

α, β' -Dibenzoyl-pyridin. Aus Alkohol spießige Krystalle, Schmp. 123°. Sehr schwache Base. Chloroplatinat aus 25-prozentiger Salzsäure zerfällt schon beim Behandeln mit kaltem Wasser in seine Komponenten, auch beim Liegen an der Luft.

0.1606 g Sbst.: 0.4635 g CO₂, 0.0695 g H₂O. — 0.1445 g Sbst.: 6.5 ccm N (21°, 760 mm).

C₁₉H₁₃O₂N. Ber. C 79.17, H 4.86, N 4.88.

Gef. » 78.71, » 4.84, » 5.22.

Di-hydrazon aus Alkohol. Schmp. 129°, sehr unscharf.

0.1036 g Sbst.: 13.3 ccm N (20°, 747 mm).

C₃₁H₂₅N₅. Ber. N 14.99. Gef. N 14.70.

α, α' -Dibenzoyl-pyridin. Aus Alkohol feine weiße Nadelchen. Schmp. 108°. Äußerst schwache Base. Keine Doppelsalze mehr erhältlich.

0.1150 g Sbst.: 0.3337 g CO₂, 0.0532 g H₂O. — 0.1586 g Sbst.: 7.1 ccm N (22°, 755 mm).

C₁₉H₁₃O₂N. Ber. C 79.17, H 4.86, N 4.88.

Gef. » 79.14, » 5.17, » 5.15.

Di-hydrazon, fast unlöslich in Alkohol, Schmp. 183°.

0.1641 g Sbst.: 21.4 ccm N (21°, 767 mm).

C₃₁H₂₅N₅. Ber. N 14.99. Gef. N 15.28.

Organ. Laborat. der Kgl. Techn. Hochschule Charlottenburg

243. Karl Lederer: Darstellung aromatischer Tellurverbindungen.

(Eingegangen am 11. November 1915.)

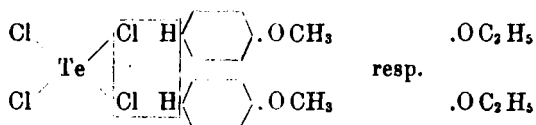
Vor einiger Zeit habe ich über die Einwirkung von Telluridhalogenen auf Phenylmagnesiumbromid berichtet. Außer Diphenyltellurid erhielt ich das Diphenylditellurid. Das Diphenyltellurid wurde zur Reinigung in das Dibromid oder besser in das Dichlorid übergeführt und dieses wieder mittels Natriumbisulfits zum Diphenyltellurid reduziert¹⁾. In analoger Weise habe ich die *ortho*- und *para*-Tolylverbindung dargestellt, erhielt aber die entsprechenden Ditetelluride nur in harziger Form.

Schon früher hat Rohrbaech ein Anisol- und Phenetoltellurid durch Reduktion der entsprechenden Chloride mittels Zinks in benzolischer Lösung dargestellt²⁾. Die Methode Rohrbaechs ist ziem-

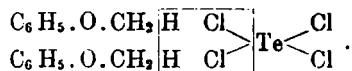
¹⁾ B. 48, 1346—1350 [1915].

²⁾ A. 315, 9—18 [1901].

lich umständlich, versagt oft und gibt keine guten Ausbeuten. Mir gelang es, dieselben Verbindungen in guter Ausbeute durch Reduktion der Chloride mittels Natriumbisulfits zu erhalten. Die von Rohrbach reduzierten Dichloride wurden von Rust durch Einwirkung von Tellurtetrachlorid auf Anisol resp. Phenetol erhalten¹⁾; nach Rohrbach verläuft die Reaktion folgendermaßen²⁾:



Nach seiner Ansicht erhält man bei der Einwirkung von Phenetol auf Tellurtetrachlorid das Di-*p*-phenetyl-telluroniumdichlorid und bei der Einwirkung auf Anisol die entsprechende Anisylverbindung. Rohrbaech erhitzte das Dichlorid der Phenetolverbindung im Bombenrohre auf 200° und erhielt neben freiem Tellur ein bei 212–215° siedendes Öl. Denselben Siedepunkt hat das von Autenrieth²⁾ dargestellte *p*-Chlor-phenetol. Bei der Einwirkung von Tellurdibromid auf *p*-Anisylmagnesiumbromid erhielt ich einen ganz anderen Körper, mit aller Sicherheit kann ich behaupten, daß die von Rohrbaech und Rust dargestellten Verbindungen keine *para*-substituierten Verbindungen sind. Vielmehr habe ich Grund anzunehmen, daß bei der Einwirkung von Tellurtetrachlorid auf Anisol eine Methylenverbindung entsteht. Der Reaktionsverlauf ist mit ziemlicher Sicherheit folgender:



Kocht man nämlich die von Rohrbach dargestellte Tellurid-
verbindung mit Jodmethyl und verwandelt das entstehende Jodid in
das Pikrat, so erhält man eine Telluroniumverbindung, die neben einem
Anisol-Radikal zwei Methylgruppen enthält.

Vor kurzer Zeit habe ich eine Anzahl Quecksilberdoppelsalze aromatischer Telluride beschrieben, unter anderm auch das Quecksilberchlorid und -bromiddoppelsalz des Di-*p*-anisyltellurids. Die von mir dargestellten Doppelsalze waren Verbindungen des von Rohrbaech dargestellten Tellurids, es handelt sich demnach nicht um *p*-Anisylverbindungen. Ich werde die Konstitution der von Rohrbaech dargestellten Telluride ermitteln, wenn ich mir wieder die nötigen Ausgangsmaterialien beschaffen kann.

¹⁾ B. 30, 2828—2834 [1897].

7) A. 315, 9—18 [1901].

³⁾ B. 28., 612 [1895].

Experimenteller Teil.

Einwirkung von *p*-Tolylmagnesiumbromid auf
Tellurdibromid.

In eine aus 143 g *p*-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 Tellurbromid geht zum größten Teil in Lösung. Nach dreistündigem Kochen wurde unter Kühlung mit Eiswasser zersetzt. Der schwarze Schlamm gut in Äther digeriert, die ätherischen Lösungen wiederholt mit Wasser durchgeschüttelt und der Destillation unterworfen. Bei gewöhnlichem Druck im Kohlensäurestrom entfernt man das gebildete Toluol und noch geringe Mengen Bromtoluol, im Vakuum bei 18 mm destilliert bis 200° das Di-*p*-tolyl und etwas Tellurid (Trennung mittels Quecksilberchlorids und Entfernen des Überschusses mit Kalilauge). Die Ausbeute an Di-*p*-tolyl betrug 4.7 g; von 200—225° destilliert das Tellurid, welches aber neben dem Di-*p*-tolyl noch das Ditellurid enthält. Es wird in Äther gelöst und in das Dibromid verwandelt. Ausbeute 54 g. Der Äther enthält noch etwas Dibromid, das aber nicht rein erhalten werden konnte.

Im Kolben bleibt das Ditellurid zurück, das sich sowohl aus Äther als auch als Alkohol in harziger Form ausscheidet, es wurde daher nicht weiter untersucht.

Einwirkung von *p*-Tolylmagnesiumbromid auf
Tellurdijodid.

108 g *p*-Bromtoluol und 15.9 g Magnesium wurden wie üblich in Reaktion gebracht. In diese Lösung wurden 60 g Tellurdijodid langsam eingetragen und wie vorher verfahren. Ausbeute an Di-*p*-tolyl betrug 3.1 g, an Dibromid 41 g, auch hier blieben im Äther größere Mengen Dibromid gelöst, die nicht rein erhalten werden konnten. Das Ditellurid wurde auch hier nur in Form eines Harzes erhalten.

Di-*p*-tolyltellurid ($p\text{-CH}_3\text{.C}_6\text{H}_4\text{)}_2\text{Te}$.

100 g Dibromid werden in Wasser gelöst (ungefähr 15 l). Die heiße Lösung wird in in Wasser gelöstes Natriumsulfit gegossen, die Reaktion erfolgt augenblicklich. Nach dem Erkalten äthert man gut aus und destilliert über Kupferpulver. Das Tellurid destilliert bei 18 mm Druck bei 211—212° farblos über. Es schmilzt bei 69—70°. Zeiser hat dieselbe Verbindung durch Einwirkung von Tellur auf Di-*p*-tolyl-quecksilber erhalten, seine Angaben fand ich richtig¹⁾.

¹⁾ B. 28, 1671 [1895].

Di-*o*-tolyltellurid, $(o\text{-CH}_3\text{.C}_6\text{H}_4)_2\text{Te}$.

Diese Verbindung wurde analog der *p*-Tolylverbindung dargestellt. Aus 60 g Tellurdibromid werden in eine aus 143 g *o*-Bromtoluol und 20.7 g Magnesium bereitete Grignard-Lösung eingetragen und drei Stunden gekocht. Im Vakuum wurde der zwischen 190° und 215° übergehende Anteil gesondert aufgefangen und in das Dibromid verwandelt. Ausbeute 59 g. Bei der Einwirkung von 60 g Tellurdichlorid auf eine aus 108 g *o*-Bromtoluol und 15.9 g Magnesium bereitete Grignard-Lösung entsteht, gleichfalls das Tellurid, das in das Dibromid verwandelt wurde. Ausbeute 51 g. Das Ditellurid wurde in beiden Fällen nur in Form eines Harzes erhalten.

Zur Darstellung des Tellurides wurde das Dibromid in Wasser gelöst und mittels Natriumbisulfits reduziert. Die Reduktion erfolgt momentan. Das Di-*o*-tolyltellurid destilliert bei 15 mm zwischen 202—203° und schmilzt zwischen 37—38°, entsprechend den Angaben Zeisers¹⁾.

Di-anisoltellurid, $(\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_5\text{—H})_2\text{Te}$.

25 g Tellurtetrachlorid und 25 ccm Anisol werden in einer Schale auf ein gut siedendes Wasserbad gebracht und mit einander gut verrieben, wobei zunächst eine dunkelrote Lösung entsteht. Sehr bald entweicht reichlich Chlorwasserstoff, die Flüssigkeit erstarrt zu einer roten Masse, die schließlich rein gelbe Farbe annimmt. Nach ungefähr 15 Minuten ist die Reaktion beendet. Man löst den gelben Krystallbrei in 150 ccm 10-prozentiger Natronlauge und entfernt das überschüssige Anisol durch Ausschütteln mit Äther und versetzt die Lösung mit in 150 ccm Wasser und 25 ccm 10-prozentiger Natronlauge gelöstem Natriumhydrosulfit (36 g). Die Reduktion verläuft zunächst sehr langsam, es scheiden sich geringe Mengen eines schmutzig-roten Körpers aus; nach 15—20 Minuten erfolgt die Reduktion der ganzen Menge, momentan unter schwacher Selbsterwärmung. Das Tellurid scheidet sich in dunklen Krystallen aus, man fügt zum Reaktionsprodukt noch Natronlauge bis zur deutlichen alkalischen Reaktion hinzu und nimmt das ausgeschiedene Tellurid in Benzol auf, in welchem es sich bedeutend leichter löst als in Äther. Man trocknet die Benzol-Lösung mit Chlorcalcium, filtriert und kocht sie noch einige Zeit mit Kupferpulver, um eventuell gelöstes Tellur oder eventuell vorhandenes Ditellurid zu entfernen. Die abermals filtrierte Lösung wird destilliert und der Rest des Benzols in einer Schale am Wasserbade verjagt, wobei das Tellurid als tief dunkelrotes Öl zurück-

¹⁾ B. 28, 1670 [1895].

bleibt, das beim Erkalten zu einer harten Krystallmasse mit grünem Metallglanz erstarrt. Sein Gewicht beträgt nahezu 21 g, zur völligen Reinigung wird es aus Petroläther (800–900 ccm) umkrystallisiert, wobei man, um gänzliche Lösung zu erzielen, längere Zeit lebhaft kochen lassen muß. Bis zum nächsten Tag krystallisieren ungefähr 18 g schön dunkelrote Nadeln mit Metallglanz aus. Durch starkes Einengen erhält man noch 1–2 g Tellurid. Das Tellurid schmilzt bei 50°. Der Schmelzpunkt ist bei der dunkeln Farbe des Produktes nicht leicht zu erkennen.

Di-phenetoltellurid, $(C_2H_5O.C_6H_5-H)_2Te$.

25 g Tellurtetrachlorid werden mit 25 ccm Phenetol übergossen und das Gemisch in einer Schale auf einem gut kochenden Wasserbade mit dem Pistill durchgearbeitet. Es tritt zunächst eine Lösung von dunkelroter Farbe ein, dann entweicht reichlich Salzsäure, die ganze Masse erstarrt schließlich zu einem roten Krystallbrei, der schließlich orangegelbe Farbe annimmt. Die Reaktion ist nach 20 Minuten beendet. Man löst den gebildeten Krystallbrei in 150 ccm 10-prozentiger Natronlauge, entfernt das überschüssige Phenetol durch Ausschütteln mit Äther und erwärmt die Lösung mäßig. Man versetzt hierauf die Lösung mit 36 g Natriumhydrosulfit, das vorher in 150 ccm Wasser und 25 ccm 10-prozentiger Natronlauge gelöst wurde. Die Reduktion verläuft sehr schnell. Das Tellurid scheidet sich als fast schwarze, durch etwas anhaltendes Tellur verunreinigte krystallinische Masse ab, während die überstehende Mutterlauge ganz klar wird. Das Produkt wird abgesaugt, gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute beträgt fast 23 g. Zur Reinigung wird es in 150 ccm Benzol gelöst, filtriert und die Lösung einige Stunden mit Kupferspänen gekocht. Die wieder filtrierte Lösung wird destilliert, und der Rest des Benzols in einer Schale am Wasserbade völlig verjagt.

Der Rückstand besteht aus orangeroten Blättchen, das Gewicht beträgt beinahe 22 g. Zur völligen Reinigung wird es aus ungefähr 650 ccm Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so das Tellurid in voluminösen Blättchen von orangegelber Farbe. Die Ausbeute beträgt 20 g. Das Tellurid schmilzt bei 64°.

Einwirkung von Jodmethyl auf Anisoltellurid.

2 g Tellurid wurden in 1 ccm Jodmethyl gelöst und $\frac{1}{2}$ Stunde lang zum gelinden Sieden erhitzt. Es bildet sich bald eine rotbraune Masse, die in viel Wasser gelöst wird. Beim Abkühlen scheidet sich wieder eine rotbraune Masse ab, die sich in heißem Wasser löst. Versetzt man die heiße Lösung mit wäßriger Pikrinsäure, so scheidet sich zuerst wieder ein rotbraunes Produkt ab, später schöne gelbe, breite Nadeln. Sie wurden aus Wasser oder Alkohol umkrystallisiert.

Aus Alkohol scheidet sich die Substanz in Form kleiner, gelber Krystalle aus, das Pikrat schmilzt bei 126—127° unter vorhergehendem Sintern von 120° ab.

0.1613, 0.1650 g Sbst.: 0.2119, 0.2168 g CO₂, 0.0450, 0.0459 g H₂O.

(CH₃O·C₆H₅—H)(CH₃)₂Te, C₆H₅N₂O₇. Ber. C 36.54, H 3.04.

Gef. » 35.83, 35.75, » 3.12, 3.11.

(I aus Wasser, II aus Alkohol umkrystallisiert.)

Die gefundenen Werte stimmen am besten für ein Anisol-dimethyl-telluroniumpikrat. Die Abspaltung eines Anisol-Radikales spricht dafür, daß das Tellur aliphatisch gebunden ist.

Brüssel, am 9. November 1915.

244. Håkan Sandqvist: Eine anisotrope Wasserlösung.

(Eingegangen am 22. November 1915.)

Bei den fortgesetzten Untersuchungen über die merkwürdigen Eigenschaften der 10-Brom-phenanthren-3- oder -6-sulfonsäure¹⁾ ergab sich, daß ihre Wasserlösungen bei ganz bestimmten, für jede Konzentration charakteristischen Temperaturen trübe werden oder sich aufhellen. Diese Temperaturen wurden für vier Lösungen in einem Beckmannschen Gefrierpunktserniedrigungs-Apparat mit einem gewöhnlichen in Zehntel-Grad geteilten Thermometer bestimmt. Die einzelnen Bestimmungen des Klär- bzw. Trübungs-Punkts einer Lösung differieren um höchstens 0.04°.

Konzentration (Normalität):	Klär- und Trübungs- punkt (°C):
0.500	+ 22.83
0.399	+ 16.07
0.319	+ 9.47
0.255	+ 2.93

Eine 0.204*n*-Lösung schied nach beträchtlicher Unterkühlung flockige Krystalle von Eis aus, wobei sich die Temperatur auf — 0.10° erhöhte. Hieraus berechnet sich ein Molekulargewicht von etwa 1300, was mit früheren Befunden²⁾ übereinstimmt.

Die genaue Übereinstimmung des Klär- und Trübungs-Punkts zeigt, daß keinerlei Übersättigung vorhanden ist. Das Auftreten

¹⁾ A. 398, 128 [1913] und Arkiv för kemi, mineralogi och geologi 5, 5, 5 [1913]; Arkiv för kemi usw. 5, 17 [1914].

²⁾ l. c. 5, 17, 55 [1914].