

**100. M. Busch und Hans Stöve: Ablösung von organisch gebundenem Halogen mittels katalytischer Reduktion.  
(Quantit. Halogen-Bestimmung.)**

[Aus dem Pharmazeut. chem. Institut und Laborat. für angewandte Chemie der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 6. April 1916.)

Gelegentlich von Versuchen zur Gewinnung von  $\omega$ -Halogenäthylbenzol hatte der eine von uns vor einigen Jahren die Beobachtung gemacht, daß bei der katalytischen Reduktion des  $\omega$ -Brom-styrols mittels kolloidem Palladiums das hier sehr fest gebundene Halogen auffallend leicht herausgenommen wird und Äthyl-benzol entsteht. Die weitere Verfolgung dieser Reaktion lehrte, daß auf dem bezeichneten Wege allgemein organisch gebundenes Halogen durch Wasserstoff ersetzt werden kann und sich somit u. a. die Aussicht auf eine außerordentlich einfache und bequeme Methode der quantitativen Halogenbestimmung in organischen Verbindungen eröffnete. Über das Ergebnis diesbezüglicher Versuche ist dann bereits vor zwei Jahren an anderer Stelle kurz berichtet worden<sup>1)</sup>; der Abschluß der Untersuchung erlitt durch die Einberufung von Hrn. Stöve zum Heeresdienst eine längere Unterbrechung, doch konnte inzwischen durch die dankenswerte Mitwirkung der HHrn. Dr. W. Dietz und Dr. Herm. Kunder eine Reihe ergänzender Versuche ausgeführt werden.

Auf Grund der gleichen Beobachtung bei  $\omega$ -Halogen-styrolen haben neuerdings auch W. Borsche und G. Heimbürger<sup>2)</sup> sich mit der katalytischen Reduktion von organischen Halogeniden befaßt und die Methode bereits mit Erfolg zu präparativen Zwecken benutzt.

Wir bedienten uns für unseren Zweck zunächst der von C. Paal und seinen Schülern mit so großem Erfolge angewandten kolloiden Palladium-Lösung. Es zeigte sich jedoch bald, daß bei der Reduktion der Halogenverbindungen der entstehende Halogenwasserstoff allzu leicht eine Ausflockung des Kolloids bewirkt und der Prozeß dadurch gewöhnlich vorzeitig unterbrochen wird; auch die Skitasche Lösung verhielt sich in dieser Beziehung ähnlich. Ein besseres Ergebnis erzielten wir schon bei Gegenwart der zur Neutralisation der Säure erforderlichen Menge Alkali, ein reichlicher Überschuß an Alkalilauge erwies sich sogar als vorteilhaft, doch machte sich der erwähnte Übelstand auch jetzt bei einer gewissen Konzentration des Elektrolyten noch bemerkbar; zwar kann man ihm durch entsprechende

<sup>1)</sup> Z. Ang. 27, III, 432 [1914].

<sup>2)</sup> B. 48, 452 und 850 [1915].

Verdünnung der Lösung weiter begegnen, ist aber mit Rücksicht auf die Apparatur in der Flüssigkeitsmenge an gewisse Grenzen gebunden.

Auf einen Ausweg wiesen hier die neueren Untersuchungen von C. Paal<sup>1)</sup> hin, denen zufolge Palladium, in feinster Verteilung auf indifferenten Stoffe niedergeschlagen, ebenfalls als ausgezeichneter Katalysator bei Hydrierungen wirkt<sup>2)</sup>. Wir wählten für unseren Zweck palladiniertes Calciumcarbonat, da dasselbe sich einerseits leicht in reiner Form bereiten lässt, andererseits aus ihm durch Behandeln mit Essigsäure das Palladium bequem wiederzugewinnen ist. Der Erfolg, den wir bei Anwendung von Palladium in dieser Form erzielten, war ein überraschend guter. Es gelang bei einer großen Zahl von organischen Halogenverbindungen der verschiedensten Art — vielfach in erstaunlich kurzer Zeit — das Halogen quantitativ herauszunehmen, und nur in seltenen Ausnahmen scheint der Prozeß nicht ganz zu Ende geführt werden zu können.

Die praktische Ausführung der Hydrogenisation gestaltet sich sehr einfach:

1. Bereitung des Katalysators. 50 g Calciumcarbonat, aus Chlorcalcium und Soda heiß gefällt und ausgewaschen, werden in Wasser suspendiert und die Lösung von 1 g Palladiumchlorür hinzugegeben. Die Flüssigkeit wird darauf gelinde erwärmt, bis alles Palladium als Hydroxyd auf dem Carbonat niedergeschlagen, d. h. die überstehende Flüssigkeit farblos geworden ist; nun dekantiert man einige Male mit destilliertem Wasser und wäscht schließlich auf der Saugnutsche aus, bis das Produkt chlorfrei ist. Allzu reichliche Verwendung von Waschwasser ist zu vermeiden, da sonst etwas  $\text{Pd}(\text{OH})_2$  in Lösung geht. Das getrocknete Präparat wird in gut schließender Pulverflasche aufbewahrt; die Reduktion des Hydroxyds zu metallischem Palladium erfolgt jedesmal beim Gebrauch.

2. Apparatur. Statt der bekannten Schüttelente<sup>3)</sup> haben wir bei Verwendung von palladiniertem Calciumcarbonat die von Paal<sup>4)</sup> empfohlene Ente mit Stopfen benutzt. Um jedoch einerseits den Gummi stopfen zu vermeiden, der hier sehr nachteilig wirken kann (siehe unten), und andererseits eine bequemere Entleerung und Ausspülung des Gefäßes für quantitative Arbeiten zu ermöglichen, habe

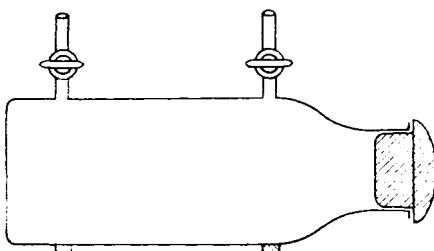
<sup>1)</sup> B. 44, 1013 [1911]; ferner Paal u. Karl, B. 46, 3069 u. 4010 [1913].

<sup>2)</sup> Diese Form des Katalysators kommt auch bei der technischen Fettreduktion nach Paal in Verwendung, vergl. D. R.-P. 236488 und 256500.

<sup>3)</sup> Paal und Gerum, B. 41, 813 [1908].

<sup>4)</sup> B. 44, 1015 [1911].

ich der Schüttelflasche neuerdings folgende Form gegeben, die sich gut bewährt. Die Flasche<sup>1)</sup> von ca. 200 ccm Inhalt mit eingeschliffenem Glasstopfen wird liegend — seitlich sind 4 kleine Glasfüße angeschmolzen — in eine kleine Schaukel-Schüttelmaschine eingespannt, so daß die Bewegung in der Längsrichtung der Flasche erfolgt.



3. Reduktion. Die zu untersuchende Substanz (ca. 0.2 g) wird je nach Löslichkeit in 20—100 ccm Alkohol aufgenommen und mit 10 ccm 10-prozentigem alkoholischem Kali<sup>2)</sup> sowie 1 g palladiertem Calciumcarbonat in die Schüttelflasche gebracht. Nun leitet man durch den Apparat Wasserstoff, der behufs Reinigung 3 Waschflaschen durchstreicht, von denen die erste mit konzentrierter Kaliumpermanganat-Lösung, die zweite mit Silbernitrat-Lösung und die letzte mit Kalilauge beschickt ist. An die letzte Flasche schließt sich noch ein kurzes Glasrohr mit Wattebausch an. Sobald die Luft verdrängt ist (Knallgasprobe), schließt man den Hahn des Austrittsrohres und setzt die Schüttelmaschine in Betrieb. Der Verlauf des Prozesses läßt sich an der Zahl der pro Minute die Waschflaschen passierenden Gasblasen verfolgen: setzt die Reaktion sehr lebhaft ein, so ist sie meist in auffallend kurzer Zeit (5—30') beendet. Bei schwer reduzierbaren Substanzen, die man alsbald an dem trägen Verlauf der Wasserstoff-Absorption erkennt, empfiehlt es sich, sobald die Gasaufnahme zum Stillstand gekommen, ein oder mehrere Male eine Messerspitze von dem Katalysator in die Reaktionsflüssigkeit zu geben, bis man sieht, daß die Reduktion beendet ist. Nach unseren Erfahrungen ist der wiederholte Zusatz von Palladium jedoch nur in seltenen Ausnahmen erforderlich; wir haben sogar vielfach den Katalysator 2- und 3-mal benutzt, darauf nimmt allerdings seine Wirksamkeit ab. Ob in den eben erwähnten Ausnahmefällen eine Vergiftung durch die betreffende Substanz oder eine Beeinträchtigung des Katalysators durch Elektrolytwirkung im Spiele ist, vermögen wir nicht zu entscheiden. Da es sich hier nur um Verbindungen handelt, deren Reduktion anomal langsam sich vollzieht, so wäre denkbar, daß das vorhandene Ätzkali

<sup>1)</sup> Zu beziehen vom Universitäts-Glasbläser Hildenbrand, Erlangen.

<sup>2)</sup> Das alkoholische Kali muß stets frisch bereitet werden, da ältere Lösungen infolge des in ihnen vorhandenen Aldehydharzes sehr nachteilig auf den Katalysator wirken.

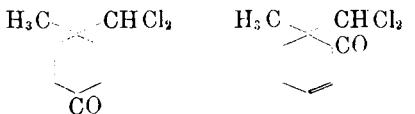
im Laufe der Zeit den Katalysator ungünstig beeinflußt, doch wurde auch bei Anwendung von Pyridin anstatt Ätzkali eine bessere Wirkung nicht erzielt.

Sobald die Reduktion beendet, wird unter entsprechendem Nachspülen der Schüttelflasche vom palladinierten Calciumcarbonat abfiltriert und, falls das Reduktionsprodukt in Wasser unlöslich, der Alkohol auf dem Wasserbade möglichst abgedampft. Nachdem die organische Substanz alsdann entfernt ist, säuert man mit reichlich Salpetersäure an und fällt das Halogen in bekannter Weise als Halogensilber. Wir haben uns bei den zahlreichen Halogenbestimmungen meist der volumetrischen Methode nach Volhard bedient.

Als Lösungsmittel für die zu analysierende Substanz kommen im wesentlichen nur Alkohol und Wasser in Betracht; Benzol, Chloroform und Aceton<sup>1)</sup> scheiden nach den Erfahrungen von Paal als Katalysatorgifte aus, ebenso Schwefelkohlenstoff, wie wir hinzufügen. Sollte die Substanz zur Lösung mehr Alkohol erfordern, als die Schüttelflasche faßt, so kann man die Reduktion auch bei etwas höherer Temperatur (50—60°) vornehmen oder endlich Alkohol mit Aceton oder Pyridin als Lösungsmittel wählen.

Überraschend schnell und leicht wird bei unserem Verfahren aromatisch gebundenes Halogen (in Chlor-, Brom-benzol usw.) ionisiert; der Prozeß ist in 20—30 Minuten bereits vollendet.

Wie zu erwarten stand, lassen sich Brom und Jod durchweg leichter ablösen wie Chlor. Natürlich haben wir uns bemüht, in erster Linie solche Halogenide zu unseren Versuchen heranzuziehen, die das Halogen besonders fest gebunden enthalten. Auf der Suche nach derartigen Verbindungen fiel unser Augenmerk auf die Dichlor-cyclo-hexadienone von K. v. Auwers und Winternitz<sup>2)</sup>,



die nach neueren Untersuchungen von v. Auwers und E. Lange<sup>3)</sup> bei der katalytischen Reduktion hydriert werden, ohne daß das Halogen berührt wird; auch gibt aus weiteren Beobachtungen der genannten Forscher hervor, wie sehr das Halogen hier festgehalten wird.

Hr. Geheimrat v. Auwers hatte die große Liebenswürdigkeit, uns die beiden oben bezeichneten Verbindungen in schönen Präparaten

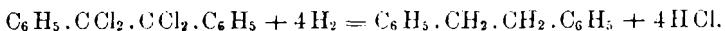
<sup>1)</sup> Mischungen von Aceton mit Alkohol oder Wasser sind verwendbar.

<sup>2)</sup> B. 35, 465 [1902].    <sup>3)</sup> A. 401, 303.

zur Verfügung zu stellen, wofür wir auch an dieser Stelle verbindlichst danken.

Als wir die beiden Substanzen unserem Reduktionsverfahren unterzogen, machte sich der Widerstand gegen die Ablösung des Halogens in der ziemlich träge verlaufenden Wasserstoff-Absorption deutlich bemerkbar, doch konnten wir beim *p*-Keton wenigstens zu einem Annäherungswert für Halogen dadurch kommen, daß wir den Katalysator wiederholt erneuerten, sobald die Wasserstoff-Aufnahme ganz nachließ, während beim *ortho*-Derivat auch unter diesen Umständen noch mehrere Prozent Chlor (31.63 statt 37.1 %) zu wenig erhalten wurden.

Borsche und Heimbürger l. c. haben nun gefunden, daß bei der katalytischen Hydrogenisation mittels kolloiden Palladiums aus gewissen Halogeniden wie Benzalchlorid und Benzotrichlorid durch Kondensation dimolekulare Halogenverbindungen,  $\alpha$ -Stilbendichlorid und Tolan-tetrachlorid, entstehen, die der weiteren Reduktion nicht oder schwer zugänglich sind. Unter den von uns gewählten Bedingungen, d. h. in alkalisch-alkoholischer Lösung, geht aber der Prozeß bis zur vollkommenen Eliminierung des Halogens weiter; wir haben hier mit keinerlei Schwierigkeiten zu kämpfen gehabt und sofort gute Werte für Halogen erhalten. Auf die Veröffentlichung von Borsche und Heimbürger bin ich hiermit uns Tolantetrachlorid aus Benzotrichlorid durch Hydrogenisation mittels palladiertem Calciumcarbonat dargestellt, übrigens das bequemste Verfahren zur Gewinnung dieser Verbindung, und nun das Tetrachlorid nach unserer Methode reduziert. Es zeigte sich, daß dabei das Halogen restlos herausgenommen wird und glatt Dibenzyl entsteht:



Die zahlenmäßigen Ergebnisse unserer Versuche sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt. Bei einer Reihe von Versuchen haben wir den Wasserstoff aus einer Winkler-Hempelschen Gasbürette zugeführt, doch ist das Messen des verbrauchten Gases zur Beurteilung des Verlaufs der Reduktion, bezw. der Beendigung derselben natürlich nur dort praktisch von Wert, wo die alkalisch-alkoholische Lösung nicht als solche mit dem betreffenden Halogenid in Reaktion tritt; bei aromatisch gebundenem Halogen entsprachen die verbrauchten Kubikzentimeter Wasserstoff auch meist den berechneten.

Die mittels kolloider Palladium-Lösung ausgeführten Analysen sind mit \* bezeichnet, bei allen übrigen wurde palladiertes Calciumcarbonat verwendet.

Name der Verbindung	Formel	Angewandte Substanz g	Ver- suchs- dauer	Be- rechnet	Ge- funden	Bemerkungen
Kohlenstofftetrachlorid . . . . .	CCl <sub>4</sub>	0.2585	—	92.2 Cl	91.2	{ Präparat nicht ganz rein, gab auch, nach Carrius bestimmt, etwas zu wenig Cl
Chlorhydrat . . . . .	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	0.114	8h	64.35 »	63.80	
Jodoform . . . . .	CH <sub>3</sub> J <sub>3</sub>	0.1195*	—	96.70 J	96.57	{ Red. gelang nur in sehr verdünnter alkoholischer Lösung
Methylbromid . . . . .	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub>	0.2123	60'	85.11 Br	85.01	{ Nach 20' war die Reduktion fast beendet
Monochloressigsäure . . . . .	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl	0.285	3h	37.54 Cl	37.32	
Monobromessigsäure . . . . .	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Br	0.2095*	—	57.56 Br	57.69	
Dichloressigsäure . . . . .	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.3848	3½h	55.04 Cl	54.37	
Dichloracetamid . . . . .	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ONCl <sub>2</sub>	0.1998	90'	55.47 »	55.03	
Dibromessigsäure-äthyester . . . . .	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	0.4923	70'	65.03 Br	64.86	
Trichloressigsäure . . . . .	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	0.2452	5h	65.11 Cl	64.89	
Benzylchlorid . . . . .	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> Cl	0.2677*	1h	28.06 »	28.07	
Benzalchlorid . . . . .	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub>	0.2433*	1½'	»	27.68	
Benzotrichlorid . . . . .	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub>	0.2325	50'	44.10 »	43.52	
Tolantetrachlorid . . . . .	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>4</sub>	0.1478	45'	»	44.24	
<i>o</i> -Nitro-benzylechlorid . . . . .	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> NCl	0.158*	1h	54.47 Cl	54.84	{ H-Aufnahme in 20' fast beendet
<i>p</i> -Nitro-benzylechlorid . . . . .	»	0.1515*	40'	20.70 »	20.90	
			20'	»	20.82	

<i>o</i> -Bromstyrol	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> Br	0.182*	10'	43.67 Br	43.51
Methyl-dichlormethyl-cyclohexadienon ( <i>p</i> )	(C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	0.1468	18h	37.17 Cl	36.22
( <i>o</i> -)	"	0.139	11h	"	31.63
Chlorbenzol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	0.2265	30'	31.54 Cl	31.2
"	"	0.1614	40'	"	31.42
Brombenzol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br	0.263*	35'	50.98 Br	50.65
"	"	0.2585	20'	"	50.67
Jodbenzol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> I	0.3452	2h	"	50.98
<i>p</i> -Dibrombenzol	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub>	0.2605*	30'	62.25 J	62.25
<i>o</i> -Chlortoluol	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> Cl	0.188	35'	28.06 Cl	28.01
<i>m</i> -Chlortoluol	"	0.2035	—	"	27.60
<i>p</i> -Chlortoluol	"	0.187	35'	"	28.43
<i>o</i> -Chlornitrobenzol	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> NCl	0.200	55'	22.52 Cl	22.01
<i>p</i> -Chlornitrobenzol	"	0.200	45'	"	22.63
<i>o</i> -Jodnitrobenzol	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> NJ	0.200	30'	51.00 J	51.21
1,2,4,6-Tribromanilin	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NBr <sub>3</sub>	0.203	40'	72.72 Br	72.95
1,2,4,6-Tribromphenol	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> OBr <sub>3</sub>	0.183	25'	72.53 "	72.55
<i>m</i> -Brombenzoësäure	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> Br	0.1999	10'	39.80 "	39.50
Phenacylphthalimid- <i>p</i> -chlorphenylhydrazon	C <sub>22</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> N <sub>3</sub> Cl	0.1665	—	9.09 Cl	8.92
Peroxyd des Benzal- <i>p</i> -bromphenylhydrazons	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Br	0.205	1b	26.06 Br	25.74
Peroxyd des Aceton- <i>p</i> -bromphenylhydrazons	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Br	0.1717	20'	30.89 "	31.41
Benzal-o-aminothenzyl- <i>p</i> -chloranilin	C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> Cl	—	—	11.08 Cl	11.04
Triphenyl-chlor-furan, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl	C <sub>22</sub> H <sub>15</sub> OCl	0.2127	1h	10.74 "	10.8

{ Bei Gegenwart von Acetylaldehyd; Hauptreaktion nach 10' beendet  
 } In Gegenwart von Formaldehyd; Hauptreaktion nach 10' beendet

{ Mit kolloidaler Palladiumlösung fielen die Resultate stets viel zu niedrig aus  
 } ebenso

Vergl. B. 47, 3285 [1914]

Vergl. B. 47, 3289 [1914]

Reduktionsprodukt: Triphenylfurran

Angesichts der erheblichen Zahl der untersuchten Verbindungen scheint uns die neue Methode der Bestimmung von organisch gebundenem Halogen der Beachtung und weiteren Prüfung wert, um so mehr, als sie vor den bisher bekannten Verfahren unverkennbare Vorteile in Bezug auf einfache und bequeme Handhabung besitzt, auch im allgemeinen schnell zum Ziele führt. Der hohe Preis des Palladiums kommt bei der minimalen Menge, die für den einzelnen Versuch erforderlich ist, nicht in Betracht, zudem kann das wertvolle Metall aus dem palladierten Calciumcarbonat durch Behandeln mit Essigsäure in einfachster Weise quantitativ zurückgewonnen werden; jedenfalls dürften sich bei einer Halogenbestimmung nach Carius die Kosten für Glas und Gas höher belaufen. In gewissen Fällen wird man es auch begrüßen, das Reduktionsprodukt der zu untersuchenden Substanz aus der Reaktionsflüssigkeit gewinnen zu können, während sonst das oft kostbare Material der analytischen Methode zum Opfer fällt. Eine bedauerliche Einschränkung erfährt allerdings die Anwendung der katalytischen Hydrogenisation dadurch, daß der Katalysator recht empfindlich gegen »Vergiftung« ist, worauf auch Paal und seine Mitarbeiter wiederholt hingewiesen haben. Für den vorliegenden Fall sind namentlich alle Verbindungen auszuschließen, die Schwefel, Phosphor oder Arsen enthalten. Nach unseren Erfahrungen ist Palladium sehr empfindlich gegen Schwefelwasserstoff, bezw. solche Substanzen, die bei der Reduktion Schwefelwasserstoff entstehen lassen; die Gegenwart einer geringen Menge solchen Materials bringt einen sonst schnell und glatt verlaufenden Prozeß innerhalb kürzester Frist zum Stehen, und es ist dann eine sehr sorgfältige Reinigung der ganzen Apparatur notwendig, bevor man weitere Versuche wieder aufnehmen kann; aus diesem Grunde ist auch die Verwendung von Gummistopfen beim Schüttelgefäß (s. oben) nicht zu empfehlen. — In charakteristischer Weise machte sich eine Vergiftungserscheinung bei der Reduktion von Äthylidenchlorid bemerkbar; der Prozeß verlief von vornherein sehr träge, und die Wasserstoff-Aufnahme hörte bald ganz auf. Bei längerem Schütteln der Flüssigkeit wurde das Chlor zwar ionisiert, doch handelt es sich dagegen um die verseifende Wirkung des vorhandenen Ätzalkalis. Nachdem nun Benzalchlorid, das aromatische Analogon des Äthylidenchlorids, sich in ganz normaler Weise der katalytischen Hydrogenisation zugänglich erwiesen hatte, glaubten wir zunächst, es hier mit einer typischen Wirkung des unter dem Einfluß des Alkalis aus Äthylidenchlorid entstehenden Acetaldehyds zu tun zu haben. Eine Reihe von Proben sowohl bei Gegenwart von Acetaldehyd wie von Formaldehyd belehrten uns aber, daß katalytische Reduktionen durch diese Aldehyde in keiner Weise verhindert oder gehemmt werden. Nun war

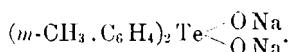
aber das von uns angewandte Kahlbaum'sche Präparat von Äthyliden-chlorid aus Paraldehyd mittels Phosphorpentachlorids dargestellt worden; nach den bisherigen Erfahrungen ist deshalb nur anzunehmen, daß geringste Spuren Phosphor (in Form von Phosphoroxychlorid), die wir freilich durch die üblichen Reaktionen nicht nachzuweisen vermochten, den Mißerfolg bedingt haben. Die wahre Ursache soll jedenfalls noch aufgeklärt werden.

Aus den angeführten Gründen hat man das palladinierte Calcium-carbonat natürlich vor jeder Verunreinigung zu schützen, der Katalysator behält dann übrigens Jahre lang seine volle Wirksamkeit.

### 101. Karl Lederer: Zur Kenntnis der *m*-Tolyl-Tellurverbindungen.

(Eingegangen am 3. April 1916.)

Das Di-*m*-tolyl-tellurid wurde durch Einwirkung von *m*-Tolyl-magnesiumbromid auf Tellurdibromid erhalten. Zur Reinigung wurde es in das Dibromid übergeführt und letzteres mittels Methylmagnesium-jodids zum Tellurid reduziert. Das *m*-Tolyl-tellurid vereinigt sich mit Chlor, Brom und Jod. Das Dibromid hat nicht die charakteristische gelbe Farbe, die allen andern Dibromiden eigen ist; auch das Dijodid hat nicht die charakteristische tiefrote Farbe, sondern ist goldorange gefärbt. Durch Einwirkung von Ammoniak auf das Dibromid erhält man das Oxyd, das sich in Wasser mit stark alkalischer Reaktion löst; behandelt man dagegen das Dibromid mit Natronlauge, so löst es sich. Beim Einengen der Lösung erhält man jedenfalls ein Salz des Dihydroxyds:



Eine ähnliche Beobachtung wurde bei der entsprechenden Anisol- und Phenetol-Verbindung gemacht<sup>1)</sup>. Das Dichlorid löst sich in heißem Wasser mit saurer Reaktion; beim Erkalten scheidet sich das basische Salz aus, das sich in Wasser mit neutraler Reaktion löst. Das basische Salz hat einen ziemlich tiefen Schmelzpunkt; es schmilzt niedriger wie das Dichlorid, während die bis jetzt dargestellten basischen Chloride höher schmolzen wie die entsprechenden neutralen Chloride<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> B. 30, 2828—2834 [1897]; 48, 2050—2054 [1915].

<sup>2)</sup> A. 391, 326—347; B. 49, 334—349 [1916].