

aber das von uns angewandte Kahlbaumsche Präparat von Äthylidenchlorid aus Paraldehyd mittels Phosphorpentachlorids dargestellt worden; nach den bisherigen Erfahrungen ist deshalb nur anzunehmen, daß geringste Spuren Phosphor (in Form von Phosphoroxychlorid), die wir freilich durch die üblichen Reaktionen nicht nachzuweisen vermochten, den Mißerfolg bedingt haben. Die wahre Ursache soll jedenfalls noch aufgeklärt werden.

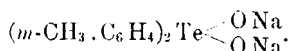
Aus den angeführten Gründen hat man das palladinierte Calciumcarbonat natürlich vor jeder Verunreinigung zu schützen, der Katalysator behält dann übrigens Jahre lang seine volle Wirksamkeit.

101. Karl Lederer:

Zur Kenntnis der *m*-Tolyl-Tellurverbindungen.

(Eingegangen am 3. April 1916.)

Das Di-*m*-tolyl-tellurid wurde durch Einwirkung von *m*-Tolylmagnesiumbromid auf Tellurdibromid erhalten. Zur Reinigung wurde es in das Dibromid übergeführt und letzteres mittels Methylmagnesiumjodids zum Tellurid reduziert. Das *m*-Tolyl-tellurid vereinigt sich mit Chlor, Brom und Jod. Das Dibromid hat nicht die charakteristische gelbe Farbe, die allen andern Dibromiden eigen ist; auch das Dijodid hat nicht die charakteristische tiefrote Farbe, sondern ist goldorange gefärbt. Durch Einwirkung von Ammoniak auf das Dibromid erhält man das Oxyd, das sich in Wasser mit stark alkalischer Reaktion löst; behandelt man dagegen das Dibromid mit Natronlauge, so löst es sich. Beim Einengen der Lösung erhält man jedenfalls ein Salz des Dihydroxyds:

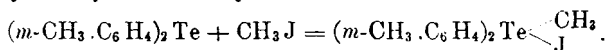


Eine ähnliche Beobachtung wurde bei der entsprechenden Anisol- und Phenetol-Verbindung gemacht¹⁾. Das Dichlorid löst sich in heißem Wasser mit saurer Reaktion; beim Erkalten scheidet sich das basische Salz aus, das sich in Wasser mit neutraler Reaktion löst. Das basische Salz hat einen ziemlich tiefen Schmelzpunkt; es schmilzt niedriger wie das Dichlorid, während die bis jetzt dargestellten basischen Chloride höher schmolzen wie die entsprechenden neutralen (chloride²⁾).

¹⁾ B. 30, 2828—2834 [1897]; 48, 2050—2054 [1915].

²⁾ A. 391, 326—347; B. 49, 334—349 [1916].

Das Tellurid vereinigt sich leicht mit den drei Quecksilberhalogeniden zu Doppelsalzen; mit Jodmethyl vereinigt es sich zum Di-*m*-tolyl-methyltelluroniumjodid:



Das Jodid gibt, mit Silberchlorid in wäßriger Lösung gekocht, das Chlorid, das aber nicht isoliert wurde. Versetzt man die wäßrige Lösung des Chlorides mit Pikrinsäure, so erhält man ein gut kristallisierendes Pikrat; auch das Chlorplatinat wurde erhalten, während das Bromid amorph erhalten und nicht untersucht wurde. Das Quecksilberdoppelsalz des Chlorides wurde nur in ölicher Form erhalten.

Experimenteller Teil.

Di-*m*-tolyl-tellurid, $(m\text{-CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Te}$.

In eine aus 143 g *m*-Bromtoluol (4 Mol.) und 20.7 g Magnesium (4 Mol.) in 500 ccm absolutem Äther bereitete Grignard-Lösung werden langsam 60 g Tellurdibromid (1 Mol.) eingetragen. Die Reaktion verläuft sehr stürmisch; das Tellurdibromid geht zum größten Teil in Lösung. Nach dreistündigem Kochen wurde unter guter Kühlung mit Eiswasser zersetzt, der schwarze Schlamm gut mit Äther digeriert und die ätherischen Lösungen gut mit Wasser gewaschen. Bei gewöhnlichem Druck im Kohlensäurestrom destilliert man den Äther, das gebildete Toluol und eventuell noch vorhandenes Bromtoluol. Der im Kolben zurückgebliebene Rückstand wird mit 20 g Kupferpulver versetzt und in einer Kohlensäure-Atmosphäre während $\frac{3}{4}$ Stunden auf 270° (Außentemperatur) erhitzt; die ursprünglich rote Farbe verschwindet, das Ditellurid geht in das Tellurid über. Im Vakuum bei 14 mm geht zwischen 190 und 210° ein gelbliches Öl über, das nach dem Erkalten in Äther gelöst wurde. Beim Versetzen mit Brom erhält man das Dibromid in Form eines schwach gelblichen, fast weißen Niederschlages. Ausbeute 55 g. Die Reduktion zum Tellurid erfolgt folgendermaßen: 66.5 g Jodmethyl werden mit 11.7 g Magnesium in Reaktion gebracht und in diese Lösung langsam 55 g Dibromid eingetragen. Die Reaktion verläuft sehr stürmisch, das Dibromid geht schnell in Lösung, an dessen Stelle scheidet sich ein weißes Pulver (Magnesiumsalz) aus. Nach $\frac{3}{4}$ -stündigem Kochen wurde unter guter Kühlung mit Eiswasser zersetzt und mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuert, der Äther mit Wasser gewaschen und über Kali getrocknet. Der Äther wurde im Kohlensäurestrom abdestilliert. Im Vakuum bei 18 mm destilliert zwischen 205° und 206° das Tellurid als schwach gelblich gefärbtes Öl über. Die Ausbeute beträgt 32.5 g.

0.1640 g Sbst.: 0.3250 g CO₂, 0.0640 g H₂O.

C₁₄H₁₄Te. Ber. C 54.28, H 4.52.

Gef. » 54.04, » 4.33.

Di-*m*-tolyl-telluroniumdichlorid, (*m*-CH₃.C₆H₄)₂TeCl₂.

10 g Tellurid wurden in 200 ccm Äther gelöst und in diese Lösung ein trockener Chlorstrom eingeleitet. Das Dichlorid scheidet sich aus dem Äther in Form von Nadeln aus. Der Äther muß im Exsiccator verdampft werden, da in ihm nicht unbeträchtliche Mengen Dichlorid gelöst bleiben. Das Dichlorid löst sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht in Benzol, Toluol, Xylol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und in Kohlenstofftetrachlorid; in Benzin, in Methyl- und Äthylalkohol löst es sich schwer; in Petroläther ist das Chlorid kaum löslich. Zum Umkrystallisieren eignet sich am besten Benzin oder Alkohol. [Das Chlorid schmilzt zwischen 131° und 132°, von 128° ab sintert es.

0.1536 g Sbst.: 0.2504 g CO₂, 0.0536 g H₂O. — 0.1820 g Sbst.: 0.1358 g AgCl.

C₁₄H₁₄TeCl₂. Ber. C 44.16, H 3.68, Cl 18.63.

Gef. » 44.46, » 3.87, » 18.79.

Di-*m*-tolyl-telluroniumdibromid, (*m*-CH₃.C₆H₄)₂TeBr₂.

Das Dibromid wird beim Versetzen einer ätherischen Lösung des Tellurides mit einem geringen Überschuß an Brom in Form kleiner, schwach gelblich gefärbter (fast weißer) Schuppen erhalten. Das Bromid löst bereits in der Kälte in Benzol, Toluol, Xylol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und in Kohlenstofftetrachlorid; es löst sich schwer in Methyl- und Äthylalkohol, noch schwerer in Benzin; in Petroläther ist es fast unlöslich. Zur Krystallisation wird es in wenig Chloroform gelöst und mit Benzin bis zur beginnenden Krystallisation versetzt. Das Bromid scheidet sich bei langsamer Krystallisation in Form haarfeiner, verfilzter Nadeln aus, bei schneller Krystallisation in Form von Schuppen. Das Bromid schmilzt zwischen 165° und 166°, von 163° ab sintert es.

0.1501 g Sbst.: 0.1962 g CO₂, 0.0406 g H₂O. — 0.1602 g Sbst.: 0.1290 g AgBr.

C₁₄H₁₄TeBr₂. Ber. C 35.78, H 2.98, Br 34.07.

Gef. » 35.64, » 3.00, » 33.88.

Di-*m*-tolyl-telluroniumdijodid, (*m*-CH₃.C₆H₄)₂TeJ₂.

3 g Tellurid werden in Äther gelöst und mit 2.5 g in Äther gelöstem Jod versetzt. Das Jod scheidet sich sofort in schönen, kleinen, schimmernden, goldorangerfarbenen Blättchen aus. Das Jodid löst sich

bereits in der Kälte in Benzol, Toluol, Xylol, Chloroform und in Schwefelkohlenstoff; dagegen ist es in Petroläther, Benzin, in Methyl- und Äthylalkohol schwer löslich. Zur Krystallisation wird das Jodid in Chloroform gelöst und bis zur beginnenden Krystallisation mit Alkohol versetzt. Das Dijodid wird so in schönen, kleinen, goldorange-farbenen Blättchen erhalten. Das Äußere der Substanz erinnert an Helianthin. Das Jodid sintert bei 159° , bei 164° schmilzt es unter Zersetzung. Der Schmelzpunkt ist von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängig.

0.1802 g Sbst.: 0.1980 g CO_2 , 0.0406 g H_2O . — 0.1680 g Sbst.: 0.1412 g AgJ.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{TeJ}_2$. Ber. C 29.81, H 2.48, J 45.07.

Gef. » 29.96, » 2.50, » 45.43.

Di-*m*-tolyl-telluroniumoxyd, $(m\text{-CH}_3\text{.C}_6\text{H}_4)_2\text{TeO}$.

Diese Verbindung wird erhalten, wenn man das Dibromid mit Ammoniak übergießt und auf dem Wasserbade erwärmt. Das Oxyd ist in Benzol, Toluol, Xylol, Chloroform und in Schwefelkohlenstoff beim Erwärmen leicht löslich, in Benzin ist es dagegen so gut wie unlöslich. Es wird entweder aus Benzol oder Xylol umkrystallisiert und schmilzt zwischen 163° und 164° unter Sintern von 160° ab. Wird es dagegen aus Xylol umkrystallisiert, so schmilzt es zwischen 155° und 156° unter Sintern von 154° ab.

0.1404 g, 0.1472 g Sbst.: 0.2646 g, 0.2813 g CO_2 , 0.0570 g, 0.0638 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{TeO}$. Ber. C 51.61, H 4.30.

Gef. » 51.39, 52.11, » 4.51, 4.81.

Das Oxyd löst sich in Wasser mit stark alkalischer Reaktion. Erwärmt man das Dibromid auf dem Wasserbade mit Natriumhydroxyd, so bildet sich eine in Wasser leicht lösliche Substanz, die sich in Benzol nicht löst, es liegt jedenfalls ein Salz des Dihydroxyds vor, so wie dies beim Dianisol- und Diphenetoltelluroniumoxyd der Fall ist.

Quecksilberchlorid-Doppelsalz des Di-*m*-tolyltellurids, $(m\text{-CH}_3\text{.C}_6\text{H}_4)_2\text{Te, HgCl}_2$. Dieses Doppelsalz entsteht, wenn man eine ätherische Lösung des Tellurids mit einer wäßrigen Lösung Quecksilberchlorid gut durchschüttelt. Das so erhaltene Doppelsalz stellt eine weiße, harzige Masse dar, die rasch fest wird. Aus viel Alkohol krystallisiert das Chlorid in Form weißer, verfilzter Nadeln, die bei 110° sintern und zwischen 116° und 117° schmelzen.

0.1799 g Sbst.: 0.0606 g AgCl.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{TeHgCl}_2 + 6\text{C}_2\text{H}_5\text{.OH}$. Ber. Cl 8.28. Gef. Cl 8.33.

Quecksilberbromid-Doppelsalz, $(m\text{-CH}_3\text{.C}_6\text{H}_4)_2\text{Te, HgBr}_2$. Dieses Doppelsalz entsteht, wenn man äquivalente, in Alkohol gelöste Mengen des

Tellurids und des Quecksilberbromids vereinigt. Aus Alkohol scheidet sich das Bromid in Form eines gelben, rasch erstarrenden Öles aus. Dasselbe erweicht bei 53° und wird allmählich ölig.

0.1826 g Sbst.: 0.0994 g Ag Br.

$C_{14}H_{14}TeHgBr_2$. Ber. Br 23.87. Gef. Br 23.17.

Quecksilberjodid-Doppelsalz, $(m-CH_3.C_6H_4)_2Te, HgJ_2$. Dieses Doppelsalz entsteht, wenn man äquivalente, in Alkohol gelöste Mengen des Tellurids und des Quecksilberjodids vereinigt. Aus heißem Alkohol scheidet sich dieses Doppelsalz ölig aus, erstarrt und wird beim Trocknen wachseich.

0.1826 g Sbst.: 0.1143 g AgJ.

$C_{14}H_{14}TeHgJ_2$. Ber. J 33.32. Gef. J 33.84.

Di-*m*-tolyl-methyl-telluroniumjodid, $(m-CH_3.C_6H_4)_2Te \begin{smallmatrix} CH_3 \\ J \end{smallmatrix}$.

4 g Tellurid wurden in 8 g Jodmethyl gelöst und 8 Tage stehen gelassen. Nach 2 Tagen begann bereits die Krystallabscheidung an der Oberfläche, nach 5 Tagen hat sich eine sehr harte, gelbliche Krystallkruste abgeschieden. Nach Verlauf einer Woche wird die harte Krystallkruste durchstoßen, pulverisiert, mit absolutem Äther überschichtet, 24 Stunden stehen gelassen, abgesaugt und getrocknet. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Das so erhaltene Jodid schmilzt zwischen 121° und 122° unter Zerfall in beide Komponenten. Es ist in Chloroform sehr leicht löslich, dagegen ist es in Äther unlöslich. Wird das Jodid in Chloroform gelöst und mit absolutem Äther bis zur beginnenden Krystallisation versetzt, so scheidet es sich in kleinen, vierseitigen Säulen aus, die gleichfalls zwischen 121° und 122° schmelzen.

0.1522 g Sbst.: 0.2224 g CO_2 , 0.0482 g H_2O . — 0.1640 g Sbst.: 0.0887 g AgJ.

$C_{15}H_{17}TeJ$. Ber. C 39.86, H 3.76, J 28.57.

Gef. » 39.77, » 3.51, » 28.40.

Das Pikrat. Das Jodid wurde in wäßriger Lösung mit Silberchlorid gekocht und die wäßrige Lösung des Chlorids mit Pikrinsäure versetzt. Das Pikrat scheidet sich in Form eines rasch erstarrenden Harzes aus. Aus Alkohol umkrystallisiert erhält man das Pikrat in Form kleiner, gelber Nadelchen, die mit 5 Molekülen Alkohol krystallisieren. Diese Substanz schmilzt zwischen 114° und 115° unter vorgehendem Sintern von 110° ab.

0.1547 g Sbst.: 0.2700 g CO_2 , 0.0810 g H_2O .

$C_{21}H_{19}TeN_3O_7 + 5C_2H_5.OH$. Ber. C 47.53, H 6.26.

Gef. » 47.59, » 5.81.

Das Chloroplatinat. Das Chloroplatinat entsteht als fleischfarbener Niederschlag beim Versetzen der wäßrigen Lösung des Chlorides mit Platinchloridwasserstoffsäure. Das Chloroplatinat ist in heißem Wasser unlöslich, in heißem Alkohol löst es sich nur äußerst wenig. Der durch Fällung er

haltene Niederschlag sintert bei 152° und schmilzt zwischen 154° und 155° unter Zersetzung.

0.1842 g Sbst.: 0.1508 g AgCl.

$C_{30}H_{39}Te_2PtCl_6$. Ber. Cl 20.13. Gef. Cl 20.25.

Die wäßrige Lösung des Chlorids gibt mit Quecksilberchlorid einen harzigen Niederschlag, der nicht fest erhalten werden konnte. Versetzt man die wäßrige Lösung des Chlorids mit Kaliumbromid, so erhält man das amorphe Bromid, das nicht weiter untersucht wurde.

Einwirkung von Wasser auf Di-*m*-tolyl-telluronium-dichlorid.

5 g Dichlorid wurden in 500 ccm Wasser gelöst, das Chlorid wurde zunächst ölig und löste sich beim längeren Kochen. Beim Erkalten schied sich ein weißes, krystallinisches Pulver aus, das sich in Wasser mit neutraler Reaktion löste. Die Mutterlaugen wurden auf 100 ccm eingeeengt. Auf diese Weise erhielt ich neue Mengen desselben krystallinischen Pulvers, das sich in Wasser gleichfalls mit neutraler Reaktion löste. Dieses Salz wurde nochmals aus Wasser umkrystallisiert. Die lufttrockne Substanz schmilzt bei 87° zu einem dicken Öl, das allmählich dünnflüssig wird.

Die lufttrockne Substanz wurde analysiert, die Analysenresultate ergeben, daß es sich um das basische Salz und nicht um dessen Anhydrid handelt.

0.1404 g Sbst.: 0.2446 g CO_2 , 0.0471 g H_2O . — 0.1772 g Sbst.: 0.0653 g AgCl.

$C_{14}H_{14}Te \begin{smallmatrix} OH \\ \diagdown \\ Cl \end{smallmatrix}$. Ber. C 47.59, H 3.96, Cl 9.79.

$2 C_{14}H_{14}Te \begin{smallmatrix} OH \\ \diagdown \\ Cl \end{smallmatrix} - H_2O$. » » 46.41, » 4.14, » 10.04.

Gef. » 47.51, » 3.72, » 9.12.

Brüssel, am 23. März 1916.

102. Karl Lederer:

Zur Kenntnis der *p*-Anisyl-Tellurverbindungen.

(Eingegangen am 3. April 1916.)

Das Di-*p*-anisyltellurid wurde genau so wie die anderen Telluride durch Einwirkung von Tellurdibromid auf die entsprechende Grignard-Lösung dargestellt. Zur Reinigung wurde es in das Dibromid übergeführt und letzteres mit Hilfe von Methylmagnesiumjodid zum Tellurid reduziert. Das *p*-Anisyltellurid hat dadurch Interesse,