

231. Karl Lederer: Aromatische Telluretin-Verbindungen. III. (Schluß.)

(Eingegangen am 22. Oktober 1915.)

Vor einiger Zeit habe ich gezeigt, daß sich Brom-essigsäure sowie deren Ester mit Diphenyl-tellurid verbinden¹⁾. In einer zweiten Abhandlung habe ich Verbindungen mit α -Brom-propionsäureestern und mit α -Brom-isobuttersäure-methylester beschrieben²⁾.

Ich habe die Arbeit fortgesetzt und die Einwirkung von Jod-essigsäure-äthylester auf Diphenyl-tellurid untersucht. Zuerst bildet sich etwas Diphenyl-telluroniumdijodid. Dies ist leicht erklärlich, da der Jodessigsäure-äthylester leicht Jod abscheidet. Bemerkenswert ist, daß sich Diphenyl-tellurid nicht im Dunklen mit dem Jodester vereinigt, die Vereinigung erfolgt erst bei Lichtzutritt. Auch die α -Brom-propionsäure und α -Brom-buttersäure vereinigen sich beim leichten Erwärmen mit Diphenyl-tellurid, bei der Einwirkung von α -Brom-propionsäure wurde auch die Bildung von Diphenyl-telluroniumdibromid beobachtet. Beide neuen Substanzen wurden nicht rein erhalten und waren amorph.

Die Äthylester der α -Brombuttersäure und der α -Bromisobuttersäure vereinigen sich gleichfalls mit Diphenyl-tellurid zu amorphen Verbindungen. Der Methyl- und Äthylester der Brom-essigsäure vereinigt sich gleichfalls mit *p*-Tolyltellurid. Die Methylverbindung krystallisiert mit einem zweiten Molekül Bromessigsäure-methylester, der nur schwer zu entfernen ist. Die Vereinigung mit den beiden Estern erfolgt durchaus nicht quantitativ wie bei der Einwirkung auf Diphenyl-tellurid. Die Bromessigsäure gibt mit *p*-Tolyltellurid neben der Telluretinverbindung das Dibromid. Der Methylester der Brom-essigsäure scheint sich nicht mit dem *o*-Tolyltellurid zu vereinigen, die Methylgruppe in *ortho*-Stellung wirkt zweifellos hindernd.

Vor einem Jahre habe ich eine Anzahl Triaryltelluroniumsalze beschrieben und nun auch die Hydroxyde dargestellt, die aber nicht in analysenreinem Zustande erhalten wurden, dagegen konnten die Pikrate in gut krystallisierter Form erhalten werden.

Experimenteller Teil.

Äthylester des Diphenyl-telluretinjodids,
(C₆H₅)₂TeJ.CH₂.CO₂C₂H₅.

1 ccm Diphenyl-tellurid wird mit 3 ccm Jodessigsäure-äthylester versetzt. Nach einigen Tagen scheiden sich schöne granatrote Krystalle

¹⁾ B. 47, 1358—1362 [1914]. ²⁾ B. 47, 1810—1812 [1914].

aus, jedenfalls Diphenyl-telluroniumdijodid, einige Tage später beginnt die Abscheidung eines hellgelben, sehr fein krystallinischen Körpers, der allmählich die ganze Flüssigkeit erfüllt. Bei weiterem Stehen verschwinden die roten Krystalle, sie gingen in den gelben Körper über, was nach 3 Wochen der Fall war. Beim Versetzen mit absolutem Äther wurde 1 g der neuen Verbindung erhalten, jedoch gibt dieselbe um 3% zu hohe Jodwerte, der angewandte Jodester war frei von Jod, derselbe Versuch wurde im Dunklen ausgeführt, die roten Krystalle bildeten sich wieder, aber die Telluretinverbindung schied sich auch nach 3-wöchentlichem Stehen nicht aus. Der Ansatz wurde jetzt dem gewöhnlichen Tageslicht ausgesetzt, schon nach 2—3 Tagen schied sich die neue Verbindung aus, die neue Substanz wurde zweimal aus Chloroform-Petroläther umgefällt, die Mutterlaugen schieden das Dijodid aus, die erste mehr, die zweite weniger. Das Jodid ist in Chloroform leicht löslich und schmilzt bei 110° unter Zersetzung.

0.1746 g Sbst.: 0.0848 g AgJ.

$C_{18}H_{17}O_2TeJ$. Ber. J 25.61. Gef. J 26.25.

Diphenyl- α -propionyl-telluretinbromid,
 $(C_6H_5)_2TeBr.CH(CH_3).CO_2H$.

2 g Diphenyl-tellurid werden in 4 g α -Brompropionsäure gelöst und durch 12 Stunden auf 60° erwärmt. Die Lösung färbt sich gelb, es schieden sich Krystalle von Diphenyl-telluroniumdibromid aus, die an den Wänden des Gefäßes hafteten. Beim Versetzen mit absolutem Äther bildet sich ein weißer käsiger Niederschlag, der leicht von den gelben Krystallen getrennt werden kann. Der weiße Niederschlag wird in kaltem Chloroform gelöst und mit Äther gefällt abfiltriert, 24 Stdn. mit Äther überdeckt stehen gelassen; dann gut über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet. Die neue Substanz ist ein weißes amorphes Pulver, das bei 50° sintert, bei 98° ist sie geschmolzen. Die Analysen ergaben keine guten Resultate.

Diphenyl- α -butyryl-telluretinbromid,
 $(C_6H_5)_2TeBr.CH(CH_2.CH_3).CO_2H$.

Diese Verbindung wurde genau so wie die vorige bereitet, jedoch wurde hierbei die Bildung des Dibromids nicht beobachtet. Diese Substanz verharzt sehr leicht, ist in Chloroform spielend leicht löslich, sintert gegen 55° und schmilzt zwischen 84—85°. Die Ausbeute war so gering, daß von einer Analyse abgesehen werden mußte.

Äthylester des Diphenyl- α -butyryl-telluretinbromids,
 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TeBr} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$.

2 g Diphenyl-tellurid werden in 4 g α -Brombuttersäureäthylester gelöst und 10 Stunden auf 60—70° erwärmt, das dicke Öl wird dann mit absolutem Äther versetzt, der Niederschlag filtriert und nochmals 24 Stunden mit Äther überdeckt stehen gelassen und dann durch mehrere Tage im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Der Äthylester stellt ein weißes amorphes Pulver dar, das in Chloroform spielend leicht löslich ist, bei 142—143° schmilzt er, von 114° ab schrumpft er zusammen.

0.1450 g Subst.: 0.2340 g CO_2 , 0.0534 g H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{TeO}_2\text{Br}$. Ber. C 45.33, H 4.40.

Gef. » 44.01, » 4.04.

Äthylester des Diphenyl- α -isobutyryl-telluretinbromids,
 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TeBr}[\text{C}(\text{CH}_3)_2] \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$.

Diese Substanz wurde genau so wie die vorige bereitet. Sie stellt ein weißes amorphes Pulver dar, das in Chloroform spielend leicht löslich ist, beim Erhitzen sintert es gegen 95°, gegen 130° hat sich ein dickes Öl gebildet.

0.2024 g Subst.: 0.0780 g AgBr.

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{TeO}_2\text{Br}$. Ber. Br 16.79. Gef. Br 16.40.

Methylester des Di-*p*-tolyl-telluretinbromids,
 $(p\text{-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TeBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$.

2 g Di-*p*-tolyltellurid werden in 4 g Bromessigsäuremethylester gelöst und sich selbst überlassen. Manchmal hat sich schon nach 24 Stunden eine weiße krystallische Masse ausgeschieden, öfters dauert es länger. Nach 5 Tagen wird das Ganze mit absolutem Äther versetzt, wodurch noch weißes Krystallmehl gefällt wird. Die weißen Krystalle werden zerdrückt und noch 24 Stunden mit Äther überdeckt stehen gelassen. Ausbeute 1.9 g. Die Analyse ergab zu hohe Bromwerte. Die Substanz mußte 3-mal in Chloroform gelöst und mit Äther bis zur Krystallisation versetzt werden. Der Methylester krystallisiert so in warzenförmigen Gebilden. Unter dem Mikroskop erscheint die Substanz in Form von zu Drusen vereinigten Prismen. Der Methylester ist nur schwer vom zweiten Molekül Bromessigsäuremethylester zu befreien. Diese Substanz sintert gegen 88° und schmilzt zwischen 92° und 93° bei mäßig raschem Erhitzen.

0.1740 g Sbst.: 0.2800 g CO₂, 0.0640 g H₂O. — 0.2040 g Sbst.: 0.0838 g AgBr.

C₁₇H₁₉TeO₂Br. Ber. C 44.10, H 4.10, Br 17.29.

Gef. » 43.88, » 4.08, » 17.45.

Wie vorhin erwähnt krystallisiert aus der Lösung des Tellurids in Bromessigsäuremethylester eine weiße krystallinische Substanz. Wird diese auf Ton gepreßt, getrocknet und analysiert, so ergibt sich, daß es sich um die erwartete Telluretinverbindung handelt, die noch ein zweites Molekül Bromessigsäuremethylester enthält. Diese Substanz sintert bei 64°, bei 68° schmilzt sie.

0.1906 g Sbst.: 0.1121 g AgBr.

C₁₇H₁₉TeO₂Br + CH₂Br · CO₂CH₃. Ber. Br 25.99. Gef. Br 25.03.

Äthylester des Di-*p*-tolyl-telluretinbromids,
(*p*-CH₃ · C₆H₄)₂TeBr · CH₂ · CO₂C₂H₅.

2 g *p*-Tolyltellurid werden in 4 g Bromessigsäureäthylester gelöst und 8 Tage stehen gelassen. Es findet keine Krystallausscheidung statt. Fügt man jetzt zu dieser Lösung 10—15 ccm absoluten Äther, so krystallisiert die neue Verbindung in Form von zu Drusen vereinigten Krystallen. Die Ausbeute ist gering, beträgt nur 0.6—0.7 g. Die neue Substanz löst sich leicht in Chloroform und schmilzt bei 102—103° unter vorhergehendem Sintern von 97° ab.

0.1820 g Sbst.: 0.0742 g AgBr.

C₁₈H₂₁TeO₂Br. Ber. Br 16.78. Gef. Br 17.35.

Di-*o*-tolyl-methyl-telluroniumchlorid,
(*o*-CH₃ · C₆H₄)₂TeCl · CH₃.

Diese Substanz wird durch Kochen des Jodides mit Chlorsilber in Wasser dargestellt. Beim langsamen Verdunsten krystallisiert das Chlorid in Form von vierseitigen Tafeln, die öfters quadratische Form annehmen. Dieser Körper schmilzt bei 93° in seinem Krystallwasser erstarrt wieder und schmilzt dann bei 148°. Das Chlorid krystallisiert mit 2 Molekülen Krystallwasser, die es aber langsam verliert, die Krystalle verwittern allmählich.

0.1751, 0.1388, 0.1413, 0.1817 g Sbst.: 0.2961, 0.2332, 0.2438, 0.3074 g Sbst.: 0.0789, 0.0584, 0.0585, 0.0834 g H₂O, 0.2035, 0.1985 g Sbst.: 0.0744, 0.0738 g AgCl.

C₁₅H₁₇TeCl. (I. 1 H₂O, II. 1½ H₂O, III. 2 H₂O.)

Ber. C 47.61, 46.51, 45.44, H 5.06, 5.21, 5.34, Cl 9.38, 9.16, 8.95.

Gef. » 46.12, 45.82, 47.05, 46.14, » 5.04, 4.71, 4.60, 5.09, » 9.04, 9.20.

Aus Chloroform krystallisiert das Chlorid mit ½ Molekül Chloroform und schmilzt dann bei 155—156° unter Zerfall in beide Komponenten.

0.1347 g Sbst.: 0.2214 g CO₂, 0.0520 g H₂O. — 0.1537 g Sbst.: 0.1285 g AgCl.

C₁₅H₁₇TeCl + 1/2 CHCl₃. Ber. C 44.32, H 4.17, Cl 21.14.

Gef. » 44.82, » 4.28, » 20.62.

Das basische Zinkchloriddoppelsalz schmilzt bei 186–187° unter Zersetzung. Dies Doppelsalz wurde bereits früher beschrieben ¹⁾.

Triphenyl-telluroniumhydroxyd. Das Hydroxyd wurde durch Kochen des Jodides mit Silberoxyd in wäßriger Lösung dargestellt. Das Hydroxyd wurde nur in Form eines Harzes erhalten, das nicht erstarrte, die wäßrige Lösung reagiert alkalisch.

Das Pikrat wurde aus dem Hydroxyd durch Versetzen mit Pikrinsäure erhalten. Es ist in Wasser sehr schwer löslich, in siedendem Alkohol weniger schwer löslich und krystallisiert beim Erkalten in Form schöner breiter Nadeln von gelber Farbe. Das Pikrat schmilzt bei 160°, von 158° ab sintert es. Zur Analyse wurde es bei 110° getrocknet.

0.2132 g Sbst.: 0.3830 g CO₂, 0.0574 g H₂O.

C₂₄H₁₇TeN₃O₇. Ber. C 49.10, H 2.89.

Gef. » 48.99, » 2.99.

Das Tri-*p*-tolyl-telluroniumhydroxyd wurde in Form eines gelblichen rasch erstarrenden Harzes erhalten, das bei 110°, unter vorhergehendem Sintern von 95° ab schmilzt, bei 128° schäumt die Substanz stark auf. Bei der Analyse wurden zu niedrige Werte für Kohlenstoff erhalten.

Das Pikrat krystallisiert aus Alkohol in Form langer Prismen, es ist in Wasser sehr schwer löslich und schmilzt bei 194–195° unter vorhergehendem Sintern von 190° ab. Zur Analyse wurde das Pikrat bei 110° getrocknet.

0.1586, 0.1612 g Sbst.: 0.2978, 0.3020 g CO₂, 0.0631, 0.0529 g H₂O.

C₂₇H₂₃TeN₃O₇. Ber. C 51.55, H 3.65.

Gef. » 51.21, 51.09, » 4.45, 3.67.

Tri-*o*-tolyl-telluroniumsalze.

Das Hydroxyd wurde nur in Form eines Harzes erhalten.

Das Pikrat ist in Wasser wenig löslich und krystallisiert aus Alkohol in Form schöner langer, gelber Prismen, aus Wasser in Form kleiner feiner Nadeln. Es schmilzt bei 182° unter vorhergehendem Sintern von 180° ab.

0.1637 g Sbst.: 0.3026 g CO₂, 0.0527 g H₂O.¹⁾

C₂₇H₂₃TeN₃O₇. Ber. C 51.55, H 3.65.

Gef. » 50.41, » 3.60.

¹⁾ A. 399, 273.

Das Chlorid wurde durch Kochen des Jodides mit Silberchlorid in wäßriger Lösung erhalten. Es wurde in absolutem Alkohol gelöst und bis zur Trübung mit absolutem Äther versetzt. Es krystallisiert so in dicken Säulen. Das Chlorid schmilzt zwischen 175—176°, zur Analyse wurde es bei 120° getrocknet.

0.1838 g Sbst.: 0.3867 g CO₂, 0.0746 g H₂O.

C₂₁H₂₁TeCl. Ber. C 57.80, H 4.80.

Gef. » 57.38, » 4.54.

Das Bromid wurde durch Fällung des Chlorides mit Kaliumbromid erhalten, es ist in Wasser ziemlich schwer löslich. Zur Krystallisation wurde es in absolutem Alkohol gelöst und bis zur Trübung mit absolutem Äther versetzt. Es schmilzt zwischen 197—198°, von 193° an sintert es. Zur Analyse wurde es bei 120° getrocknet.

0.1022 g Sbst.: 0.1940 g CO₂, 0.0412 g H₂O.

C₂₁H₂₁TeBr. Ber. C 52.44, H 4.37.

Gef. » 52.73, » 4.47.

Di-*p*-tolyl-telluretinbromid, (*p*-CH₃.C₆H₄)₂TeBr.CH₃.CO₂H.

4 g Bromessigsäure und 2 g Tellurid werden in 10 ccm Äther gelöst und 5 Tage stehen gelassen. Neben der Telluretinverbindung scheidet sich das Dibromid aus, welches mit kaltem Chloroform entfernt werden konnte, es gelang nicht, die Telluretinverbindung rein zu erhalten.

Der Methylester der Bromessigsäure vereinigt sich nicht mit dem *o*-Tolytellurid, selbst wenn man beide Substanzen längere Zeit bis zum gelinden Sieden erwärmt.

Brüssel, am 19. Oktober 1915.

232. Fr. Fichter und Theodor Lichtenhahn: Elektrolyse der Alkalisalze fetter Sulfo-carbonsäuren¹⁾.

(Eingegangen am 16. Oktober 1915.)

Die Alkalisalze der Essigsäure und ihrer Homologen liefern an Platinanoden bei genügend hoher Stromdichte neben Kohlendioxyd gesättigte, durch Synthese entstandene Kohlenwasserstoffe. Bei substituierten Essigsäuren verläuft je nach der Natur des Substituenten die Reaktion manchmal in ähnlichem Sinne. Es interessierte uns nun, in dieser Beziehung das Verhalten von Sulfo-carbonsäuren zu

¹⁾ Vorläuf. Mitt. Z. El. Ch. 20, 471 [1914].