

starker Kalilauge eine bald erstarrende ölige Base (1.5 g), die aus 40 ccm siedendem Ligroin in 6-seitigen Täfelchen anschießt.

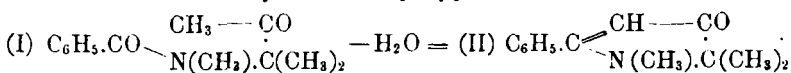
0.1416 g Sbst. (bei 50° getr.): 0.4000 g CO₂, 0.0947 g H₂O. — 0.1525 g Sbst.: 8.9 ccm N (17°, 764 mm).

C₁₃H₁₅NO. Ber. C 77.61, H 7.46, N 6.96.

Gef. » 77.07, » 7.43, » 6.83.

An Stelle des nach Abspaltung der beiden Carboxalkyl-Gruppen zu erwartenden [Benzoyl-methylamino] methyl-butanons (I) hat sich also durch Austritt von Wasser unter Ringschluß gebildet ein

Phenyl-trimethyl-pyrrolon (II),



Die Base löst sich leicht in Wasser ohne Reaktion, ebenso in den üblichen Lösungsmitteln, schmilzt bei 100° zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Erstarren wieder farblos wird, siedet bei 346—347° (Faden g. i. D.) und 768 mm unter allmählicher Zersetzung und bildet ein leicht lösliches Chlorhydrat, ein schwerer lösliches Nitrat in Nadeln und Schuppen, ein Platinsalz in Krystallkörnern sowie ein schwer lösliches Pikrat in langen flachen Nadeln vom Schmp. 147°.

Auch nach halbstündigem Kochen mit Jodwasserstoffsäure war eine Aufspaltung der Base unter Bildung von Benzoesäure nicht nachzuweisen.

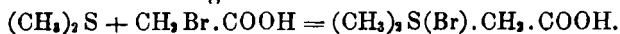
161. Karl Lederer: Aromatische Telluretin-Verbindungen. I.

(Eingegangen am 7. April 1913.)

Bei meinen Untersuchungen über die aromatischen Tellurverbindungen fand ich, daß sich die aromatischen Telluride mit Jodmethyl verbinden. Während die Ausbeuten an den neuen Verbindungen als quantitativ zu betrachten sind, liefert Jodäthyl mit Diphenyltellurid nur ganz geringe Mengen an Diphenyl-äthyl-telluroniumjodid¹⁾. Ich habe die Additionsfähigkeit aromatischer Telluride gegenüber Halogenverbindungen weiter verfolgt und gefunden, daß sich Diphenyltellurid mit Brom-essigsäure und deren Estern verbindet. Auf diese Weise erhält man die Telluretin-Verbindungen. Die analoge Klasse von Körpern ist bereits in der aliphatischen Reihe

¹⁾ Die Ergebnisse dieser Untersuchung werde ich demnächst mitteilen.

des Schwefels bekannt. Braun und Letts¹⁾ fanden, daß sich Dimethylsulfid mit Bromessigsäure verbindet:



Diesen Körper bezeichneten beide Forscher als Dimethyl-thetinbromid. Collie und Letts²⁾ haben gezeigt, daß sich auch der Methyl- und Äthylester der Bromessigsäure mit Dimethylsulfid vereinigt, und erhielten auf diese Weise die Ester des Dimethyl-thetinbromids. Letts³⁾ ließ Bromessigsäure auf die homologen Sulfide einwirken und fand, daß die Intensität und Vollständigkeit der Reaktion mit steigendem Molekulargewicht abnimmt, so daß beim Diisoamylsulfid erst beim Erwärmen Reaktion eintritt. Mit steigendem Molekulargewicht nimmt auch die Krystallisierbarkeit ab. Aliphatische Selenetinverbindungen, desgleichen die entsprechenden aliphatischen Telluretinverbindungen sind noch nicht dargestellt worden. Pope und Neville⁴⁾ haben das Phenyl-methyl-selenetinbromid beschrieben. Die entsprechenden rein aromatischen Verbindungen des Schwefels und Selenes scheinen nicht existenzfähig zu sein; trotz verschiedener Versuche gelang es mir nicht, die Bromessigsäure oder deren Ester mit Diphenylsulfid oder Diphenylselenid zu vereinigen.

Der Methylester der Bromessigsäure vereinigt sich mit Diphenyl-tellurid zu einer beständigen Verbindung. Das Bromatom dieser Verbindung kann gegen Chlor ausgetauscht werden. Auch andere Salze dieser Verbindung habe ich dargestellt, von denen jedoch nur das Pikrat ein gut krystallisierender Körper ist. Auch der Äthylester der Bromessigsäure verbindet sich mit Diphenyl-tellurid, jedoch ist der neue Äthylester nicht so beständig wie der entsprechende Methylester. Bromessigsäure gibt eine Verbindung, die aus sehr zerfließlichen Krystallen besteht. Bemerkenswert ist, die Einwirkung von Silberoxyd auf die Ester des Diphenyl-telluretinbromids. Das Bromatom wird bei gewöhnlicher Temperatur gegen die Hydroxylgruppe ausgetauscht unter gleichzeitiger Verseifung des Esters. Durch Einwirkung von Silberoxyd auf Diphenyl-telluretinbromid erhält man denselben Körper wie durch Einwirkung desselben auf deren Ester.

Experimenteller Teil.

Methylester des Diphenyl-telluretinbromids,
 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Te}(\text{Br}).\text{CH}_3.\text{COOCH}_3$

15 g Diphenyltellurid werden in 25 g Bromessigsäuremethylester gelöst. Beim Vermischen beider Körper wurde nicht die geringste

¹⁾ J. 1878, 681.

²⁾ J. 1878, 685.

³⁾ J. 1878, 863.

⁴⁾ P. Ch. S. 18, 198 [1902].

Temperaturänderung wahrgenommen. Die meistens klare Lösung wird nach 2—3 Tagen mit absolutem Äther versetzt, wobei sich die neue Verbindung meistens in Form eines schnell erstarrenden Harzes abscheidet. Die fein pulverisierte Substanz wird noch einige Stunden mit Äther überdeckt stehen gelassen. Die Ausbeute beträgt 21 g in den ätherischen Anteilen ließen sich nur manchmal geringe Mengen von Diphenyltellurid mittels Broms nachweisen, so daß die Reaktion als quantitativ verlaufen betrachtet werden kann. Das so erhaltene Produkt ist analysenrein, schmilzt bei 99—100°, kurz vorher tritt leichtes Sintern ein. In heißem Wasser ist der Methylester schwer löslich, beim Erkalten scheidet er sich zuerst ölig, dann sehr langsam in schönen dicken prismatischen Säulen aus. Der so umkrystallisierte Körper schmilzt bei 105—106°. Kochender Alkohol spaltet die Substanz in seine beiden Komponenten; in Chloroform ist das Bromid sehr leicht löslich.

0.1712 g Sbst.: 0.2616 g CO₂, 0.0522 g H₂O. — 0.1808 g Sbst.: 0.2750 g CO₂, 0.0570 g H₂O. — 0.2804 g Sbst.: 0.1220 g AgBr.

Ber. C 41.42, H 3.45, Br 18.41.

Gef. » 41.67, 41.48, » 3.38, 3.50, » 18.50.

Methylester des Diphenyl-telluretinchlorids,
(C₆H₅)₂Te(Cl).CH₂.COOCH₃.

Das Chlorid wird aus dem Bromid durch Kochen mit Silberchlorid erhalten. Aus Wasser krystallisiert es in schönen, prismatischen Säulen, die zu Drusen vereinigt sind. Die ersten Anteile sind allerdings ölig. Die mit Äther gewaschenen Krystalle sintern bei 109°, bei 115—116° schmelzen sie. In Chloroform ist die Substanz sehr leicht löslich.

0.1542 g Sbst.: 0.2626 g CO₂, 0.0577 g H₂O. — 0.1500 g Sbst.: 0.2533 g CO₂, 0.0528 g H₂O.

Ber. C 46.15, H 3.84.

Gef. » 46.44, 45.69, » 4.15, 3.99.

Die wäßrigen Lösungen des Chlorids geben mit Zinkchlorid und Goldchlorid Doppelsalze, die nur in harziger Form erhalten wurden. Quecksilberchlorid gibt einen öligen Niederschlag, der allmählich erstarrt; die im Vakuum getrocknete Substanz schmilzt bei 35—36° zu einer klaren Flüssigkeit. Die Analyse ergab, daß sich ein Molekül des Chlorids mit einem Mol. Quecksilberchlorid verbindet.

0.4300 g Sbst.: 0.2608 g AgCl.

(C₆H₅)₂Te $\begin{matrix} < \text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3 \\ < \text{Cl} \end{matrix}$ + HgCl₂. Ber. Cl 16.09. Gef. Cl 15.00.

Das Chloroplatinat wird als gelbbrauner Niederschlag erhalten, wenn man die wäßrige Lösung des Chlorids mit Platinchloridwasserstoffsäure versetzt. Die Substanz kann nicht umkrystallisiert werden; von 60° ab zersetzt sie sich.

0.1180 g Sbst.: 0.0838 g AgCl.

Ber. Cl 19.05. Gef. Cl 17.54.

Das Chromat wird als gelber Niederschlag erhalten, der bei 55° sintert und bei 72—73° schmilzt. Auch hier konnte die Substanz nicht umkrystallisiert werden.

0.1126 g Sbst.: 0.1697 g CO₂, 0.0375 g H₂O.

Ber. C 43.63, H 3.63.

Gef. » 41.10, » 3.70.

Das Bichromat wurde als orange gelbe, halbfeste Masse erhalten, die schnell erstarrt. Von einem Umkrystallisieren mußte abgesehen werden. Das Bichromat beginnt bei 60° zu sintern und schmilzt bei 115°.

0.1420 g Sbst.: 0.1990 g CO₂, 0.0407 g H₂O.

Ber. C 38.69, H 3.24.

Gef. » 38.22, » 3.18.

Methylester des Diphenyl-telluretinpikrats,
 $(C_6H_5)_2Te(CH_2.COOCH_3).C_6H_7(NO_2)_3.OH.$

Das Pikrat wird aus dem Chlorid durch Versetzen der wäßrigen Lösung mit Pikrinsäure erhalten. Aus Äthylalkohol krystallisiert es in schönen, gelben, zu Büscheln vereinigten Nadelchen, die bei 144—145° schmelzen.

0.1418 g Sbst.: 0.2264 g CO₂, 0.0434 g H₂O. — 0.1540 g Sbst.: 0.2448 g CO₂, 0.0420 g H₂O.

Ber. C 43.26, H 2.91.

Gef. » 43.54, 43.35, » 3.40, 3.03.

Äthylester des Diphenyl-telluretinbromids,
 $(C_6H_5)_2Te(Br).CH_2.CO_2.C_2H_5.$

5 g Diphenyltellurid werden in 10 g Bromessigsäure-äthylester gelöst und 2—3 Tage stehen gelassen. Bereits nach einigen Stunden beginnt die Krystallabscheidung. Beim Versetzen mit Äther wird eine größere Menge Krystallmehl gefällt. Die so erhaltene Substanz wird noch einige Stunden mit Äther überdeckt stehen gelassen. Die Ausbeute kann auch hier als quantitativ betrachtet werden; sie beträgt 7.5 g. Dieser Ester schmilzt bei 63—64° unter Zersetzung. Durch kochendes Wasser wird die Substanz in beide Komponenten gespalten. In Chloroform ist sie bereits in der Kälte spielend leicht löslich.

0.1842 g Sbst.: 0.2890 g CO₂, 0.0660 g H₂O. — 0.4202 g Sbst.: 0.1756 g AgBr.

Ber. C 42.80, H 3.79, N 17.83.

Gef. » 42.78, » 3.79, » 17.77.

Diphenyl-telluretinbromid, $(C_6H_5)_2Te(Br).CH_2.COOH.$

5 g Diphenyltellurid wurden mit 10 g in Äther gelöster Bromessigsäure versetzt. Nach einigen Stunden scheiden sich schöne,

glitzernde Blättchen aus, später eine halbfeste, zerfließliche Masse. Nach 2 Tagen ist die Reaktion quantitativ verlaufen, es ließ sich kein freies Diphenyltellurid nachweisen. Das Bromid konnte nicht in fester Form erhalten werden. In Chloroform ist es sehr schwer löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten in vierseitigen Tafeln aus, die aber sofort zerfließen. Aus dem Bromid wurde das Chlorid erhalten, jedoch in sehr unreinem Zustande, wie aus der Analyse zu schließen war. Desgleichen konnte kein analysenreines Pikrat oder Chloroplatinat dargestellt werden.

Diphenyl-telluretin, $(C_6H_5)_2Te(OH).CH_3.COOH$.

5 g Diphenyl-telluretinbromid werden mit 45 ccm Wasser und 2 g Silberoxyd 4 Tage lang geschüttelt. Man erhält so eine neutrale Flüssigkeit, aus der im Vakuum schöne Nadeln krystallisieren, die bei 100° sintern und bei $117-118^\circ$ schmelzen (I). In Benzol, Toluol und Ligroin, desgleichen in Äther, ist die neue Substanz unlöslich, in Chloroform löst sie sich dagegen beim Erwärmen.

2 g Methyl ester wurden in 20 ccm Wasser aufgeschlemmt und mit einem halben Gramm Silberoxyd versetzt und 3 Tage lang geschüttelt. Es bildet sich eine schwach alkalisch reagierende Flüssigkeit, beim Verdampfen im Vakuum erhält man Krystallnadeln, die bei 95° sintern und bei $111-112^\circ$ schmelzen (II). Das analoge Resultat ergibt der Äthylester (III). Mit Säuren bilden sich die Salze zurück, mit Kaliumjodid bildet sich scheinbar ein halbfestes Jodid, das noch nicht untersucht wurde. Mit Alkalien oder Salzen konnten keine neuen analysenreinen Verbindungen erhalten werden.

0.1654 g Sbst.: 0.2820 g CO_2 , 0.0602 g H_2O . — 0.1536 g Sbst.: 0.2601 g CO_2 , 0.0544 g H_2O . — 0.1565 g Sbst.: 0.2707 g CO_2 , 0.0578 g H_2O . — 0.1477 g Sbst.: 0.2581 g CO_2 , 0.0524 g H_2O .

Ber. C 46.99,

H 3.91.

Gef. » I. 47.17, 46.18, II. 47.65, III. 46.49, » 4.10, 3.43, 3.94, 4.04.

Brüssel, am 2. April 1913.