

ammonium-Methylsulfat nach dessen Umkrystallisieren aus Alkohol durch Brom-Bromkalium aus wäßriger Lösung gefällt und aus Alkohol in goldgelben Schuppen erhalten. Gleich dem Diazoniumtribromid ist es in Wasser nur sehr schwer unter Abspaltung von Brom löslich, und im Exsiccator über Kalk so haltbar, daß selbst ein zwei Monate altes Präparat zufolge der Analyse nur eine sehr geringe Menge Brom verloren hatte.

$C_6H_5.N(CH_3)_3Br_3$. Ber. Br 63.8. Gef. Br 63.4.

Dieses quaternäre Ammoniumtribromid ist also von dem einfachen Ammoniumtribromid ebenso verschieden, wie das Diazoniumtribromid, das wegen dieser Verschiedenheit nach Chattaway Tribromphenylhydrazin sein soll. Da aber für das Trimethylphenylammoniumtribromid eine analoge Formel selbstverständlich hinwegfällt, so ist auch die Ansicht Chattaways, daß die Verbindungen ArN_3Br_3 und NH_4Br_3 nicht gleich konstituiert sein können, hinfällig. Sie sind gleich konstituiert, und ihre graduelle Verschiedenheit als Ammoniumtribromide wird nur durch die Verschiedenheit ihrer Kationen hervorgerufen.

170. Karl Lederer: Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Tellurdihalogene.

(Eingegangen am 13. Juli 1915.)

Krafft und seine Schüler waren die ersten, die aromatische Telluride darstellten. Durch Einwirkung von Tellur auf Quecksilber-aryle gelang es ihnen, diese Verbindungen zu erhalten¹⁾:



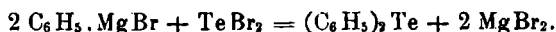
Diese Methode liefert gute Ausbeuten, wenn man von äußerst fein pulverisiertem Tellur ausgeht, aber die Darstellung der Quecksilberverbindungen ist nicht einfach. Die Methode von Pfeiffer führt nur in einzelnen Fällen zu den gewünschten Verbindungen, wie die neuesten Untersuchungen ergeben²⁾.

Ich habe gefunden, daß man Diphenyltellurid in ziemlich guter Ausbeute erhält, wenn man auf Phenylmagnesiumbromid Tellurdihalogene einwirken läßt. Das Phenyltellurid wurde zu

¹⁾ B. 27, 1769 [1894]; 28, 1670—1675 [1895].

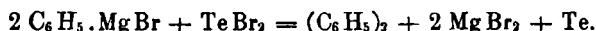
²⁾ Bei der Einwirkung von Quecksilberchlorid auf *o*-Xylylmagnesiumbromid erhielt ich ausschließlich das *o*-Xylylquecksilberbromid.

das Dibromid übergeführt, das durch Krystallisation leicht rein erhalten werden kann. Die Ausbeuten an Dibromid betrugen in allen drei Fällen 60 %; bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumjodid auf Tellurdijodid war die Ausbeute besser:

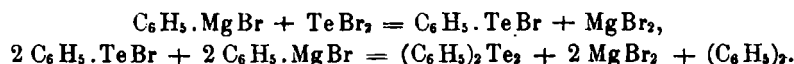


Das Dibromid wurde in Wasser gelöst und mit Natriumbisulfid reduziert. Auf diese Weise erhält man reines Diphenyltellurid in quantitativer Ausbeute.

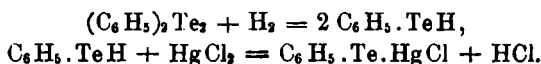
Neben dem Phenyltellurid bilden sich Diphenyl und Tellur in erheblichen Mengen neben etwas Phenyltellurid. Das Diphenyl entsteht hauptsächlich bei der Reduktion der Telluridhalogene zu Tellur:



Das Diphenyltellurid kann man sich folgendermaßen entstanden denken:



Das Diphenyltellurid ist das erste Ditellurid, welches bis jetzt erhalten wurde. Durch Reduktion in alkoholischer Lösung mittels Natriums gelang es mir, Phenyltellurid zu erhalten, welches in das Quecksilberchloridsalz übergeführt wurde:



Durch Oxydation des Ditellurids mittels Salpetersäure erhielt ich die salpetersaure Phenyltellurinsäure. Die entsprechende Selenverbindung ist bereits von Krafft und Lyons dargestellt worden¹⁾.

Die Selenverbindung wurde in Form des Hydrats erhalten, während die Tellurverbindung in Form des Anhydrids erhalten wurde:



Das Gleiche gilt von den freien Säuren²⁾.

Die Phenyltellurinsäure hat also dieselbe Konstitution wie die Phenylsulfinsäure.

Vor einiger Zeit habe ich gezeigt, daß sich die aromatischen Telluride mit Jodmethyl vereinigen. Anschließend an diese Versuche ließ ich Benzylbromid auf das Diphenyltellurid einwirken und erhielt durch Vereinigung beider das Diphenylbenzyltelluroniumbromid.

¹⁾ B. 29, 427 [1896].

²⁾ B. 30, 2828—2834 [1897].

Experimentelles.

Tellurbromid und Phenylmagnesiumbromid.

In eine aus 130 g (4 Mol) Brombenzol und 20.7 g (4 Mol) Magnesium in 500 ccm absolutem Äther bereitete Grignard-Lösung werden langsam 60 g (1 Mol) Tellurdibromid eingetragen. Die Reaktion verläuft sehr stürmisch, das Tellurdibromid geht zum größten Teil in Lösung. Nach 2—3-stündigem Kochen wurde unter guter Kühlung mit Eiswasser zersetzt, der schwarze Schlamm gut mit Äther digeriert, die ätherischen Lösungen wiederholt mit Wasser durchgeschüttelt. Der Äther, das gebildete Benzol und geringe Mengen Brombenzol werden bei gewöhnlichem Druck durch Destillation im Kohlen säurestrom entfernt. Bei der Destillation im Vakuum bei 14—15 mm destilliert zwischen 130—160° das Diphenyl über, das aber mit etwas Diphenyltellurid verunreinigt ist. (Trennung durch Wasserdampfdestillation oder mit HgCl_2 und Fällen des Überschusses mit KOH .) Die Ausbeute beträgt 15.3 g. Von 160° ab destilliert das Diphenyltellurid, welches noch etwas Diphenyl enthält, bei 180—182° geht die Hauptmenge über, bei 190° unterbricht man die Destillation. Das Diphenyltellurid ist rötlich gefärbt und enthält neben dem Diphenyl noch etwas Ditellurid. Zur Reinigung wird das Tellurid in das Dibromid oder besser in das Dichlorid übergeführt. Die Ausbeute an Dibromid betrug 56 g, also rund 60 %.

Der Kolbenrückstand besteht aus Tellur und dem Ditellurid. Das Ditellurid wird aus heißem Äther umkrystallisiert, die Ausbeute beträgt 2 g. Der gut mit Äther digerierte Schlamm wird mit verdünnter Salzsäure versetzt, um das Magnesiumhydroxyd zu lösen. Der Rückstand besteht aus Tellur, dem man noch etwas Diphenyltelluridjodid durch Kochen mit Alkohol entziehen kann. Die Ausbeute an Tellur betrug 5.7 g. Schüttelt man die salzsaure Lösung mit Äther, so lösen sich darin Diphenyltelluroniumsalze, welche mit Natriumbisulfit Diphenyltellurid geben. (Charakterisiert wird es durch die Überführung in das Dibromid.) Die Bildung dieser vierwertigen Tellurverbindungen rührt von der Oxydation durch den Sauerstoff der Luft her. Versetzt man die ausgeätherte, salzsaure Lösung mit Natriumbisulfit, so kann man daraus noch Tellur ausscheiden.

Tellurchlorid und Phenylmagnesiumbromid.

Zu einer aus 190 g Brombenzol und 30.2 g Magnesium bereiteten Grignard-Lösung fügt man langsam 60 g fein pulverisiertes Tellurdichlorid, kocht 2—3 Stunden und verfährt wie vorher. Die Ausbeute an Diphenyl betrug 17 g, an Diphenyltelluroniumdibromid

81 g, also rund 60 %. Es gelang ferner, 1.6 g Ditellurid zu erhalten.

Tellurjodid und Phenylmagnesiumbromid.

100 g Brombenzol, 15.9 g Magnesium wurden wie üblich in Reaktion gebracht. Diese Lösung versetzt man langsam mit 60 g Tellurdijodid und verfährt wie vorher. Die Ausbeute an Diphenyl-telluroniumdibromid betrug 43.2 g, also rund 60 %; die Ausbeute an Ditellurid $1\frac{1}{2}$ g.

Tellurdijodid und Phenylmagnesiumjodid.

130 g Jodbenzol und 15.9 g Magnesium wurden wie üblich in Reaktion gebracht. Dieser Lösung fügt man langsam 60 g Tellurdijodid zu und verfährt wie vorher. Die Ausbeute an Diphenyl betrug 12.4 g an Diphenyl-telluronium-dibromid 48.4 g, also rund 70 %; ferner gelang es, 2.2 g Ditellurid zu erhalten.

Diphenyl-tellurid, $(C_6H_5)_2Te$.

100 g Dibromid werden in Wasser gelöst, dem man zweckmäßig etwas Natronlauge zufügt. Die heiße Lösung wird in in Wasser gelöstes Natriumbisulfit gegossen. Die Reduktion erfolgt augenblicklich. Nach dem Erkalten wird das Diphenyltellurid ausgeäthert, mit verdünnter Natronlauge gewaschen, über Stangenkali getrocknet und im Kohlensäurestrom destilliert. Das Diphenyltellurid wurde in Form eines gelbstichigen Oeles erhalten, das bei 14 mm bei 182° destilliert. In Äther ist es sehr leicht löslich, in Alkohol dagegen löst es sich nur beim Erwärmen und scheidet sich beim Erkalten zum Teil wieder aus. Aus 100 g Dibromid wurden fast 60 g Tellurid erhalten. Diese Verbindung wurde bereits von Krafft und Lyons dargestellt.

Diphenyl-ditellurid, $(C_6H_5)_2Te_2$.

Das Ditellurid krystallisiert aus Äther in schönen, langen, blutroten Fasern, die manchmal büschelartig vereinigt sind. Der Äther muß wiederholt eingeeengt werden, da das Ditellurid darin nicht allzu schwer löslich ist. Es schmilzt zwischen 53° und 54° und ist in Alkohol schwer löslich. Äther ist zum Umkrystallisieren am geeignetsten.

0.1835, 0.2012 g Sbst.: 0.2949, 0.2590 g CO_2 , 0.0350, 0.0432 g H_2O .

$C_{12}H_{10}Te_2$. Ber. C 35.20, H 2.44, Te 62.34.

Gef. » 34.91, 35.01, » 2.12, 2.39, » 62.05.

Phenyl-tellurol-Quecksilberchlorid, $C_6H_5.Te.HgCl$.

3 g Ditellurid werden in 250 ccm Alkohol gelöst und unter Kühlung 5 g Natrium eingetragen. Das Ditellurid zerfällt zum größten

Teil in Tellur und Diphenyltellurid, aber es bildet sich doch etwas Tellurol. Die alkoholische Lösung wird mit Wasser versetzt, gut ausgeäthert, filtriert und hierauf mit verdünnter Salzsäure versetzt. Es tritt leichte Trübung ein. Man äthert aus und schüttelt mit einer Lösung von Quecksilberchlorid. Es bildet sich sofort ein gelber, amorpher Niederschlag, der in heißem Methylalkohol schwer löslich ist; beim Erkalten scheidet sich wieder ein gelber, amorpher Niederschlag aus, der ziemlich beständig ist. Von 90° ab tritt Zersetzung ein. Bei der Darstellung des Tellurols bis zur Überführung in das Quecksilberchloridsalz ist Sauerstoffzutritt möglichst zu vermeiden.

0.1440 g Sbst.: 0.0916 g CO₂, 0.0212 g H₂O.

C₆H₅TeHgCl. Ber. C 16.36, H 1.13.

Gef. » 16.76, » 1.58.

Salpetersaure Phenyl-tellurinsäure, C₆H₅.Te $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{NO}_3 \end{smallmatrix}$.

1 g Ditellurid wird in 35 ccm am Wasserbad erwärmte 65-prozentige, absolut halogenfreie Salpetersäure eingetragen, kalte Salpetersäure wirkt auf das Ditellurid kaum ein; das Ditellurid wird rasch oxydiert, man kocht nach beendeter Oxydation noch ¼ Stunde am Wasserbade und verdampft den Rest im Vakuum über festem Kali. Die salpetersaure Phenyltellurinsäure wurde in Form kleiner Nadeln erhalten. Sie schmilzt bei 232—233° unter vorhergehendem Sintern von 229° ab. Die salpetersaure Phenyl-tellurinsäure ist in Xylol, Benzol und Toluol unlöslich, in Wasser ist sie sehr schwer löslich, leichter dagegen in Alkohol.

0.1738, 0.1406 g Sbst.: 0.1577, 0.1329 g CO₂, 0.0298, 0.0277 g H₂O.

C₆H₅TeNO₄. Ber. C 25.46, H 1.76.

Gef. » 24.75, 25.78, » 1.92, 2.20.

Phenyl-tellurinsäure, C₆H₅.Te $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$.

Die salpetersaure Säure wird in *n*-Natronlauge gelöst und der Überschuß mit *n*-Salzsäure zurücktitriert. Die freie Säure scheidet sich in Form eines weißen Pulvers aus, das mit Wasser gewaschen und getrocknet zwischen 210° und 211° unter vorhergehendem Sintern von 205° ab schmilzt. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist die Säure unlöslich, löst sich aber leicht in Säuren und Alkalien.

0.1470 g Sbst.: 0.1645 g CO₂, 0.0147 g H₂O.

C₆H₅TeO₃. Ber. C 30.31, H 2.52.

Gef. » 30.51, » 2.97.

Diphenyl-benzyl-telluroniumbromid, $(C_6H_5)_2Te \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot C_6H_5 \\ Br \end{smallmatrix}$.

5 g Diphenyltellurid werden in 10 g Benzylbromid gelöst und 5 Tage stehen gelassen. Es bildet sich eine krystallinische Ausscheidung, die sich auf Zusatz von Äther vermehrt. Nach dem Waschen mit Äther wird die Substanz fein pulverisiert und noch 24 Stunden mit Äther überdeckt stehen gelassen. Dieser Körper schmilzt beim ziemlich raschen Erhitzen zwischen 90° und 91° unter vorhergehendem Sintern von 83° ab. Die Substanz ist in Chloroform sehr leicht löslich, dagegen kaum in Wasser. Schüttelt man diese Substanz in wäßriger Suspension mit Silberoxyd, so erhält man das betreffende Hydroxyd in Form eines gelblichen, in Wasser sehr leicht löslichen Öles. Dieses Öl gibt mit Pikrinsäure versetzt ein in Wasser und in Alkohol schwer lösliches Pikrat, das nicht weiter untersucht wurde.

0.1650 g Sbst.: 0.3070 g CO₂, 0.0570 g H₂O.

C₁₉H₁₇TeBr. Ber. C 50.38, H 3.75.

Gef. • 50.74, • 3.83.

Brüssel, den 11. Juli 1915.

171. Erwin Ott: Über das β -Lacton der asymmetrischen Dimethyl-äpfelsäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Zürich.]

(Eingegangen am 26. Juli 1915.)

Das β -Lacton der *asymm.* Dimethyl-äpfelsäure wurde als erstes β -Lacton der Fettreihe von Baeyer und Villiger dargestellt¹⁾. Wie bald darauf Fichter und Hirsch nachwiesen²⁾, entzieht sich diese β -Lactonsäure bei der Destillation durch die Umlagerung in das als γ -Lacton stabilere, isomere Dimethyl-äpfelsäure-anhydrid der β -Lactonspaltung:



Im Hinblick auf die kürzlich aufgefundene Ketonspaltung³⁾ einer Klasse von β -Lactonsäuren, deren Grundkörper, die β -Oxy-isopropylmalonlactonsäure, dem β -Lacton der *asymm.* Dimethyl-äpfelsäure isomer ist, war es von Interesse, zum Vergleich auch die Spaltungsrichtung

¹⁾ B. 30, 1955 [1897].

²⁾ B. 33, 3273 [1900].

³⁾ A. 401, 159 [1913].