie dies zuerst von Meisenheimer¹⁾, ferner von Busch und Kögel²⁾ bei Nitranilinen nachgewiesen worden ist. Dementsprechend erfolgt Salzbildung auch, obwohl weniger leicht, bei dem *o*-Nitro-, nicht aber bei dem *m*-Nitrophenylhydrazon, da im letzteren Falle die Bedingungen zur Einstellung der chinoiden Form fehlen.

Überblicken wir das Ergebnis unserer Untersuchung, so vermögen wir irgend einen triftigen Grund gegen die Nitrosaminformel der Nitrosohydrazone nicht zu erkennen. Daß die Umlagerung der Nitroso-aldehydazone in Bezug auf die Wanderung der Nitrosogruppe einen etwas anderen Verlauf nimmt wie bei den Nitroso-ketonhydrazonen, dürfte wohl auf die größere Beweglichkeit des am aliphatischen Kohlenstoff befindlichen Wasserstoffatoms zurückzuführen sein; irgend etwas Auffallendes scheint uns in der Wanderung der Nitrosogruppe zur Bildung der Azoaldoxime und Nitroformaldehydazone auch durchaus nicht zu liegen, die oben angeführten Erfahrungen bei den Hydrazonen der Glyoxylsäure führen vielmehr direkt zu dieser Annahme. Im übrigen besteht zwischen den Nitrosoaldehyd- und Nitrosoketonhydrazonen eine so vollkommene Analogie in ihrem ganzen Verhalten, daß sie demselben Typus von Verbindungen angehören, d. h. Nitrosamine sein müssen. Tatsächlich ist auch die Ähnlichkeit der Nitrosohydrazone mit unzweifelhaften Nitrosaminen der Hydrazinreihe unverkennbar, während wir gegenüber der Bambergerschen Ansicht eine solche mit den aliphatischen Nitrosoverbindungen, die uns durch die schönen Arbeiten von O. Piloty, J. Schmidt und ihren Schülern bekannt geworden sind, vermissen.

Experimentelles.

Nitrosamin des Benzal-phenylhydrazons, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{N} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5.$

Beim Einleiten von Salpetrigsäureanhydrid in die Eisessiglösung des Hydrazons haben Bamberger und Pemsel³⁾ eine Nitro-nitroso-
 $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{1}{\text{NH}} \cdot \text{N} \cdot \overset{4}{\text{C}}(\text{NO}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$
 verbindung erhalten, der sie die Formel erteilen. Arbeitet man jedoch in der üblichen Weise, indem man

¹⁾ A. 323, 205.

²⁾ B. 43, 1549 [1910].

³⁾ B. 36, 351 [1903].

Nitrit zur essigsauren Lösung des Hydrazons gibt, so läßt sich das Nitrosamin selbst gewinnen.

Benzalphenylhydrazon wird in etwa der zwanzigfachen Menge Eisessig unter Zusatz von etwas Alkohol gelöst und unter Kühlung mit Eiswasser Nitritlösung im Überschuß eingetropft; etwa ausgeschiedenes Hydrazon geht beim Schütteln bald wieder in Lösung. Aus der gelben Flüssigkeit wird durch Wasser das Nitrosamin als gelbes bis braungelbes, dickflüssiges Öl gefällt; es gibt die Liebermannsche Reaktion und löst sich in konzentrierter Schwefelsäure schön blau. Wie schon Bamberger und Pemsel l. c. beobachtet haben, ist letztere Reaktion charakteristisch für viele Nitrosohydrazone. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig wird, auch wenn man sehr vorsichtig und bei niedriger Temperatur arbeitet, das Hydrazon zurückgebildet; von einer Kohlenstoff-Nitrosoverbindung hätte man eher das entsprechende Hydrazidin als Reduktionsprodukt erwarten sollen.

Bleibt die ätherische Lösung des Nitrosamins einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so erfüllt sie sich mit den feinen, gelben Nadelchen des Dibenzal-diphenyl-dihydrotetrazons vom Schmp. 189°; überläßt man das Filtrat weiter ein bis zwei Tage sich selbst, so färbt es sich mehr und mehr dunkelrot und liefert beim Verdunsten des Äthers das Phenyl-nitro-formaldehyd-phenylhydrazon¹⁾, $C_6H_5.NH.N:C(NO_2).C_6H_5$, in den schönen, roten Kristallen vom Schmp. 101–102°.

Unter der Einwirkung von Äthylat lagert sich das Nitrosamin in Benzolazo-formaldoxim um.

Das ölige Produkt zeigt hier also das von Bamberger und Pemsel an ihren Nitrosohydrazonen beobachtete Verhalten. Eine Ähnlichkeit mit aliphatischen Kohlenstoff-Nitrosoverbindungen, die im flüssigen Zustand alle grün bis blau sind und stechend riechen, ist nicht zu erkennen.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzal-methyl-phenylhydrazon.

2 g Hydrazon (aus Benzaldehyd und *as*-Methyl-phenyl-hydrazin) wurden in etwa 100 ccm Alkohol-Eisessig (zu gleichen Teilen) gelöst und unter Kühlung mit Leitungswasser Nitritlösung in reichlichem Überschuß hinzugegeben. Die sich ausscheidenden, gelblichen Nadelchen erwiesen sich als unverändertes Hydrazon. Das Filtrat blieb, nachdem noch etwas festes Nitrit hinzugefügt war, mehrere Stunden bei

¹⁾ Bamberger und Grob, B. 34, 2020 [1901].

Zimmertemperatur stehen, aber auch jetzt war der in der Lösung verbliebene Anteil des Hydrazons noch nicht angegriffen worden.

Nitrosamin des Benzal-*p*-bromphenylhydrazons.

Das Hydrazon wurde in der etwa 10-fachen Menge eines Gemisches aus gleichen Teilen Alkohol und Eisessig fein suspendiert und bei 10–15° die Hälfte seines Gewichts an Natriumnitrit in konzentrierter wäßriger Lösung eingetropft; dabei geht das Hydrazon bald in Lösung. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich das Nitrosamin in feinen, gelben Nadelchen ab, die sich sehr leicht in Äther, Benzol und Aceton, weniger leicht in Alkohol lösen. Die Substanz schmilzt bei 68–69° wie alle Nitrosohydrazone unter Aufschäumen, nach der Zersetzung bleibt ein braunrotes Öl zurück; sie gibt die Liebermannsche Reaktion und löst sich in konzentrierter Schwefelsäure grün.

0.1247 g Sbst.: 15.3 ccm N (23°, 738 mm).

$C_{13}H_{10}ON_3Br$. Ber. N 13.81. Gef. N 13.74.

Die Lösung des Nitrosohydrazons in Benzol färbt sich bei längerem Stehen rot und liefert einen Körper in prächtig roten Nadeln, in dem das Nitrohydrazon, $BrC_6H_4.NH.N:C(NO_2).C_6H_5$, vorliegen dürfte.

Aus der ätherischen Lösung des Nitrosamins kommen nach einiger Zeit auf Zusatz von Petroläther glänzende, gelbe Kryställchen zur Abscheidung, die gegen 85° sich vorübergehend verflüssigen, das Öl erstarrt jedoch sofort wieder zu einer blutroten Masse, die nun gegen 120° unter Aufschäumen schmilzt. Aus Mangel an Material wurde die weitere Untersuchung einstweilen aufgeschoben. Vielleicht handelt es sich hier um ein Isomeres des Nitrosamins.

Nitroso-ketonhydrazone.

Nitrosamin des Benzophenon-phenylhydrazons,

$C_6H_5.N(NO).N:C(C_6H_5)_2$.

20 g Benzophenon-phenylhydrazon werden in 250 ccm Eisessig gelöst und bei einer Temperatur von 15–20° die konzentrierte wäßrige Lösung von 10 g Natriumnitrit in kleinen Portionen eingegossen. Etwa ausgeschiedenes Hydrazon geht dabei wieder in Lösung und nach kurzer Zeit beginnt das Nitrosamin als hell citronengelbe Krystallmasse auszufallen; der Rest wird durch Zusatz von Wasser zur Abscheidung gebracht. Die Ausbeute ist eine nahezu quantitative. Das Produkt erwies sich als ganz rein, es ist ziemlich beständiger Natur und hält sich an der Luft tagelang unverändert; in geschlossenem Gefäße zersetzt es sich ziemlich bald unter Ausstoßen von nitrosen Gasen. Leicht löslich in Benzol und Aceton, weniger leicht in Alkohol

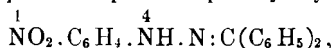
und Äther. Aus Äther-Petroläther krystallisiert die Substanz in glänzenden, citronengelben Nadeln, aus Aceton auf vorsichtigen Zusatz von Wasser in schönen, citronengelben Säulen, die gegen 100° sich zu bräunen beginnen und bei 105° unter Aufschäumen schmelzen; diesen Zerfall beim Schmelzen zeigen ebenso die Nitrosoaldehydazone wie auch manch andere Nitrosoderivate der Hydrazinreihe, über deren Nitrosaminnatur kein Zweifel obwaltet. Die Substanz zeigt typisch die Liebermannsche Reaktion; in konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich schön blau bis grünlich blau.

0.1146 g Sbst.: 14.2 ccm N (21°, 736 mm).

$C_{19}H_{15}ON_3$. Ber. N 13.95. Gef. N 13.93.

Wird das Nitrosamin mit alkoholischem Kali behandelt, so bildet sich das Hydrazone zurück, ebenso bei der unter guter Kühlung eingeleiteten Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig. Auch in siedendem Benzol wird die Nitrosogruppe abgespalten, wie an der Entwicklung nitroser Gase erkenntlich ist. Läßt man dagegen eine konzentrierte Benzollösung längere Zeit, zwei bis drei Tage, bei Zimmertemperatur stehen, so geht die eingangs erwähnte Umlagerung und Oxydation zum

Benzophenon-*p*-nitrophenylhydrazon,



vor sich. Die Nitroverbindung wird durch Petroläther zur Abscheidung gebracht und zwar in Büscheln von glänzenden, intensiv hellgelben, flachen Nadeln oder Blättchen. Die Ausbeute beträgt ca. 70% vom Ausgangsmaterial; als Nebenprodukt bleibt ein dickflüssiges, rotbraunes Öl in den letzten Mutterlaugen zurück.

Die Umwandlung in das Nitrohydrazone vollzieht sich auch ganz glatt in Äther. Man suspendiert das gepulverte Nitrosamin in der 8–10-fachen Menge Äther, dem man zweckmäßig einige Tropfen Eisessig hinzufügt; das Nitrosamin geht dann langsam in Lösung, während die Nitroverbindung gleichzeitig in zu Büscheln vereinigten, derben Nadeln auskrystallisiert. Der Prozeß ist je nach der Temperatur in zwei bis drei Tagen beendet. Für die Gewinnung des Nitrohydrazons ist diese Methode vorzuziehen.

Das Benzophenon-*p*-nitrophenylhydrazon ist leicht löslich in Benzol, Aceton und Chloroform, erheblich schwerer in Äther und siedendem Alkohol, sehr schwer in Petroläther. Zum Reinigen eignet sich Aceton. Das umkrystallisierte Produkt zeigt wie eine nach Hyde¹⁾ aus Benzophenon und *p*-Nitrophenylhydrazin synthetisierte Probe den Schmp. 154.5°.

¹⁾ B. 32, 1814 [1899].

Bamberger, Schmidt und Levinstein¹⁾ beschreiben ihr Phenylazo-diphenyl-nitro-methan als bronzeglänzende, goldgelbe Nadeln vom Schmp. 151—151.5°. Da sie ihr Reaktionsprodukt durch mehrfache Krystallisation aus siedendem Alkohol gereinigt haben, ist uns dieser Befund erklärlich. Die Nitroverbindung färbt sich nämlich beim Sieden in Alkohol dunkler, goldgelb bis bräunlich-gelb, gleichzeitig wird der Schmelzpunkt etwas herabgedrückt. Wir vermuten, daß bei der von den genannten Forschern bewerkstelligten Synthese aus Benzoldiazoniumsalz und Diphenylnitromethan aus dem zunächst erhaltenen, öligen Reaktionsprodukt bei der Reinigung mittels siedenden Alkohols sich durch Umlagerung das *p*-Nitrophenylhydrazon erst gebildet hat, wollen aber diese Frage noch durch den Versuch definitiv entscheiden.

Bamberger, Schmidt und Levinstein geben weiter an, daß ihr Nitrokörper als »echter Nitroazokörper« in Ätzlauge unlöslich sei; das trifft auch für das *p*-Nitrophenylhydrazon zu, bei Gegenwart von Alkohol löst es sich jedoch, wie eingangs bemerkt, mit schön himbeerroter Farbe unter Salzbildung.

Leitet man über die ätherische Lösung des Nitrosamins vom Benzophenon-phenylhydrazon kurze Zeit Salzsäuregas, bis die Flüssigkeit eben einen rötlichen Ton anzunehmen beginnt, oder fügt man etwas alkoholische Salzsäure hinzu und läßt 15—20 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, so bildet sich neben dem *para*- auch das

ortho-Nitrophenylhydrazon des Benzophenons.

Beim Verdunsten der ätherischen Lösung, die man zweckmäßig durch Behandeln mit Ammoniumcarbonat-Lösung zunächst von der Salzsäure befreit, krystallisieren beide Isomere neben einander aus, zunächst vorwiegend die gelbe *para*-, dann die rote *ortho*-Verbindung; jedoch lassen sich beide kaum durch fraktionierte Krystallisation trennen. Die Scheidung gelingt aber mittels alkoholischen Kalis, worin die *ortho*-Verbindung in der Kälte fast unlöslich ist. Man übergießt das Rohprodukt mit Alkohol, gibt reichlich das Doppelte der äquimolekularen Menge Ätzkali in alkoholischer Lösung hinzu und bewegt die Flüssigkeit einige Zeit, bis die gelben Nadeln gelöst sind. Beim Absaugen bleibt die *ortho*-Verbindung in derben, roten Krystallen zurück, das Isomere wird aus dem Filtrat durch Ansäuern mit Essigsäure wieder in den bekannten gelben Blättchen gefällt. Das Gemenge besteht zu etwa ein Drittel aus dem *ortho*-Derivat.

¹⁾ B. 33, 2055 [1900].

Das *o*-Nitrophenylhydrazon krystallisiert aus Aceton in schön roten, glasglänzenden, derben Nadeln oder Prismen, die bei 165° schmelzen und ähnliche Löslichkeit wie das Isomere aufweisen. In alkoholischem Kali löst es sich nur wenig und zwar mit bräunlich-roter Farbe. Die Mischprobe mit einem nach A. van Ekenstein und J. J. Blanksma¹⁾ aus *o*-Nitrophenylhydrazin und Benzophenon hergestellten Präparat ließ an der Identität beider Produkte keinen Zweifel. Die Substanz schmilzt übrigens in reinem Zustand etwas höher, als die genannten Autoren angeben, nämlich bei 165°.

Um sein Verhalten gegen alkoholisches Kali zu prüfen, haben wir uns auch eine Probe des *m*-Nitrophenylhydrazons aus Benzophenon und *m*-Nitrophenylhydrazin bereitet, das auf diesem Wege ebenfalls schon von A. van Ekenstein und J. J. Blanksma²⁾ gewonnen worden ist. Es ist leicht löslich in Aceton und siedendem Benzol, auch ziemlich leicht in Äther, schwerer in Alkohol. Aus Aceton erhält man glänzende, braungelbe Nadeln, die den angegebenen Schmp. 138.5° aufweisen. Von alkoholischem Kali wird dieses Nitrohydrazon nicht verändert, auch beim Erwärmen löst es sich ohne Farbenveränderung, d. h. gelb; eine Addition von Alkoholat ist eben bei einer *meta*-Nitroverbindung wegen der Bindungsverhältnisse im Benzolkern nicht denkbar.

Behandelt man Benzophenon-phenylhydrazon nach Ciusa und Pestalozza³⁾ in Äther mit Stickstofftetroxyd, so entstehen ebenfalls die beiden Nitro-phenylhydrazone neben einander. Die Reaktionsflüssigkeit — auf 20 g Hydrazon wurden 350 ccm absoluter Äther und 3 ccm Untersalpetersäure verwandt — schüttelten wir, nachdem sie 24 Stunden gestanden, zur Entfernung der überschüssigen Nitrose mit wäßriger Ammoniumcarbonatlösung, trockneten sie mit Pottasche und destillierten den Äther zu etwa zwei Dritteln ab. Aus dem Rückstand, der mit gleichem Volumen Ligroin versetzt war, krystallisierte zunächst die gelbe *para*-Verbindung, während aus der Mutterlauge nach dem Abdestillieren des Äthers das Gemenge der Isomeren zur Abscheidung kam, das in der angegebenen Weise mittels alkoholischen Kalis (100 ccm Alkohol + 20 ccm 20-prozentiges alkoholisches Kali) getrennt wurde. Ausbeute: 10 g *para*-, 3.5 g *ortho*-Verbindung. Aus dem Rest des Ausgangsmaterials ist auch hier wieder ein dickflüssiges, rotbraunes Öl entstanden, das sich in den letzten Mutterlauen findet. — Bei dem vorstehenden Verfahren müssen Äther wie Stickstofftetroxyd hinreichend trocken sein, sonst scheiden sich aus der Reaktionsflüssigkeit

¹⁾ C. 1905, I, 1278.

²⁾ C. 1905, I, 1277.

³⁾ C. 1908, II, 945.

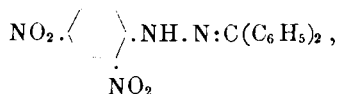
alsbald größere Mengen grauer Krystallnadeln ab, die sich durch ihre Explosivität und Kupplungsvermögen mit β -Naphthol als Benzoldiazoniumnitrat erwiesen; das Salz verdankt seine Entstehung natürlich einer partiellen Hydrolyse des Hydrazons.

In Alkohol vollzieht sich die Umlagerung des Nitrosamins vom Benzophenon-phenylhydrazon derart, daß neben *o*- und *p*-Nitrophenylhydrazon außer viel öligem Produkt sich ein hochschmelzender, orangeroter Körper bildet, der sich durch seine Schwerlöslichkeit in Aceton abtrennen läßt. Da die gleiche Verbindung auch entsteht, wenn man bei der Behandlung des Benzophenon-phenylhydrazons mit Untersalpetersäure den Äther abdestillierte, ohne vorher die überschüssige Nitrose zu entfernen, oder wenn man die Umlagerung des Nitrosamins in Benzol bei Gegenwart von Amylnitrit sich vollziehen läßt, so lag die Vermutung nahe, daß es sich um ein höheres Nitrierungsprodukt handelt. Die Stickstoffbestimmung lieferte Zahlen, die auf ein Dinitro-phenylhydrazon des Benzophenons hindeuten.

0.1311 g Sbst.: 18 ccm N (14°, 718 mm).

$C_{19}H_{14}O_4N_4$. Ber. N 15.47. Gef. N 15.43.

Die Konstitution ließ sich in überzeugender Weise dadurch feststellen, daß der Körper sowohl aus dem *ortho*-, wie aus dem *para*-Nitroderivat des Hydrazons entsteht, wenn man deren Acetonlösung mit einigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure bei Zimmertemperatur 10–15 Minuten stehen läßt. Die Dinitroverbindung, nunmehr als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon:



charakterisiert, krystallisiert dann in lebhaft glänzenden, durchsichtigen, orangeroten, kleinen Prismen vom Schmp. 231° aus. Das Produkt wird in Benzol und Chloroform bei Siedetemperatur ziemlich reichlich aufgenommen, es ist ziemlich schwer löslich in Aceton, sehr schwer in Alkohol und Ligroin. Purgotti¹⁾ hat dies Hydrazon bereits direkt aus 2,4-Dinitro-phenylhydrazin und Benzophenon dargestellt und beschreibt es als orangegelbe Nadelchen vom Schmp. 229°.

Benzophenon-*p*-Amino-phenylhydrazon,



Das Studium dieser Base führte in erster Linie zur Aufklärung der Natur der aus dem Nitrosamin des Benzophenon-*p*-phenylhydra-

¹⁾ B. 27 R., 588 [1894].

zon sich bildenden gelben Nitroverbindung, aus welcher sie sich bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig ziemlich glatt gewinnen läßt.

5 g Benzophenon-*p*-nitrophenylhydrazon werden in etwa 75 ccm Eisessig suspendiert und Zinkstaub in kleinen Portionen eingetragen, wobei man durch Kühlen mit Leitungswasser dafür sorgt, daß die Temperatur 20° nicht wesentlich übersteigt. Die anfangs hellgelbe Flüssigkeit wird vorübergehend dunkelbraun und nimmt schließlich, wenn die Reaktion beendet ist, eine hellgrüngelbliche Farbe an. Die mit Wasser verdünnte Lösung wird nun vom Zinkstaub befreit und durch Übersättigen mit verdünntem Ammoniak die Base zur Abscheidung gebracht. Den Niederschlag krystallisiert man zweckmäßig aus Benzol-Petroläther um, wobei die Aminoverbindung in schwach gelblichen Blättern vom Schmp. 166—167° anfällt. Leicht löslich in Benzol, erheblich schwerer in Äther, Alkohol und Ligroin.

0.1159 g Sbst.: 0.3376 g CO₂, 0.065 g H₂O. — 0.1347 g Sbst.: 17.9 ccm N (21°, 721.5 mm).

C₁₉H₁₇N₃. Ber. C 79.44, H 5.92, N 14.63.

Gef. » 79.44, » 6.27, » 14.66.

Das Chlorhydrat des Amino-phenylhydrazons, C₁₉H₁₇N₃, HCl, schießt in grauen, glänzenden Blättchen an, wenn die alkoholische Lösung der Base mit alkoholischer Salzsäure und Äther versetzt wird; es wird von Alkohol leicht aufgenommen, sehr schwer von kaltem Wasser; beim Erwärmen in Wasser wird es zerlegt. Schmp. 215—216°.

0.2027 g Sbst.: 0.0917 g AgCl.

C₁₉H₁₈N₃Cl. Ber. Cl 10.97. Gef. Cl 11.19.

Aus der konzentrierten alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes wird durch alkoholische Platinchloridlösung und entsprechenden Zusatz von Äther und Petroläther das Patinsalz, (C₁₉H₁₈N₃)₂PtCl₆, in hell ledergelben Nadeln zur Abscheidung gebracht.

0.1187 g Sbst.: 0.0230 g Pt.

C₃₈H₃₆N₆PtCl₆. Ber. Pt 19.84. Gef. Pt 19.38.

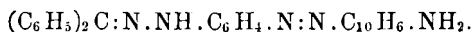
Die Acetylverbindung, CH₃.CO.NH.C₆H₄.NH.N:C(C₆H₅)₂, durch kurzes Aufkochen der Base mit Essigsäureanhydrid gewonnen, krystallisiert aus Benzol-Petroläther in schwach bräunlichen, zu Drusen vereinigten Nadelchen, die bei 204° schmelzen. In Alkohol und Benzol in der Wärme leicht löslich.

0.1315 g Sbst.: 14.4 ccm N (11°, 731 mm).

C₂₁H₁₉ON₃. Ber. N 12.78. Gef. N 12.66.

Beim Diazotieren in salzsaurer Lösung erhält man eine grünlich-gelbe Lösung, die nach einiger Zeit, namentlich beim Erwärmen, unter Stickstoffentwicklung dunkelbraune, amorphe Produkte ab-

scheidet. Beim Kuppeln mit α -Naphthylamin entsteht der entsprechende Aminoazofarbstoff:

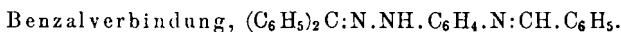


Derselbe löst sich schwer in siedendem Alkohol mit gelbroter Farbe, die beim Ansäuern mit Salzsäure in ein schönes Grünlichblau umschlägt; aus der alkoholischen Lösung setzt er sich in schwarzbraunen Drusen mit grünlichem Reflex ab; beim Verreiben erhält man ein dunkel rotbraunes Pulver. Ziemlich leicht löslich in Benzol und Chloroform. Schmp. 203° . Konzentrierte Schwefelsäure nimmt den Farbstoff mit violettblauer Farbe auf, die beim Verdünnen mit Wasser in carminrot übergeht.

0.1340 g Sbst.: 18.4 ccm N (14° , 730 mm).

$\text{C}_{29}\text{H}_{23}\text{N}_5$. Ber. N 15.87. Gef. N 15.69.

Mit Benzaldehyd vereinigt sich das Amino-phenylhydrazon unter Selbsterwärmung zur

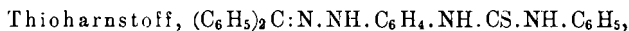


Das Kondensationsprodukt krystallisiert aus siedendem Alkohol in glänzenden, spießigen Nadeln vom Schmp. 138 — 139° . Leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform, schwerer in siedendem Alkohol. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erfolgt hydrolytische Spaltung unter Abgabe von Benzaldehyd.

0.1183 g Sbst.: 12 ccm N (20° , 729 mm).

$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}_3$. Ber. N 11.20. Gef. N 11.33.

Auch Phenylsenföl wird von der Aminbase in siedendem Alkohol leicht aufgenommen. Der hierbei entstehende

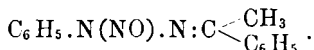


schießt aus der Reaktionsflüssigkeit in weißen, glänzenden Blättchen an, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol, in dem sie ziemlich schwer löslich sind, bei 180.5° schmelzen.

0.1213 g Sbst.: 14.6 ccm N (16° , 718 mm).

$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{S}$. Ber. N 13.27. Gef. N 13.43.

Nitrosamin des Acetophenon-phenylhydrazons,



Die Nitrosierung des Acetophenon-phenylhydrazons erfolgte in Alkohol-Eisessig (etwa zehnfache Gewichtsmenge der aus gleichen Teilen bestehenden Mischung) mit überschüssigem Nitrit unter Eiskühlung. Das Nitrosamin krystallisiert auf vorsichtigen Zusatz von Wasser in hellgelben Nadeln aus; es ist leicht löslich in Benzol, Äther und Aceton und läßt sich aus Aceton, Wasser oder Benzol-

Petroläther umkrystallisieren, wodurch gelbliche Nadeln gewonnen werden, die unscharf bei 82° unter Zersetzung schmelzen. Das Nitrosamin ist ziemlich unbeständiger Natur; aus seinen Lösungen entweichen bereits bei gelindem Erwärmen nitrose Gase; an der Luft färbt es sich bald gelbgrün bis grün, in Ammoniak-Atmosphäre stellt sich jedoch die ursprüngliche Farbe wieder ein. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit rein blauer Farbe, die sofort in violett-blau umschlägt; die Liebermannsche Reaktion liefert ein schönes Blau.

0.1311 g Sbst.: 20.8 ccm N (23° , 735 mm).

$C_{14}H_{13}ON_3$. Ber. N 17.57. Gef. N 17.69.

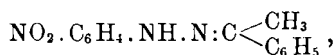
Unter der Einwirkung von Natriumäthylat wird die Nitrosogruppe abgespalten und das Hydrazon zurückgebildet; den gleichen Effekt erreicht man bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig, auch unter Innehaltung niedriger Temperatur. Überläßt man das Nitrosamin in Benzollösung sich selbst, so scheiden sich nach einiger Zeit beim langsamen Verdunsten des Solvens neben einer dunklen, dickflüssigen Masse braune Krystalle an der Gefäßwandung ab. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther wurde dieses Umwandlungsprodukt in braun- bis orangegelben Nadeln vom Schmp. $182-183^{\circ}$ gewonnen.

0.1324 g Sbst.: 19.7 ccm N (24° , 725 mm).

$C_{14}H_{13}O_2N_3$. Ber. N 16.47. Gef. N 16.32.

Der Analyse zufolge liegt also eine Mononitroverbindung vor, und zwar ist diese zweifellos identisch mit dem

p-Nitro-phenylhydrazon des Acetophenons,



welches Hyde¹⁾ bereits vor längerer Zeit durch Kondensation von *p*-Nitro-phenylhydrazin mit Acetophenon gewonnen hat. Das Nitrosamin des Acetophenon-hydrazons unterliegt in Lösung also dem gleichen Umwandlungsprozeß wie jenes des Benzophenon-phenylhydrazons.

Schließlich haben wir noch einige substituierte Arylhydrazone von Ketonen auf ihr Verhalten gegen salpetrige Säure geprüft, um festzustellen, ob *ortho*-Substitution einen Einfluß auf den Eintritt der Nitrosogruppe ausübt. Die Nitrosierung erscheint zuweilen erschwert, wurde aber in keinem Falle verhindert.

¹⁾ B. 32, 1814 [1899].

Acetophenon-pseudocumylhydrazon,
 $C_9H_{11}.NH.N:C(CH_3).C_6H_5.$

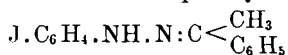
Das Hydrazon wird durch kurzes Erwärmen äquimolekularer Mengen Pseudocumylhydrazin und Acetophenon in Alkohol gewonnen. Einmal aus Alkohol umkrystallisiert, erscheint es in derben Nadeln vom Schmp. 140—141°.

0.1650 g Subst.: 17.0 ccm N (24°, 725 mm).

$C_{17}H_{20}N_2$. Ber. N 11.67. Gef. N 11.30.

Nitrosierung: Das Hydrazon wurde in soviel Eisessig-Alkohol (zu gleichen Teilen) gelöst, daß beim Abkühlen auf 15° keine Ausscheidung erfolgte, und Nitritlösung in reichlichem Überschuß eingetropft. Das nunmehr durch vorsichtigen Zusatz von Wasser in verfilzten Nadelchen ausfallende Reaktionsprodukt erwies sich durch sein Verhalten als das Nitrosamin des Hydrazons. Es gibt die Liebermannsche Reaktion und ist im übrigen sehr unbeständiger Natur. Mit einiger Vorsicht läßt es sich aus Benzol-Petroläther umkrystallisieren und wird dabei in gelblichen, seidenglänzenden, verfilzten Nadelchen gewonnen, die sich bereits bei 50° zu bräunen beginnen und unscharf gegen 70° unter Zersetzung schmelzen. Die abfiltrierte Substanz zerfällt aber so schnell — wobei schließlich ein dunkelbraunes, öliges Produkt zurückbleibt —, daß wir von einer Analyse Abstand nehmen mußten.

Acetophenon-*o*-Jod-phenylhydrazon,



aus Acetophenon und *o*-Jod-phenylhydrazin. Das bei der Darstellung des Hydrazins¹⁾ anfallende Chlorhydrat wurde direkt zur Kondensation mit dem Keton verwandt, indem den verdünnt alkoholischen Lösungen der Komponenten die entsprechende Menge Natriumacetat hinzugefügt und nun kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Das Hydrazon fällt aus der Reaktionsflüssigkeit auf Zusatz von Wasser leicht ölig an. Es krystallisiert aus Alkohol-Äther in glasglänzenden, derben Prismen vom Schmp. 87°. Leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform, auch ziemlich leicht in siedendem Alkohol und Eisessig.

0.2060 g Subst.: 15.6 ccm N (21°, 736 mm).

$C_{14}H_{13}N_2J$. Ber. N 8.36. Gef. N 8.51.

Die Nitrosierung in Alkohol bei Gegenwart von Eisessig oder verdünnter Schwefelsäure führte zu unerquicklichen Produkten.

¹⁾ Busch und Heußdörffer, J. pr. [2] 75, 139 [1907].

Arbeitet man jedoch in Eisessig mit einem Überschuß an Nitrit, so läßt sich das Nitrosamin gleich rein in gelben Nadelchen erhalten, doch hat man durch Anwendung von reichlich Lösungsmittel Sorge zu tragen, daß die Abscheidung des Reaktionsproduktes erst nach einiger Zeit erfolgt, da sonst noch unverändertes Hydrazon mit ausfällt. Die gleiche Maßnahme ist auch bei den unten beschriebenen, *ortho*-substituierten Arylhydrazonen zu treffen, wenn die Nitrosierung eine erschöpfende sein soll, ein Zeichen, daß durch die Gegenwart des *ortho*-Substituenten die Reaktion doch erschwert wird.

Das Nitrosamin des Acetophenon-*o*-jodphenylhydrazons zeigt typisch die Liebermannsche Reaktion; beim Erhitzen färbt es sich gegen 72° braun und schmilzt bei 75° unter Zersetzung. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Aceton. Bei der Reduktion mit Eisessig und Zinkstaub wird das Hydrazon vom Schmp. 87° zurückgewonnen.

Benzophenon-*o*-anisylhydrazon,
 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{N}:\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{OCH}_3,$

aus Benzophenon und Anisylhydrazin durch zweistündiges Kochen in Alkohol bei Gegenwart von etwas Essigsäure. Derbe Prismen (aus Alkohol) vom Schmp. 101°; ziemlich leicht löslich in Benzol, Aceton, auch in siedendem Alkohol.

0.1459 g Subst.: 12.5 ccm N (22°, 723 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{ON}_2$. Ber. N 9.27. Gef. N 9.43.

Bei der Nitrosierung machte sich die hemmende Wirkung der orthoständigen Methoxylgruppe in der oben angedeuteten Weise wieder deutlich bemerkbar. Das Nitrosamin wurde durch Wasser als lebhaft gelbes, flockiges, sich bald harzig zusammenballendes Produkt gefällt, ließ sich auch wegen seiner Zersetzlichkeit durch Umkrystallisieren schwer reinigen; es gab deutlich die Liebermannsche Reaktion.

Benzophenon-*vic.-m*-xylylhydrazon,
 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{N}:\text{NH}.\left\langle \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{ } \quad \text{ } \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \right\rangle,$

aus Benzophenon und *vic.-m*-Xylylhydrazin durch zweistündiges Kochen in Alkohol. Leicht löslich in Äther und siedendem Alkohol, schwer löslich in Benzol. Aus Alkohol schießt es in ganz schwach gelblichen, seidenglänzenden, flachen Nadeln an, die bei 111–112° schmelzen

0.1628 g Subst.: 14.3 ccm N (23°, 722 mm).

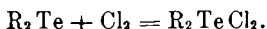
$C_{21}H_{20}N_2$. Ber. N 9.33. Gef. N 9.62.

Das Nitrosamin wird aus der Reaktionsflüssigkeit (Eisessig) durch Wasser als bräunlich-gelbe, harzige Masse gefällt, deren ätherische Lösung beim Verdunsten ein dickflüssiges Öl hinterließ; dasselbe gab die Liebermannsche Reaktion und löste sich in konzentrierter Schwefelsäure vorübergehend schön grünblau, die Lösung wird aber nach wenigen Augenblicken mißfarbig dunkel.

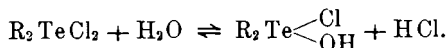
32. Karl Lederer: Zur Kenntnis *ortho*-substituierter Xylyl-tellurverbindungen.

(Eingegangen am 31. Dezember 1915.)

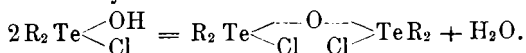
Die aromatischen Telluride vereinigen sich leicht mit Chlor, Brom und Jod:



Die Chloride und Bromide lösen sich in Wasser mit saurer Reaktion und gehen in die basischen Salze über, welche von Wasser nicht weiter hydrolysiert werden und aus genügend säurehaltigen Lösungen wieder in Form der Dihalogenverbindungen krystallisieren. Es besteht demnach ein Gleichgewichtszustand zwischen dem neutralen und basischen Salz:



Die basischen Salze verlieren beim Erhitzen Wasser und gehen in die basischen Anhydride über:



Diese Beobachtung habe ich bei den Phenyl- und *p*-Tolylverbindungen gemacht, während die *o*-Tolylverbindungen nur in Form der Anhydride existieren¹⁾. Ich habe meine Untersuchungen fortgesetzt und zwei weitere *ortho*-substituierte Telluride und zwar das Di-*p*-xylyl- und Di-*m*-xylyl-4-tellurid dargestellt. Diese beiden Verbindungen wurden durch Einwirkung von Tellurdibromid auf die entsprechenden Grignard-Lösungen erhalten, eine Methode, nach der ich bereits eine Anzahl Telluride dargestellt habe. Die beiden Telluride vereinigen sich leicht mit Chlor, Brom und Jod zu gut krystallisierenden Salzen; die beiden Chloride lösen sich in Wasser mit

¹⁾ A. 391, 326—347 [1912].