

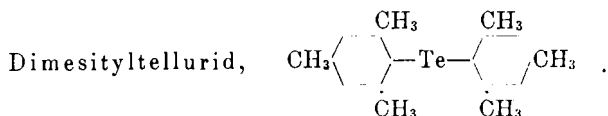
33. Karl Lederer: Zur Kenntnis der Mesityl-tellurverbindungen.

(Eingegangen am 31. Dezember 1915.)

Entsprechend den beiden in der voranstehenden Mitteilung beschriebenen Tellurverbindungen habe ich das Dimesityltellurid dargestellt. Diese Verbindung stellt ein Di-*o*-substituiertes Derivat dar. Das Mesityltellurid vereinigt sich leicht mit Chlor, Brom und Jod zu gut kristallisierenden Salzen. Das Dibromid setzt sich mit Natriumhydroxyd nur schwer um, dagegen bildet sich auf Zusatz von Ammoniak sehr leicht das Oxyd. Das Oxyd löst sich in Wasser mit neutraler Reaktion. Das Chlorid löst sich in Wasser mit saurer Reaktion, auch hier gelang es nicht, ein in Wasser mit neutraler Reaktion lösliches Salz zu erhalten; ähnlich verhält sich das Dibromid. Auch hier besteht ein Gleichgewichtszustand zwischen der Dihalogenverbindung und dem Oxyd. Es gelang hier ein basisches Jodid zu erhalten, dessen Analysenwerte für die für das Anhydrid berechneten übereinstimmen.

Das Mesityltellurid hat wenig Neigung, sich mit Jodmethyl zu verbinden, desgleichen hat es keine Neigung, mit den Quecksilberhalogenen Doppelsalze zu bilden.

Experimenteller Teil.



82.25 g Mesitylbromid und 10.3 g Magnesium werden wie üblich in Reaktion gebracht. Das Magnesium löst sich nur sehr langsam. Nach achttündigem Kochen fügt man noch 15 g Mesitylbromid hinzu, nach weiterem vierstündigem Kochen des Reaktionsproduktes hat sich fast alles Magnesium gelöst. In diese Lösung trägt man langsam 30 g Tellurdibromid ein. Die Reaktion verläuft sehr stürmisch. Nach sechsstündigem Kochen versetzt man mit 100 ccm Benzol und zersetzt unter guter Kühlung mit Eiswasser. Die ätherische Lösung wird gut mit Wasser gewaschen und im Kohlensäurestrom destilliert. Bei gewöhnlichem Druck entfernt man den Äther, das Benzol, das Mesitylen und das Brom-mesitylen. Der Rückstand im Kolben wird mit 15 g Kupferpulver versetzt und im Kohlensäurestrom auf 275° (Außentemperatur) während einer halben Stunde erhitzt, dann destilliert man im Vakuum. Bei 16 mm beginnt bei 200° die Destillation, die Tem-

peratur steigt dann rasch auf 233°. Zwischen 233° und 237° geht die Hauptmenge über, die in der Vorlage krystallinisch erstarrt. Das Destillationsprodukt ist fast farblos und besteht aus Dimesityl und dem Tellurid. Dieses Produkt wird aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt 27.2 g, jedoch ist die so erhaltene Substanz noch nicht rein. Eine nochmalige Krystallisation aus Alkohol liefert ein analysenreines Produkt, welches zwar noch etwas alkoholhaltig ist, der aber im Vakuum über Schwefelsäure entfernt werden kann. Das Tellurid ist in Benzol, Toluol, Xylol, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Schwefelkohlenstoff, Ligroin, Benzin und in Petroläther sehr leicht löslich, es löst sich schwerer in Äther; in Alkohol ist es sehr schwer löslich. Das Tellurid erweicht bei 123°, bei 129° ist es geschmolzen.

0.1471 g Sbst.: 0.3208 g CO₂, 0.0792 g H₂O. — 0.3042 g Sbst.: 0.1042 g Te.

C₁₈H₂₂. Ber. C 59.07, H 6.07, Te 34.88.

Gef. » 59.47, » 5.98, » 34.25.

Dimesityl-telluroniumdichlorid, [(CH₃)₃C₆H₂]₂TeCl₂.

Diese Verbindung wird durch Einleiten von trockenem Chlor in eine ätherische Lösung des Tellurids dargestellt. Das Chlorid bleibt zunächst in Äther gelöst, man läßt ihn am besten im Exsiccator verdampfen, das Dichlorid scheidet sich dann langsam krystallinisch aus. Es ist in Benzol, Toluol, Xylol und in Chloroform sehr leicht löslich, dagegen ist es schwer löslich in Alkohol und in Petroläther, weniger schwer in Benzin und Äther. Das Chlorid wurde aus einem Gemisch von Benzin und Alkohol umkrystallisiert. Das Chlorid krystallisiert in Form von Nadeln. Es schmilzt zwischen 178° und 179°, von 177° ab sintert es. Zur Analyse wurde es bei 125° getrocknet. Das Chlorid färbt sich im Licht rosa.

0.1309 g Sbst.: 0.2374 g CO₂, 0.0649 g H₂O. — 0.1804 g Sbst.: 0.1188 g AgCl.

C₁₈H₂₂TeCl₂. Ber. C 49.49, H 5.04, Cl 16.24.

Gef. » 49.46, » 5.50, » 16.24.

Dimesityl-telluroniumdibromid, [(CH₃)₃C₆H₂]₂TeBr₂.

5 g Tellurid wurden in möglichst wenig Äther gelöst und unter Kühlung mit 2.2 g Brom versetzt. Das Dibromid scheidet sich in Form einer schönen gelben krystallinischen Masse aus. Es ist bereits in der Kälte in Benzol, Toluol, Xylol, Chloroform und in Schwefelkohlenstoff löslich, es löst sich leicht beim Erwärmen in Kohlenstofftetrachlorid, dagegen ist es schwer löslich in Petroläther, Benzin, Alkohol und in Äther. Ligroin scheint zum Umkrystallisieren am

geeignetsten zu sein. In Ermangelung nötiger Mengen von Ligroin wurde das Bromid in Chloroform gelöst und mit Alkohol bis zur Krystallisation versetzt und das Chloroform öfters abgedampft. Man erhält so das Dibromid in Form schöner, kleiner gelber Nadeln, die zwischen 205° und 206° unter Zersetzung schmelzen. Zur Analyse wurde das Bromid bei 125° getrocknet.

0.1638 g, 0.1624 g, 0.1623 g Sbst.: 0.2439 g, 0.2416 g, 0.2421 CO_2 , 0.0610 g, 0.0463 g, 0.0576 g H_2O . — 0.1815 g Sbst.: 0.1302 g AgBr.

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{TeBr}_2$. Ber. C 41.10, H 4.18, Br 30.44.
Gef. » 40.61, 40.57, 40.68, » 4.17, 3.19, 3.97, » 30.53.

Dimesityl-telluroniumdijodid, $[(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2]_2\text{TeJ}_2$.

2 g Dimesityltellurid werden in möglichst wenig Äther gelöst und mit 1.4 g in möglichst wenig Äther gelöstem Jod versetzt (zusammen 40 ccm Äther). Das Jodid krystallisiert nach einigen Stunden aus dem Äther in Form vierseitiger, tiefdunkelroter, fast schwarzer Säulen. Der Äther muß, um gute Ausbeute zu erzielen, abgedampft werden; die letzten Reste des Dijodids scheiden sich ölig aus, aber das Öl erstarrt beim Stehen. Das Dijodid wurde aus Ligroin umkrystallisiert. Es ist in Benzol, Toluol, Xylol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und in Kohlenstofftetrachlorid sehr leicht löslich, es löst schwer in Benzin, Petroläther, Ligroin und in Äther. Das Dijodid schmilzt, rasch erhitzt, bei 111° , von 108° ab sintert es.

0.1762 g Sbst.: 0.2241 g CO_2 , 0.0567 g H_2O . — 0.1898 g Sbst.: 0.1443 g AgJ.

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{TeJ}_2$. Ber. C 34.86, H 3.55, J 41.00.
Gef. » 34.69, » 3.60, » 41.10.

Dimesityl-telluroniumoxyd, $[(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2]_2\text{TeO}$.

5 g fein pulverisiertes Bromid werden in 12 g in 50 ccm Wasser gelöstes und auf dem Wasserbade erwärmtes Natriumhydroxyd eingetragen. Die Reaktion scheint nur sehr langsam zu verlaufen, daher fügte ich 20 ccm konzentriertes Ammoniak hinzu; die Reaktion verläuft nun sehr rasch. Nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade läßt man erkalten. Das Oxyd wird abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute ist quantitativ. Das Oxyd ist in Benzol, Toluol, Xylol, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Alkohol und in Schwefelkohlenstoff leicht löslich, schwer löst es sich in Benzin, Petroläther und in Ligroin. Ligroin scheint zum Umkrystallisieren am geeignetsten zu sein. Das Oxyd wurde mangels genügender Mengen Ligroin aus Benzin umkrystallisiert. Das Oxyd scheidet sich so in kleinen Säulen

aus, die scheinbar dem monoklinen System angehören. Es schmilzt zwischen 204° und 205° , von 202° ab sintert es.

0.2400 g Subst.: 0.4972 g CO_2 , 0.1209 g H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{TeO}$. Ber. C 56.61, H 5.76.

Gef. » 56.50, » 5.59.

Das Oxyd ist in Wasser schwer löslich, die wäßrige Lösung reagiert neutral.

Einwirkung von Wasser auf Dimesityl-telluroniumdichlorid.

1.5 g Dichlorid wurden in 300 ccm kochendes Wasser eingetragen und 10 Minuten gekocht. Der nicht in Lösung gegangene Anteil wurde in weiteren 300 ccm siedendem Wasser fast vollständig gelöst und beide Lösungen vereinigt. Beim Erkalten scheidet sich eine weiße Substanz aus, die bei 233° sintert und gegen 237° schmilzt. Diese Substanz wurde nochmals in heißem Wasser gelöst. Beim Erkalten schied sich ein weißes Pulver aus, das gegen 220° schmolz.

0.1909 g Subst.: 0.0520 g AgCl .

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{Te} < \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$. Ber. Cl 8.48.

$2\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{Te} < \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} - \text{H}_2\text{O}$. » » 8.66. Gef. Cl 6.74.

Die Analyse zeigt deutlich, daß die Hydrolyse über das basische Salz hinausgeht. Das Dibromid ist in Wasser noch viel schwerer löslich; es gelang nicht, ein in Wasser mit neutraler Reaktion lösliches Produkt zu erhalten. Ein einmal aus Wasser umkrystallisiertes Dichlorid wurde in viel Wasser gelöst und die erkaltete Lösung mit Kaliumjodid versetzt. Es bildet sich sofort ein gelber Niederschlag, der lufttrocken bei 100° schmilzt, von 93° ab erfolgt Zusammenschrumpfen.

0.1872 g Subst.: 0.2954 g CO_2 , 0.0770 g H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{Te} < \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{J} \end{smallmatrix}$. Ber. C 42.39, H 4.51.

$2\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{Te} < \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{J} \end{smallmatrix} - \text{H}_2\text{O}$. » » 43.15, » 4.39.

Gef. » 43.03, » 4.57.

Die Analyse ergibt übereinstimmende Werte mit den für das Anhydrid berechneten.

Einwirkung von Jodmethyl auf Dimesityltellurid.

2 g Tellurid wurden in 6 ccm Jodmethyl gelöst und 4 Wochen stehen gelassen; die krystallinische Abscheidung war in der Hauptsache das Tellurid, das sich in Benzol leicht löste. Daneben erhielt ich eine sehr geringe Menge einer jodhaltigen Substanz, die in Form

kleiner Schuppen zurückblieb. Sie schmolz zwischen 168° und 169°. Wird das Tellurid in Jodmethyl gelöst und zwei Tage bis zum gelinden Sieden erwärmt, so erhält man es beim Aufarbeiten unverändert zurück; dasselbe negative Resultat erhielt ich, als Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr durch 15 Stunden mit Jodmethyl bei 100° erhitzt wurde.

Quecksilberchlorid vereinigt sich nicht mit dem Mesityltellurid. Löst man Quecksilberbromid oder Quecksilberjodid in Alkohol und fügt eine äquivalente Menge in Alkohol gelöstes Tellurid hinzu, so scheidet sich das Tellurid vorerst unverändert, später mit dem Quecksilbersalz vermengt aus. Mit Hilfe von Chloroform oder Benzol kann man es vom Quecksilbersalz trennen. Das Mesityltellurid vereinigt sich demnach nicht mit den Quecksilberdihalogeniden.

Brüssel, am 29. Dezember 1915.

34. Karl Lederer: Vorläufige Mitteilung über gemischte Bleitetraaryle.

(Eingegangen am 31. Dezember 1915.)

Vor einiger Zeit hat Grüttner das erste gemischte Bleitetraalkyl dargestellt¹⁾.

Auf dieselbe Weise habe ich das Diphenyl-di-*o*-tolylblei dargestellt. Dies ist eine gut krystallisierende Substanz, die sich sehr leicht in Kohlenwasserstoffen löst. Andere analoge Bleiverbindungen habe ich noch nicht rein darstellen können und werde gelegentlich die Versuche fortsetzen.

Diphenyl-di-*o*-tolylblei, $(C_6H_5)_2(o-CH_3.C_6H_4)_2Pb$.

In eine aus 5.6 g *o*-Bromtoluol und 0.8 g Magnesium bereitete Grignard-Lösung werden langsam 5 g Diphenylbleidijodid eingetragen. Das Jodid reagiert sehr heftig mit der Grignard-Lösung und geht schnell in Lösung. Zur Beendigung der Reaktion wurde die Lösung noch eine halbe Stunde am Wasserbade erwärmt, 25 ccm Toluol zugefügt und mit verdünnter Salzsäure unter guter Kühlung zersetzt. Die wäßrige Lösung wird im Scheidetrichter vom Toluol und Äther getrennt. Der Äther und das Toluol werden zum größten Teil abdestilliert und der Rückstand mit einem Dampfstrom behandelt, um

¹⁾ B. 47, 2363 [1914].