

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.

Ueber einige aromatische Tellurverbindungen; von *E. Rohrbach*.

Tellurverbindungen der aromatischen Reihe sind bis jetzt wenig bekannt. F. Krafft und R. E. Lyons¹⁾ stellten durch Erhitzen von Quecksilberdiphenyl und Tellur das Tellurdiphenyl dar und F. Zeiser²⁾ erhielt in entsprechender Weise o- und p-Tellurditolyl. Rust³⁾ zeigte dann im hiesigen chemischen Institute, dass durch Einwirkung von Tellurtetrachlorid auf Anisol und Phenetol die Dichlortelluroverbindungen



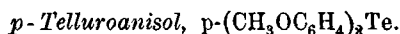
entstehen und dass auch aliphatisch-aromatische Ketone leicht mit dem Tellurtetrachlorid reagieren, indem Dichlortelluroketone, z. B. $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3)_2\text{TeCl}_2$, entstehen. Während sich bei der Einwirkung von Selentetrachlorid auf Anisol und Phenetol neben den Dichlorselenoverbindungen auch Selenoanisol und Selenophenetol selbst bildeten, wurden bei Anwendung von Tellurtetrachlorid, wahrscheinlich in Folge der grösseren Affinität des Tellurs zu dem Chlor, immer nur die Dichlortelluroverbindungen erhalten. Es blieb also noch übrig, diesen Verbindungen das Chlor zu entziehen und so Telluroanisol und Tellurophenetol selbst darzustellen. Ich habe mich dieser Aufgabe auf Veranlassung des Herrn Prof. Michaelis unterzogen und dieselbe auch in Bezug auf diese Verbindungen gelöst, während es bis jetzt nicht gelang, die Telluroketone zu erhalten. Es ist das wesentlich durch die Schwerlöslichkeit der

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 1768.

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1670.

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 2828.

Dichlortelluroketone in einem für die Reduction geeigneten Lösungsmittel bedingt.



Das zu den nachfolgenden Versuchen nöthige Dichlortelluroanisol, $(\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_2\text{TeCl}_2$, wurde nach den Angaben von Rust durch Einwirkung von einem Molgew. Tellurtetrachlorid auf zwei Molgew. reinen, unverdünnten Anisols in guter Ausbeute erhalten. Zur Entfernung der Chloratome eignete sich am besten die Einwirkung von Zinkstaub auf eine siedende Lösung der Chlorverbindung in Benzol. Man verfährt am besten *genau* in folgender Weise:

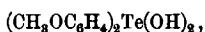
In etwa 200 ccm Benzol werden durch Erhitzen am Rückflusskühler 10 g Dichlortelluroanisol gelöst und in die *siedend-heisse* Lösung 5 g Zinkstaub eingetragen. Das Ganze wird noch mindestens vier Stunden lang auf dem Wasserbade im lebhaften Sieden erhalten. Alsdann wird filtrirt und vom Filtrat, das *roth* gefärbt sein muss, das Benzol abdestillirt. Der Rückstand wird noch im offenen Schälchen auf dem Wasserbade erhitzt, um den Rest des Benzols zu entfernen und das hinterbleibende dunkelrothe Oel einige Stunden in einem kühlen Raume sich selbst überlassen. Die dann erstarrte Masse wird auf Thontellern abgepresst und am besten aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, indem man die Masse in heissem Alkohol löst, bis eben zur Trübung Wasser hinzufügt und dann unter Zusatz einiger Tropfen Alkohol wieder bis zur völligen Klarheit erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich die Verbindung in glänzenden, rothbraunen Krystallen aus.

- I. 0,2636 g gaben 0,4754 CO_2 und 0,1010 H_2O .
 II. 0,3928 g „ 0,7096 CO_2 „ 0,1468 H_2O .
 III. 0,1294 g „ 0,0473 Te.

Berechnet		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	49,55	49,16	49,26	—
H	4,13	4,24	4,15	—
Te	36,87	—	—	36,55

Das Telluroanisol bildet ein leichtes Haufwerk, wie schon gesagt, rothbrauner Krystalle, schmilzt bei 50° und löst sich leicht in absolutem Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Petroläther, schwerer in gewöhnlichem Alkohol. Wasser wirkt weder lösend noch zersetzend.

Leitet man in die Benzollösung der Verbindung vorsichtig Chlor ein und lässt dann die Lösung verdunsten, so krystallisirt Dichlortelluroanisol aus, das den richtigen Schmelzpunkt (183° bis 184°) und alle sonstigen Eigenschaften der von Rust erhaltenen Verbindung besass. In gleicher Weise wird durch Zusatz von Brom zu der Benzollösung des Telluroanisols das von Rust beschriebene Dibromid, $(\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_2\text{TeBr}_2$, gebildet. Erhitzt man das Telluroanisol mit verdünnter Salpetersäure, so löst sich die Verbindung, welche anfangs als rothes Oel auf der Flüssigkeit schwimmt, allmählich und beim Verdampfen krystallisirt das bei 126° schmelzende Dinitrat, $(\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_2\text{Te}(\text{NO}_3)_2$, aus, das Rust durch Auflösen des Hydroxydes,



in Salpetersäure erhalten hatte. Das Telluroanisol verhält sich also ganz ähnlich wie ein zweiwerthiges Metall, das durch Chlor in das Chlorid, durch Brom in das Bromid, durch Salpetersäure in das Nitrat übergeführt wird.

p-Tellurophenetol, $p\text{-(C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4)_2\text{Te}$.

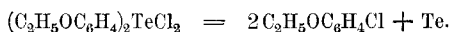
Diese Verbindung wird ganz entsprechend dem Telluroanisol vermittelt des von Rust erhaltenen Dichlortellurophenetols dargestellt. Sie bildet sich etwas leichter und krystallisirt besser.

- I. 0,1990 g gaben 0,3802 CO_2 und 0,0946 H_2O .
 II. 0,2351 g „ 0,4477 CO_2 „ 0,1055 H_2O .
 III. 0,1321 g „ 0,0445 Te.

Berechnet		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	52,31	52,06	51,88	—
H	4,90	5,27	4,97	—
Te	34,06	—		33,68

Das Tellurophenetol krystallisirt in gelben Platten, schmilzt bei 64° und löst sich leicht in Alkohol, Aether, Petroläther u. s. w. Gegen Chlor, Brom und Salpetersäure verhält es sich wie die Anisolverbindung.

Erhitzt man das Dichlortellurophenetol im zugeschmolzenen Rohre auf etwa 200°, so spaltet es sich glatt in Tellur und Chlorphenetol:



Da anzunehmen war, dass das Chlor an die Stelle des Tellurs getreten sei, so konnte durch Untersuchung dieses Chlorphenetols die Stellung des Tellurs im Benzolringe, gegenüber dem Oxäthyl festgestellt werden. Es wurden zu diesem Zwecke 10 g Dichlortellurophenetol in der angegebenen Weise zersetzt, der Rohrinhalt mit Wasser in einen grösseren Kolben gespült und mit Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat wurde mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Schicht getrocknet, der Aether verdunstet und der Rückstand destillirt. Es ging dann eine farblose Flüssigkeit bei 212—215° über, die sich als Chlorphenetol ergab.

0,1842 g gaben 0,1700 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	22,68	22,80

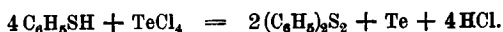
Dieses Chlorphenetol musste seinem Siedepunkt nach die Paraverbindung sein, die zuletzt von Autenrieth⁴⁾ beschrieben ist.

Danach liegt also in dem Tellurophenetol (und damit auch in dem analogen Telluroanisol) die Paraverbindung vor.

Ich versuchte auch die dem Tellurophenetol entsprechende Thioverbindung durch Einwirkung von Tellurtetrachlorid auf Thiophenetol darzustellen, jedoch ohne den gewünschten Erfolg. Entweder fand gar keine Einwirkung statt, oder dieselbe war

⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, Ref. 612.

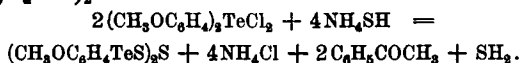
so weitgehend, dass immer eine Ausscheidung von Tellur stattfand. Durch Einwirkung von Tellurtetrachlorid auf Thiophenol entstanden Phenyldisulfid, Tellur und Salzsäure:



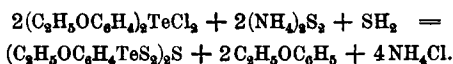
Schwefelderivate des Telluroanisols und Tellurophenetols.

Erhitzt man die genannten Tellurverbindungen mit Schwefel für sich oder in Schwefelkohlenstofflösung, so bleiben sie unverändert; während dieselben also leicht Halogen aufnehmen, sind sie gegen Schwefel indifferent. Dagegen wirkt Schwefelammonium leicht auf die Dichlortelluroverbindungen ein, jedoch immer so, dass gleichzeitig die beiden Halogenatome und ein aromatischer Rest durch Schwefel ersetzt werden.

Wendet man farbloses Schwefelammonium an, so erhält man z. B. mittelst des Telluroanisols Ditelluroanisyltrisulfid, $(\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{TeS})_3\text{S}$:

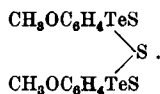


Lässt man dagegen gelbes Schwefelammonium auf die Dichlortelluroverbindungen einwirken, so tritt ausserdem noch Schwefel hinzu, indem ein Derivat des Tellurtrisulfids TeS_3 entsteht:



Es ist also augenscheinlich in den aromatischen Tellurverbindungen der eine aromatische Rest nicht so fest gebunden als der andere.

Ditelluroanisyltrisulfid,



Zur Darstellung dieser Verbindung werden 10 g Dichlortelluroanisol mit circa 100 g absolutem Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt und dann allmählich frisch dargestelltes, farbloses (wässriges) Ammoniumsulfhydrat bis zur Lösung hinzugefügt. Die noch warme Lösung wurde filtrirt, der grösste Theil auf

14 *Rohrbach, Ueber einige aromatische Tellurverbindungen.*

einem schwach angewärmten Wasserbade vorsichtig verdampft und der Rest der Flüssigkeit im Exsiccator verdunstet. Es hinterblieb dann eine feste, rothe Masse, die zweimal aus Alkohol umkrystallisirt wurde.

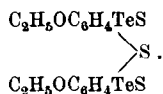
Bei der Analyse der erhaltenen Verbindung wurde die Bestimmung des Schwefels und Tellurs nach den Angaben von Rose-Finkener (Handbuch der quant. Analyse) ausgeführt, eine Bestimmung, die jedoch nur bei sehr sorgfältigem Arbeiten zu brauchbaren Resultaten führt.

- | | | | | | | | |
|------|----------|-------|--------|-------------------|-----|--------|-------------------|
| I. | 0,1105 g | gaben | 0,1212 | CO ₂ | und | 0,0291 | H ₂ O. |
| II. | 0,2842 g | „ | 0,3721 | BaSO ₄ | und | 0,1259 | Te. |
| III. | 0,2143 g | „ | 0,2719 | BaSO ₄ | „ | 0,0950 | Te. |

Berechnet		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	30,00	29,86	—	—
H	2,50	2,89	—	—
S	17,14	—	17,49	17,40
Te	44,64	—	44,29	44,33

Das Ditelluroanisyltrisulfid bildet dunkelrothe, feine Nadelchen, schmilzt bei 61° und ist in Alkohol, Aether, Benzol, sowie in alkalischen Flüssigkeiten leicht löslich.

Ditellurophenetyltrisulfid,



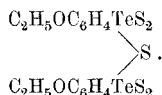
Die Verbindung wird genau wie die vorhergehende unter Anwendung von Dichlortellurophenetol erhalten und durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

- | | | | | | | | |
|------|----------|-------|--------|-------------------|-----|--------|-------------------|
| I. | 0,1842 g | gaben | 0,2196 | CO ₂ | und | 0,0562 | H ₂ O. |
| II. | 0,2437 g | „ | 0,2962 | BaSO ₄ | und | 0,1037 | Te. |
| III. | 0,2032 g | „ | 0,2463 | BaSO ₄ | „ | 0,0857 | Te. |

		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	32,65	32,46	—	—
H	3,06	3,36	—	—
S	16,32	—	16,65	16,63
Te	42,51	—	42,55	42,17

Das Sulfid krystallisirt in rothbraunen Nadelchen, schmilzt bei 114° und zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie die Anisylverbindung.

Ditellurophenetypentasulfid,



Das Pentasulfid wird ganz ähnlich wie das Trisulfid unter Anwendung von 10 g Dichlortellurophenetol, 100 g absolutem Alkohol und etwa 100 g gelben Schwefelammoniums erhalten. Wendet man weniger gelbes Schwefelammonium an, so bildet sich leicht Trisulfid oder man erhält ein Gemenge von Pentasulfid und Trisulfid. Zur Reinigung wird das Pentasulfid aus Alkohol umkrystallisirt.

I. 0,1452 g gaben 0,1556 CO₂ und 0,0390 H₂O.

II. 0,2715 g „ 0,4812 BaSO₄ und 0,1024 Te.

III. 0,2062 g „ 0,3624 BaSO₄ „ 0,0782 Te.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	29,44	29,20	—	—
H	2,76	2,96	—	—
S	24,54	—	24,30	24,10
Te	38,34	—	37,71	37,92

Die Verbindung bildet ein leichtes Haufwerk seiden-glänzender, rothbrauner Nadelchen, schmilzt bei 92° und zeigt die Löslichkeitsverhältnisse der Trisulfide.

Dichlortelluroketone.

Durch Einwirkung von Tellurtetrachlorid auf Acetophenon und einige Homologe desselben erhielt Rust Dichlortelluroketone, die den Dichlorselenoketonen ganz analog zusammengesetzt sind. Es gelang mir nicht, denselben das Chlor zu entziehen, da diese Verbindungen weder in Benzol, noch in Schwefelkohlenstoff, Aether u. s. w. löslich sind und das

einziges Lösungsmittel, Chloroform, eine Reduction mindestens sehr erschwert.

Die Angaben Rust's über die Dichlortelluroketone kann ich völlig bestätigen, nur konnte ich nicht die von demselben beschriebenen Dihydroxyltelluroketone erhalten. Beim Behandeln des Dichlortelluroacetophenons z. B. mit Alkali in der verschiedensten Weise entstand immer Acetophenon, Chlormetall und Tellurdioxyd:



Ich habe noch einige weitere Dichlortelluroketone dargestellt.

Dichlortelluromethyl-p-phenetylketon, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4\text{COCH}_2)_2\text{TeCl}_2$.

Das p-Phenethylmethylketon wurde nach den Angaben von Gattermann, Ehrhardt und Maisch⁵⁾ aus Phenetol und Acetylchlorid dargestellt. Zwei Molgew. desselben wurden in Aether gelöst, ein Molgew. Tellurtetrachlorid, gleichfalls in Aether gelöst, hinzugefügt und das Ganze mit einem Chlorcalciumrohr versehen bei Seite gestellt. Als sich auch nach längerer Zeit keine Ausscheidung von Krystallen bemerkbar machte, wurde der Aether verdampft und die zurückbleibende rothe Masse im Exsiccator getrocknet. Vollständig erhärtet, wurde letztere in Chloroform gelöst und dann wasserfreier Aether hinzugefügt. Schon nach kurzer Zeit begann in der rothen Flüssigkeit die Ausscheidung von kleinen, weissen Nadelchen. Nachdem die Menge derselben nicht mehr zunahm, wurden sie abfiltrirt, abgewaschen und getrocknet.

0,1893 g gaben 0,3177 CO_2 und 0,0761 H_2O .

0,0851 g „ 0,0485 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
C	45,97	45,74
H	4,21	4,43
Cl	13,60	13,98

⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 1205.

Die Verbindung färbt sich bei 184° schwarz und schmilzt unter Aufschäumen bei 212—213°. Sie ist löslich in Chloroform, unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol.

Dichlortelluromethyl-m-xylylketon, $[(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COCH}_2]_2\text{TeCl}_2$.

Diese Verbindung wird ganz ähnlich wie die vorhergehende erhalten, indem man ein Molgew. Tellurtetrachlorid mit zwei Molgew. m-Xylylmethylketon in ätherischer Lösung zusammenbringt, das Gemisch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und den Aether verdunstet. Der graugrüne Rückstand wird in Chloroform gelöst, die Lösung mit einer grossen Menge von Aether versetzt und die sich ausscheidenden weissen Nadelchen abfiltrirt. Zur Analyse werden dieselben aus Chloroform umkrystallisirt.

0,0894 g gaben 0,1596 CO_2 und 0,0382 H_2O .

0,2114 g „ 0,1250 AgCl .

	Berechnet	Gefunden
C	48,97	48,65
H	4,48	4,68
Cl	14,49	14,61

Das Dichlortelluromethyl-m-xylylketon bildet glänzendweisse Krystallnadelchen und schmilzt bei 180°.

Dichlortelluromethylpseudocumylketon,



Dieses Dichlortelluroketon entsteht sehr leicht und in guter Ausbeute beim Zusammenbringen der berechneten Menge Tellurtetrachlorid und Pseudocumylmethylketon in ätherischer Lösung.

0,4329 g gaben 0,8064 CO_2 und 0,2014 H_2O .

0,1654 g „ 0,0937 AgCl .

	Berechnet	Gefunden
C	50,96	50,79
H	5,02	5,15
Cl	13,70	13,95

18 *Rohrbach, Ueber einige aromatische Tellurverbindungen.*

Es bildet weisse Nadeln, die bei 188° schmelzen.

In ganz ähnlicher Weise wurde das isomere *Dichlortelluroacetocumol*, $[(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{COCH}_2]_2\text{TeCl}_2$, erhalten, das bei 183° schmolz.

Dichlormethyl- α -naphtylketon, $(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{COCH}_2)_2\text{TeCl}_2$.

Die Verbindung wird wie das Dichlortelluromethyl-m-xylylketon unter Anwendung von α -Naphtylmethylketon erhalten und zur Reinigung zweimal aus Chloroform umkrystallisirt.

0,2431 g gaben 0,4785 CO_2 und 0,0811 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C	53,93	53,68
H	3,37	3,70

Das Dichlortelluroketon schmilzt bei 203—204° und zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse, wie die vorher beschriebenen Verbindungen.

Zum Schluss füge ich noch hinzu, dass durch Einwirkung von Tellurtetrachlorid auf Acetessigester und auf Benzil organische Tellurverbindungen nicht erhalten werden konnten.
