

hält. Durch diese Tatsache ergibt sich, daß die früher gefundenen Analysenwerte für das Silbersalz weit besser auf die Formel des Thioglucose-silbers stimmen, als es zunächst den Anschein hatte. Beim Erwärmen auf 60° im Vakuum ändert sich die Farbe des Silbersalzes während mehrerer Stunden kaum, und die Verbindung verträgt diese Temperatur ohne jede Zersetzung, während sie sich bei 80° rasch schwärzt. Die so gereinigte und getrocknete Substanz wurde analysiert.

0.2548 g Subst.: 0.1867 g BaSO₄, 0.1171 g AgCl.

C₆H₁₁O₅SAg. Ber. S 10.58, Ag 35.59.

Gef. » 10.07, » 34.59.

Also auch dieses Präparat ist noch nicht ganz rein, wie auch ein minimaler Stickstoffgehalt anzeigte.

Angesichts der kolloidalen Natur der Verbindung ist es aber nicht verwunderlich, daß sie hartnäckig kleine Mengen von Verunreinigungen unter Adsorption mitreißt. Aus den letzt angeführten Analysendaten, den Eigenschaften und der Ausbeute bei der direkten Darstellung geht jedoch zur Genüge hervor, daß das Silbersalz der bisher noch unbekanntes Thioglucose, C₆H₁₁O₅.SH, vorliegt.

188. L. Tschugaeff und W. Ohlopin: Beiträge zur Kenntnis des Reduktionsvermögens der schwefligen Säure.

I. Einwirkung von Natriumhydrosulfit auf Tellur und Selen.

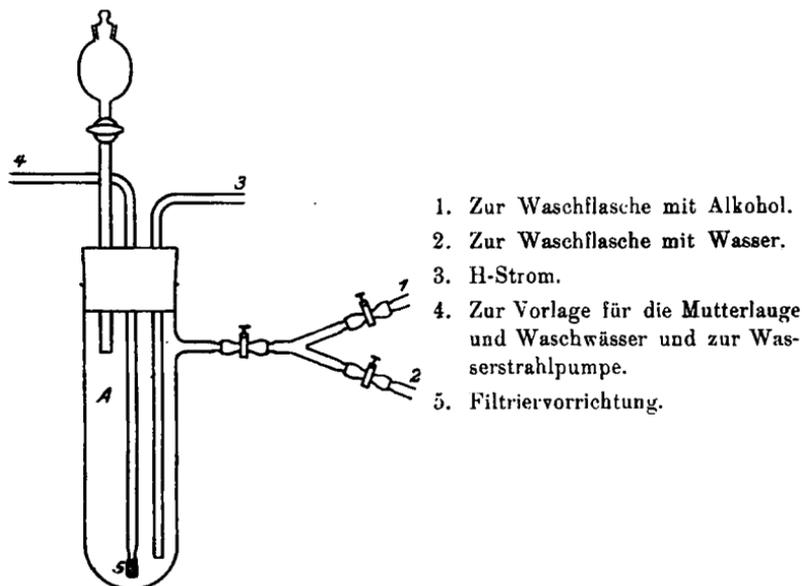
(Eingegangen am 25. März 1914.)

Bekanntlich liegt in wasserlöslichen Salzen der hydroschwefligen Säure (meistens kam das käufliche Natriumhydrosulfit zur Verwendung) ein sehr starkes Reduktionsmittel vor, welchem die Fähigkeit zukommt, viele Metalle und einige Metalloide aus ihren Verbindungen entweder in elementarem Zustande, oder in Form von Sulfiden fast momentan auszufällen. Brunck¹⁾, der eine Reihe diesbezüglicher Versuche angestellt hat, führt u. a. an, daß tellurige und selenige Säure von Natriumhydrosulfit in saurer und neutraler Lösung augenblicklich bis zum Tellur und Selen reduziert werden. Nimmt man nun die betreffende Fällung in einer alkalischen Lösung in Gegenwart eines großen Überschusses von Fällungsmittel in der Hitze vor, so löst sich zum Teil der entstandene Niederschlag wieder auf, indem sich die Lösung im Falle von Tellur intensiv rotviolett und im Falle von Selen braun färbt.

¹⁾ Brunck, A. 336, 281 [1904].

Ein spezieller Versuch, der mit Tellur angestellt wurde, hat gezeigt, daß beim Schütteln einer bestimmten Menge Tellur mit einer alkalischen Lösung von Natriumhydrosulfit in einem zugeschmolzenen Reagensglase unter Erwärmen auf dem Wasserbade das Tellur allmählich in Lösung geht, indem sich die Flüssigkeit zunächst intensiv violett färbt, um sich schließlich nach dem Auflösen des sämtlichen Tellurs zu entfärben. Beim Erkalten wird ein reichlicher, aus farblosen Nadeln bestehender Niederschlag abgeschieden. Wird die Lösung nicht zu rasch abgekühlt, so erhält man ziemlich große, prismatische Krystalle, welche mehrmals aus der Mutterlauge umgelöst werden können. Öffnet man aber das zugeschmolzene Reagensglas an der Luft, so tritt die rotviolette Färbung sofort wieder auf, und nach einigen Augenblicken fängt die Ausscheidung von schwarzem Tellur-Pulver an.

Folgende einfache Vorrichtung (siehe Fig. 1) erlaubte uns, die farblosen Krystalle in reinem Zustande zu erhalten.



In das Gefäß A wurde 0.3—0.5 g fein gepulvertes Tellur mit der vierfachen Menge Natriumhydrosulfit hineingebracht und je 4 ccm 10-prozentiger Natronlauge pro 0.1 g Tellur hinzugefügt. Alsdann wurde das Gefäß A mit einem Gummistopfen geschlossen und durch das ganze System reiner Wasserstoff in der Weise durchgeleitet, daß er zuletzt durch je eine Waschflasche, von welcher die eine mit luftreiem Wasser, die andre mit ebenfalls luftfreiem Alkohol zum nach-

träglichem Auswaschen und Umkrystallisieren des Niederschlags beschickt waren, hindurchstrich. Nun brachte man das Gefäß in ein auf 70—80° erwärmtes Wasserbad und setzte die Erwärmung unter fortwährendem Umschütteln mit der Hand so lange fort, bis alles Tellur in Lösung gegangen war und die Flüssigkeit farblos (bezw. schwach gelblich) erschien. Alsdann ließ man erkalten, und nach der erfolgten Krystallisation entfernte man die Mutterlauge durch Absaugen. Der Niederschlag wurde jetzt in demselben Gefäß zweimal aus luftfreiem Wasser umkrystallisiert und schließlich mit kaltem Wasser und Alkohol nachgewaschen. Ein Versuch, die so gereinigte Substanz zu trocknen, verlief leider resultatlos, indem namentlich der mit Alkohol ausgewaschene Niederschlag sich äußerst leicht unter Dunkelfärbung und Abscheidung von Tellur zersetzte. Wir verzichteten deshalb auf die Reindarstellung der Substanz und beschränkten uns auf die Analyse eines mehrmals von der Mutterlauge möglichst befreiten Präparats.

Davon wurde eine willkürliche Menge im Gefäß A mit Wasser behandelt und die erhaltene Lösung mit Luft in Berührung gebracht. Man erwärmte alsdann kurze Zeit auf dem Wasserbade bis zur Entfärbung und filtrierte das abgeschiedene Tellur auf einem Goochschen Tiegel ab. Im Filtrat wurde freies Natriumhydroxyd durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure bestimmt, nachdem eine qualitative Probe vollkommene Abwesenheit von Schwefel gezeigt hatte.

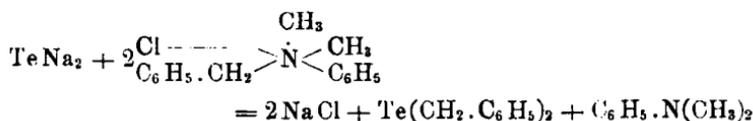
0.2288 g Tellur entsprach 0.0859 g Natrium, woraus sich das Atomverhältnis $\text{Te}:\text{Na}$ 1:2.08 berechnet. Offenbar haben wir es mit Natriumtellurid und zwar höchstwahrscheinlich mit einem Hydrat¹⁾ desselben zu tun.

Um das erhaltene Natriumtellurid als solches näher zu charakterisieren, haben wir daraus ein Alkyltellurid und zwar die noch nicht beschriebene Benzylverbindung $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2)_2\text{Te}$ hergestellt. Zunächst kam als Benzylierungsmittel Benzylchlorid zur Verwendung. Die Reaktion läßt sich durch 2—3-stündiges Erwärmen des Gemisches auf dem Wasserbade in wäßrig-alkoholischer Lösung ausführen. Noch zweckmäßiger ist es aber, statt des Benzylchlorids das seit kurzem in der Technik gebrauchte Dimethyl-phenyl-benzyl-ammonium-chlorid²⁾ (Leukotrop) zu verwenden, indem hierbei die Reaktion in

¹⁾ Daß hier ein Hydrat vorliegt, geht u. a. aus dem Verwittern und Mattwerden der farblosen Krystalle hervor, welches sofort nach dem Behandeln mit Alkohol erfolgt.

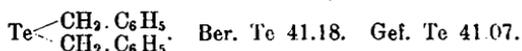
²⁾ Diese Verbindung ist von A. Porai-Koschitz als wasserlösliches Benzylierungsmittel vorgeschlagen worden. Hr. Porai-Koschitz ist so freundlich gewesen, uns die zur Ausführung des obigen Versuches notwendige Menge Leukotrop zu überlassen.

wäßriger Lösung vorgenommen werden kann. Das als Nebenprodukt nach der Gleichung:



entstehende Dimethyl-anilin und kleine Mengen Benzylalkohol wurden mit Wasserdampf entfernt, der Rückstand nach Erkalten mit Äther extrahiert und der filtrierte Auszug in vacuo verdampft. Die ausgeschiedenen, blaßgelben Nadeln wurden zwischen Fließpapier abgepreßt und erwiesen sich als vollkommen einheitlich. Sie schmolzen bei 53—53.5°.

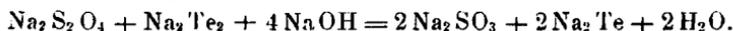
0.1261 g Sbst.: 0.0518 g Te.



Diese Verbindung ist unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther und sehr leicht löslich in Chloroform. Mit Wasserdampf verflüchtigt sie sich, wenn auch recht schwer. An der Luft zersetzt sie sich sehr schnell unter Abscheidung von metallischem Tellur. Dagegen läßt sie sich unter Luftabschluß einige Zeit unverändert aufbewahren.

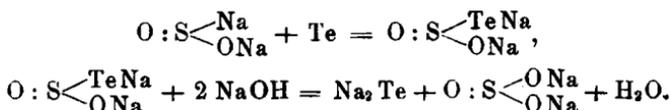
Um den Mechanismus der eben geschilderten Reaktion aufzuklären, haben wir die nach der Ausscheidung des Natriumtellurids hinterbleibende Mutterlauge untersucht und zwar hat es sich herausgestellt, daß darin außer überschüssigem Natron und Na_2Te als Hauptprodukt Natriumsulfit und wechselnde Mengen Natriumsulfid enthalten sind.

Berücksichtigt man nun die Tatsache, daß beim Erwärmen von metallischem Tellur mit Alkali es unter Bildung von Tellurid Me_2Te und Tellurit Me_2TeO_3 in Lösung geht, daß ferner das entstandene Tellurid weitere Mengen Tellur unter Bildung von Polytelluriden zu lösen vermag, und daß schließlich den Telluriten Me_2TeO_3 die Fähigkeit zukommt, von Natriumhydrosulfit wieder zu Metall reduziert zu werden, so wird sich der Gang unserer Reaktion folgendermaßen gestalten: Zunächst findet die Einwirkung von Natronlauge auf Tellur statt unter Bildung von TeNa_2 , welches dann weitere Mengen Tellur auflöst, wobei die charakteristisch gefärbten Polytelluriden entstehen. Diese werden alsdann durch Natriumhydrosulfit zu Na_2Te reduziert. Das letzte Reaktionsstadium kann etwa durch die folgende summarische Gleichung wiedergegeben werden:



Ein ganz ähnlicher Vorgang findet nach Binz¹⁾ bei der Wechselwirkung zwischen alkalischer Hydrosulfit-Lösung mit Natriumpolysulfiden statt. Diese letzteren werden hierbei glatt zu Na_2S reduziert und das Hydrosulfit wandelt sich in das entsprechende Sulfid um. Binz nimmt an, daß bei dieser Reaktion die Bildung eines unbeständigen Zwischenproduktes von der Formel $\text{O} : \text{S} < \begin{smallmatrix} \text{SNa} \\ \text{ONa} \end{smallmatrix}$ stattfindet.

Es ist nicht unwahrscheinlich, daß auch in unserem Falle in erster Linie die Anlagerung des Tellurs an die »Sulfoxygruppe« stattfindet und die hierbei entstehende, unbeständige Verbindung alsdann durch NaOH in TeNa_2 und Na_2SO_3 gespalten wird:



Nach diesem Schema muß als einziges Produkt der Reaktion außer Na_2Te nur noch Natriumsulfid Na_2SO_3 , auftreten. Der Umstand, daß wir in der Mutterlauge stets noch gewisse Mengen von Natriumsulfid gefunden haben, ist durch eine stattfindende Nebenreaktion zu erklären. Von Bernthsen²⁾ ist festgestellt worden, daß bereits bei Zimmertemperatur, schneller beim Erhitzen, Natriumhydrosulfit in alkalischer Lösung einer Selbstzersetzung unterliegt und zwar gemäß der folgenden Gleichung:



Daß wir tatsächlich mit dieser Nebenreaktion zu tun haben, wird noch dadurch bestätigt, daß die Menge des Natriumsulfits mit der Dauer der Reaktion wächst. Auch ist es uns nicht gelungen, bei Reduktion des Tellurs mit der theoretisch berechneten Menge Natriumhydrosulfit auszukommen. Stets mußte ein nicht unbeträchtlicher Überschuß verwendet werden. Offenbar wird ein bedeutender Teil davon infolge der erwähnten Nebenreaktion verbraucht.

Die Unbeständigkeit des Hydrosulfits erschwert somit seine Verwendung zur Darstellung größerer Mengen von reinem Natriumtellurid. Um ein Verfahren hierfür ausfindig zu machen, haben wir von einer als Rongalit bekannten Doppelverbindung des hypothetischen Natriumsulfoxyllats mit Formaldehyd, $\text{CH}_2 < \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OSONa} \end{smallmatrix}$ Gebrauch gemacht. Es hat sich herausgestellt, daß wir im Rongalit ein vorzügliches Reduktionsmittel haben, welches die Auflösung des Tellurs unter Bildung

¹⁾ Binz, B. 38, 2051 [1905].

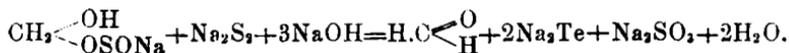
²⁾ Bernthsen, A. 208, 161 [1881].

von Natriumtellurid in glatter Reaktion gestattet. Die Reindarstellung des kristallinen Tellurids geschah genau wie bei der entsprechenden Reaktion mit Natriumhydrosulfit.

Eine willkürliche Menge der auf diese Weise dargestellten Substanz gab 0.205 g Te und 0.0755 g Na.

Na_2Te . Ber. $\text{Te}:\text{Na}=1:2$. Gef. $\text{Te}:\text{Na}=1:2.04$.

Zur Darstellung des Natriumtellurids nach dieser Methode in größeren Quantitäten bedienten wir uns einer Vorrichtung, die oft zur Herstellung von organischen Magnesiumverbindungen nach Grignard verwendet wird mit dem Unterschiede, daß in unserem Falle durch das ganze System noch ein lebhafter Wasserstoffstrom geleitet wurde. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt in erster Linie von dem Umrühren des Gemisches ab, so daß bei der Verwendung eines Rührers, der durch einen elektrischen Motor in Tätigkeit gesetzt wurde, (unter Quecksilberschluß) die Auflösung des Tellurs während $\frac{1}{2}$ —1 Stunde verlief. Die Mutterlauge enthält nach der Vollendung der Reaktion außer Na_2Te nur noch NaOH und Na_2SO_3 , dagegen kein Na_2S . Zur Sicherheit haben wir auch in diesem Falle außer der Bestimmung des Atomverhältnisses noch die entsprechende Benzylverbindung des Tellurs dargestellt und identifiziert. Die Bildung des Natriumtellurids kann somit auch in diesem Falle als bewiesen gelten. Sie vollzieht sich wahrscheinlich nach folgender Gleichung¹⁾:



Damit die Reaktion möglichst schnell verläuft, verwendet man am besten pro 1 g Tellur 6 g Rongalit und 40 ccm 10-prozentige Natronlauge.

Die im Obigen angedeutete Anwendung der von uns beschriebenen Reaktion zur Synthese organischer Tellurverbindungen ist von uns nicht näher untersucht worden, da diese Frage ein Gegenstand einer zurzeit im hiesigen Laboratorium von Hrn. E. Fritzmann unternommenen Arbeit ist.

In ganz ähnlicher Weise wie Tellur verhält sich alkalischen Lösungen von Hydrosulfit und Rongalit gegenüber elementares Selen, doch verläuft in diesem Falle die Auflösung etwas langsamer, als beim Tellur.

Ohne auf die Einzelheiten der betreffenden Versuche einzugehen, welche sich ganz ebenso wie beim Tellur gestalteten, sei nur bemerkt, daß wir auch in diesem Falle das bei der Reaktion entstehende

¹⁾ Der Formaldehyd wird hierbei in freiem Zustande entbunden und z. T. durch die alkalische Lauge polymerisiert.

Natriumselenid behufs näherer Charakterisierung in die entsprechende Benzylverbindung übergeführt haben, und zwar erhielten wir für sie den richtigen Schmp. 45°. Das aus dem Alkohol umkrystallisierte Dibenzylselenid scheidet sich in Form prachtvoller, farbloser Prismen aus. Auch die Nebenprodukte der Reaktion (Na_2SO_3 und Na_2S bei Hydrosulfit, Na_2SO_3 bei Rongalit) erwiesen sich beim Selen als ganz dieselben, wie beim Tellur. Die Reaktion verläuft demnach in beiden Fällen in ganz analoger Weise.

Schließlich haben wir auch Schwefel mit alkalischer Hydrosulfitlösung unter denselben Versuchsbedingungen wie Tellur und Selen behandelt. Doch erwies sich, daß hierbei nur sehr wenig in Lösung geht (etwa 8% der gesamten Menge), während Tellur in derselben Zeit vollständig gelöst wird.

Zum Schluß wollen wir darauf hinweisen, daß die Reaktion zwischen Te und Se und einer alkalischen Hydrosulfit-Lösung in kleinen Mengen in einem zugeschmolzenen Reagensglase so schnell und glatt verläuft, daß man sie als Vorlesungsversuch zur Darstellung von Natriumtellurid bzw. -selenid empfehlen kann.

Die Hauptergebnisse der im Obigen kurz beschriebenen Versuche lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Die Einwirkung von Natriumhydrosulfit und von Rongalit auf Tellur und Selen in alkalischer Lösung wurde untersucht.
2. Zum ersten Mal wurde hierbei Natriumtellurid als Hydrat in kristallinischem Zustande erhalten.
3. Es ist ein bequemes Verfahren zur Herstellung von Natriumtellurid bzw. -selenid in größeren Mengen ausgearbeitet worden.
4. Benzyltellurid ist dargestellt und analysiert worden.

189. K. v. Auwers und F. Michaelis:

Über die Bildung von Mono- und Dis-azoverbindungen aus Phenolen und Phenoläthern.

(Eingegangen am 3. April 1914).

Die vorliegende Arbeit verdankt einem Zufall ihre Entstehung. Bei Gelegenheit systematischer Untersuchungen über die Wanderungsfähigkeit von Säureresten in den Molekülen organischer Verbindungen war es erwünscht, auch die Acylderivate des *o*-Benzolazo-*p*-äthylphenols nach dieser Richtung zu prüfen. Zur Darstellung dieser noch nicht bekannten Azoverbindung kuppelte man in bekannter Weise *p*-Äthylphenol, das aus Äthylbenzol über die Sulfosäure bereitet worden war, in natronalkalischer Lösung mit Diazobenzol.