

haltene Niederschlag sinteret bei 152° und schmilzt zwischen 154° und 155° unter Zersetzung.

0.1842 g Sbst.: 0.1508 g AgCl.

$C_{30}H_{39}Te_2PtCl_6$. Ber. Cl 20.13. Gef. Cl 20.25.

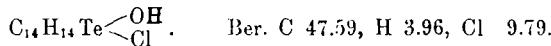
Die wäßrige Lösung des Chlorids gibt mit Quecksilberchlorid einen harzigen Niederschlag, der nicht fest erhalten werden konnte. Versetzt man die wäßrige Lösung des Chlorids mit Kaliumbromid, so erhält man das amorphe Bromid, das nicht weiter untersucht wurde.

Einwirkung von Wasser auf Di-*m*-tolyl-telluronium-dichlorid.

5 g Dichlorid wurden in 500 ccm Wasser gelöst, das Chlorid wurde zunächst ölig und löste sich beim längeren Kochen. Beim Erkalten schied sich ein weißes, krystallinisches Pulver aus, das sich in Wasser mit neutraler Reaktion löste. Die Mutterlaugen wurden auf 100 ccm eingengegt. Auf diese Weise erhielt ich neue Mengen desselben krystallinischen Pulvers, das sich in Wasser gleichfalls mit neutraler Reaktion löste. Dieses Salz wurde nochmals aus Wasser umkristallisiert. Die lufttrockne Substanz schmilzt bei 87° zu einem dicken Öl, das allmählich dünnflüssig wird.

Die lufttrockne Substanz wurde analysiert, die Analysenresultate ergeben, daß es sich um das basische Salz und nicht um dessen Anhydrid handelt.

0.1404 g Sbst.: 0.2446 g CO_2 , 0.0471 g H_2O . — 0.1772 g Sbst.: 0.0653 g AgCl.



Gef. » 47.51, » 3.72, » 9.12.

Brüssel, am 23. März 1916.

102. Karl Lederer:

Zur Kenntnis der *p*-Anisyl-Tellurverbindungen.

(Eingegangen am 3. April 1916.)

Das Di-*p*-anisyltellurid wurde genau so wie die anderen Telluride durch Einwirkung von Tellurdibromid auf die entsprechende Grignard-Lösung dargestellt. Zur Reinigung wurde es in das Dibromid übergeführt und letzteres mit Hilfe von Methylmagnesiumjodid zum Tellurid reduziert. Das *p*-Anisyltellurid hat dadurch Interesse,

daß bereits eine Anzahl *p*-Anisyltellur-Verbindungen beschrieben wurden, aber ihnen eine andere Konstitution zukommt. Rust erhielt bei der Einwirkung von Tellurtetrachlorid auf Anisol ein Dianisyl-telluroniumdichlorid¹), Rohrbaech reduzierte diesen Körper und erhielt ein Di-anisyltellurid²). Ich habe bereits vor einiger Zeit darauf hingewiesen, daß die von Rust und Rohrbaech dargestellten Verbindungen keine *p*-Anisylverbindungen sind, sondern jedenfalls Oxy-methylenverbindungen. Ich habe inzwischen das Di-*p*-anisyltellurid sowie seine Derivate dargestellt, die sich von den bis heute für *p*-Anisylverbindungen angesehenen wesentlich unterscheiden. Das von mir dargestellte Tellurid ist ein farbloser Körper, während das von Rohrbaech dargestellte Tellurid ein roter Körper mit metallischem Schimmer ist.

Das von mir dargestellte Tellurid vereinigt sich mit Chlor zu einer farblosen Verbindung, während das von Rust und Rohrbaech beschriebene Dichlorid ein gelber Körper ist.

Das *p*-Anisyltellurid liefert mit Brom einen zwischen 195° und 196° schmelzenden Körper, der die den Diaryltelluroniumdibromiden charakteristische schwefelgelbe Farbe hat, während das andere Anisyltellurid mehr orange gefärbt ist. Eine Mischung gleicher Teile beider Dibromide schmilzt schon bei 165° unter vorhergehendem Sintern. Das von mir dargestellte *p*-Anisyltellurid vereinigt sich leicht mit Jod zu einem gut krystallisierenden Dijodid, während das von Rust beschriebene Dijodid schlecht krystallisieren soll.

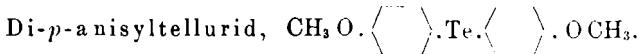
Das von mir dargestellte Dibromid gibt mit Natronlauge das entsprechende Oxyd, das sich in überschüssiger Natronlauge nur unmerklich löst, während das von Rust dargestellte Dihydroxyd in Natronlauge sehr leicht löslich ist.

Das Di-*p*-anisyltellurid vereinigt sich leicht mit den drei Quecksilberhalogeniden zu Doppelsalzen. Das Chlorid- und Bromiddoppelsalz der von Rohrbaech dargestellten Verbindung, die von mir, gestützt auf die Angaben Rohrbaechs, als *p*-Anisylverbindung beschrieben wurden, sehen wesentlich anders aus wie die jetzt dargestellten Doppelsalze. Das von mir dargestellte Tellurid vereinigt sich mit Jodmethyl zum Di-*p*-anisyl-methyl-telluroniumjodid, während bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das von Rohrbaech dargestellte Tellurid ein Dimethyl-anisyl-telluroniumjodid entsteht, welches in Form des Pikrates isoliert wurde³).

¹) B. 30, 2828—2834 [1897]. ²) A. 315, 9—18 [1901].

³) B. 48, 2054 [1915].

Experimenteller Teil.



156 g *p*-Bromanisol (4 Mol.) und 20.8 g Magnesium (4 Mol.) werden wie üblich in 500 ccm absolutem Äther in Reaktion gebracht. In diese so erhaltene Grignard-Lösung werden dann langsam 60 g Tellurdibromid (1 Mol.) eingetragen. Das Tellurdibromid reagiert sehr heftig mit dem Grignard-Reagens und geht zum größten Teil in Lösung. Nach 3-stündigem Kochen am Wasserbade wurde die Lösung unter guter Kühlung mit Eiswasser zersetzt. Die ätherische Schicht wurde abgehoben, mit Wasser geschüttelt und destilliert. Im Kohlensäurestrom destilliert man bei gewöhnlichem Druck zunächst den Äther, das gebildete Anisol und eventuell noch vorhandenes Bromanisol. Der im Kolben gebliebene Rückstand wird mit 15 g Kupferpulver versetzt und eine Stunde auf 275° (Außentemperatur) erhitzt. Im Vakuum destilliert zwischen 210 und 243° das Di-*p*-anisyl und Di-*p*-anisyltellurid. Zwischen 235° und 241° geht die Hauptmenge über. Das Destillat erstarrt bald zu einer schuppigen Masse, die in Äther gelöst wurde. Das Tellurid wurde in das Dibromid verwandelt, das sich sofort in Form eines gelben, krystallinischen Niederschlages ausschied. Es wurde abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute betrug nahezu 65 g.

Die Reduktion des Dibromides zum Tellurid erfolgte folgendermaßen: 82 g Jodmethyl werden in 250 ccm absolutem Äther mit 14.4 g Magnesium in Reaktion gebracht, und in diese Lösung langsam 70 g Dibromid eingetragen. Das Dibromid reagiert sehr lebhaft mit der Grignard-Lösung und geht in Lösung; an seiner Stelle scheidet sich ein weißes Pulver aus, jedenfalls ein Gemisch von Magnesiumbromid und Magnesiumjodid. Nach halbstündigem Kochen zersetzt man mit Eiswasser und säuert mit verdünnter Salzsäure an. Die mit Wasser gewaschene Lösung wird über Kali getrocknet. Der Äther wird im Kohlensäurestrom abdestilliert. Im Vakuum bei 14 mm geht nach einem geringeren Vorlauf zwischen 237° und 243° das Tellurid über, das in der Vorlage zu einer schuppenförmigen Masse erstarrt, die zwischen 50° und 51° unter vorhergehendem Sintern schmilzt. Das Tellurid ist in Alkohol, Benzol und in Äther leicht löslich. Aus verdünntem Alkohol scheidet sich das Tellurid zunächst ölig, später in Form schöner, perlmutterartig glänzender Blättchen aus. Die krystallisierte Substanz schmilzt zwischen 56° und 57° unter vorhergehendem Sintern von 53° ab.

0.1510 g Sbst.: 0.2714 g CO₂, 0.0548 g H₂O.

C₁₄H₁₄TeO₂. Ber. C 49.55, H 4.13.

Gef. » 49.01, » 4.03.

Di-*p*-anisyl-telluroniumdichlorid, (*p*-CH₃O.C₆H₄)₂TeCl₂.

Das Dichlorid wird durch Einleiten eines trocknen Chlorstromes in eine ätherische Lösung des Tellurides erhalten. Das Chlorid fällt erst nach längerem Einleiten des Chlorstromes aus. Das so erhaltene Chlorid stellt eine weiße, krystallinische Masse dar. Das Chlorid löst sich leicht beim Erwärmen in Benzol, Toluol, Xylol und Chloroform; es löst sich dagegen schwer in Methyl- und Äthylalkohol, sowie in Schwefelkohlenstoff und Kohlenstofftetrachlorid, in Benzin und Petroläther ist es so gut wie unlöslich. Aus Benzol krystallisiert es in vierseitigen Säulen, die Mutterlaugen liefern beim Versetzen mit Benzin weiteres Dichlorid. Das Dichlorid schmilzt zwischen 183° und 184° unter vorhergehendem Sintern von 180° ab. Zur Analyse wurde es bei 110° getrocknet.

0.1566 g Sbst.: 0.2348 g CO₂, 0.0481 g H₂O.

C₁₄H₁₄O₂TeCl₂. Ber. C 40.68, H 3.39.

Gef. » 40.89, » 3.41.

Di-*p*-anisyl-telluroniumdibromid, (*p*-CH₃O.C₆H₄)₂TeBr₂.

Das Dibromid wird erhalten, wenn man eine ätherische Lösung des Tellurides mit Brom versetzt. Das Dibromid löst sich sehr leicht in Benzol, Toluol, Xylol und in Kohlenstofftetrachlorid, in Chloroform löst es sich spiegelnd leicht in der Kälte, in Äthylalkohol und in Schwefelkohlenstoff löst sich das Dibromid schwer, es ist so gut wie unlöslich in Petroläther, Benzin und Methylalkohol. Das Dibromid wurde zur Krystallisation in Chloroform gelöst und mit Benzin bis zur Krystallisation versetzt. Zur Analyse wurde es bei 135° getrocknet.

0.1990 g Sbst: 0.2448 g CO₂, 0.0448 g H₂O. — 0.1532 g Sbst.: 0.1161 g AgBr.

C₁₄H₁₄O₂TeBr₂. Ber. C 33.46, H 2.78, Br 31.87.

Gef. » 33.54, » 2.50, » 32.24.

Di-*p*-anisyl-telluroniumdijodid, (CH₃O.C₆H₄)₂TeJ₂.

3 g Tellurid wurden in Äther gelöst und mit 2.5 g in Äther gelöstem Jod versetzt. Es bildet sich vorerst in geringer Menge ein harziger Niederschlag, dann krystallisiert das Dijodid in Form kleiner dunkelroter Krystalle, bei langsamter Krystallisation in Form von dunkelroten Nadeln. Um eine gute Ausbeute zu erzielen, muß man den Äther einengen. Das Jodid ist in Benzol, Toluol, Xylol und in Kohlenstofftetrachlorid beim Erwärmen sehr leicht löslich, in Chloroform und in Schwefelkohlenstoff löst es sich bereits in der Kälte, dagegen ist es schwer löslich in Äther, Benzin, in Methyl, in Äthylalkohol, in Petroläther ist das Dijodid so gut wie unlöslich. Zur Krystallisation wird das Dijodid in Benzol gelöst und mit Benzin bis zur beginnenden Krystallisation versetzt. Man erhält so die Substanz in Form lanzettförmiger,

dunkelroter Krystalle. Das Dijodid schmilzt zwischen 166° und 167°, von 160° ab sintert es.

0.1744 g Sbst.: 0.1792 g CO₂, 0.0392 g H₂O.

C₁₄H₁₄O₂TeJ₂. Ber. C 28.21, H 2.35.

Gef. » 28.02, » 2.49.

Di-p-anisyl-telluroniumoxyd, (CH₃O.C₆H₄)₂TeO.

5 g Dibromid wurden in einer Schale mit 2.5 g in 50 ccm Wasser gelöstem Natriumhydroxyd übergossen und am Wasserbade eine halbe Stunde erwärmt. Nach dem Erkalten wurde der dicke Krystallbrei abgesaugt und getrocknet. Das Oxyd ist leicht löslich in Chloroform, in Methyl- und Äthylalkohol. Es löst sich schwerer in Benzol, Toluol, Xylol, Kohlenstofftetrachlorid und in Schwefelkohlenstoff, in Benzin ist es schwer löslich. Das Oxyd wird aus Xylol oder besser aus Benzol umkristallisiert. Die Lösungen dürfen nicht allzulange gekocht werden und müssen vor Luftpzutritt möglichst geschützt werden, da sich das Oxyd sonst sehr leicht verändert. Aus Benzol scheidet sich das Oxyd in Form von feinen Nadelchen aus, die zwischen 190° und 191° schmelzen, bei 189° sintert die Substanz. Bei längerem Stehen an der Luft wird jedoch der Schmelzpunkt niedriger, die Substanz scheint sich zu verändern. Das Oxyd löst sich in Wasser mit stark alkalischer Reaktion.

0.1520 g Sbst.: 0.2622 g CO₂, 0.0608 g H₂O.

C₁₄H₁₄O₃Te. Ber. C 46.99, H 3.91.

Gef. » 47.04, » 4.44.

Einwirkung von Wasser auf das Dichlorid.

2 g Dichlorid wurden in 300 ccm siedendes Wasser eingetragen und längere Zeit gekocht und die verdampfende Menge Wasser von Zeit zu Zeit erneuert. Der nicht in Lösung gegangene Anteil wurde nach dem Abfiltrieren in 150 ccm siedendem Wasser gelöst, beide Lösungen vereinigt und auf 350 ccm eingegengt. Beim Erkalten scheidet sich ein weißes, amorphes Pulver aus, das lufttrocken bei 197° unter vorhergehendem Sintern von 191° ab schmilzt. 0.1808 g Sbst. gaben 0.0707 g AgCl, entsprechend 9.67 % Chlor. Diese abermals aus Wasser umkristallisierte Substanz schmolz bei 191° und sinterte bei 185°. Diese so erhaltene Substanz löste sich in Wasser abermals mit saurer Reaktion. 0.1813 g Sbst. gaben 0.0664 g Silberchlorid, entsprechend 9.06 % Chlor. Für das basische Salz wurden 8.99 % Chlor berechnet, während dessen Anhydrid 9.20 % Chlor zukommen. Auch hier besteht ein Gleichgewichtszustand zwischen dem Oxyd und dem Dichlorid.

Quecksilberchlorid-Doppelsalz des Di-*p*-anisyltellurids, $(p\text{-CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4)_2\text{Te.HgCl}_2$. Das Tellurid wurde in Äther gelöst und mit einer wäßrigen Lösung von Quecksilberchlorid gut durchgeschüttelt. Es bildet sich sofort ein gelblicher, amorpher Niederschlag, der abgesaugt und getrocknet wurde. Dieses so erhaltene Doppelsalz erwärmt bei 70° , gegen 84° hat sich ein dickes Öl gebildet. Es ist in Alkohol und Eisessig schwer löslich. In genügend Eisessig gelöst, scheidet es sich beim Erkalten in gelber, amorpher Form aus. Das so gereinigte Salz schmilzt gegen 90° , schon vorher schrumpft es zusammen.

0.1604 g Sbst.: 0.0768 g AgCl.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{TeHgCl}_2$. Ber. Cl 11.41. Gef. Cl 11.59.

Quecksilberbromid-Doppelsalz, $(p\text{-CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4)_2\text{Te.HgBr}_2$. Dieses Doppelsalz entsteht, wenn man äquimolekulare Mengen Quecksilberbromid und Tellurid in Alkohol löst und vereinigt. Aus genügend Alkohol scheidet sich das Doppelsalz in Form eines gelben, krystallinischen Pulvers aus. Das Bromid schmilzt zwischen 77° und 78° zu einem dicken Öl, gegen 70° schrumpft es zusammen.

0.1755 g Sbst.: 0.0959 g AgBr.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{TeBr}_2$. Ber. Br 22.80. Gef. Br 23.25.

Quecksilberjodid-Doppelsalz, $(p\text{-CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4)_2\text{TeHgJ}_2$. Dieses Doppelsalz wurde ähnlich wie die vorige Verbindung dargestellt. Das Jodid scheidet sich aus Alkohol entweder in Form eines erstarrenden gelben Öls oder in Form eines amorphen Pulvers aus. Das Jodid sintert gegen 55° und bei 63° hat sich ein dickes Öl gebildet.

0.1802 g Sbst.: 0.1100 g AgJ.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Te.HgJ}_2$. Ber. J 33.26. Gef. J 32.96.

Di-*p*-anisyl-methyl-telluroniumjodid,
 $(p\text{-CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4)_2\text{Te} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{J} \end{smallmatrix}$.

2 g Tellurid wurden in 5 g Jodmethyl gelöst und 4 Tage stehen gelassen. Von 4 Proben schied bereits eine das Jodid nach 24 Stunden in Form einer krystallinischen Masse aus, die sich rasch vermehrte. Die 3 anderen Proben schieden das Jodid erst auf Zusatz von absolutem Äther in Form eines weißen Krystallmehls aus. Das so erhaltene Jodid wurde abgesaugt und zweimal mit Äther überschichtet je 24 Stunden stehen gelassen. Dies ist notwendig, um alles überschüssige Jodmethyl zu entfernen. Das Jodid schmilzt zwischen 108° und 109° unter Zersetzung. Das Jodid ist in Chloroform spielend leicht löslich. In Wasser löst es sich schwer und scheidet sich beim Erkalten in glasiger Form aus. Dies so erhaltene Jodid hat aber einen zu tiefen Schmelzpunkt.

0.1702 g Sbst.: 0.0820 g AgJ.

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{TeJ}$. Ber. J 26.26. Gef. J 26.02.

Das Pikrat wird beim Versetzen der wäßrigen Lösung des Jodids mit Pikrinsäure als harziger Niederschlag erhalten, der aus Alkohol in Form feiner Nadeln krystallisiert. Das Pikrat schmilzt zwischen 153° und 154°, von 151° ab sintert es.

0.1584 g Sbst.: 0.2467 g CO₂, 0.0498 g H₂O.

C₂₁H₁₉O₉TeN₃. Ber. C 43.11, H 3.25.

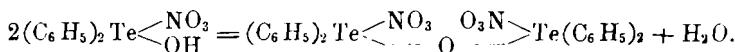
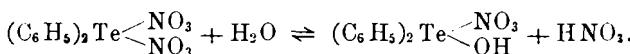
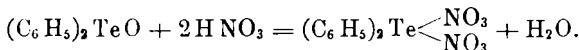
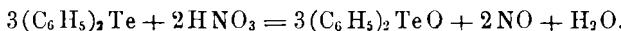
Gef. » 42.48, » 3.52.

Brüssel, am 25. März 1916.

103. Karl Lederer: Einwirkung von Salpetersäure auf aromatische Telluride.

(Eingegangen am 3. April 1916.)

Sayzeff hat die Einwirkung von Salpetersäure auf aliphatische Sulfide untersucht und gelangte zu Substanzen vom Typus R₂S(OH)(NO₃)¹). Es handelt sich hier zweifellos um die basischen salpetersauren Salze. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Dimethylsulfid bildet sich zuerst eine homogene Flüssigkeit, beim Einengen und Abkübeln erhielt Sayzeff eine krystallinische Masse, die über Kalk getrocknet wurde. Diese Substanz nun hat Sayzeff aus Wasser umkrystallisiert²). Zweifellos entsteht bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Dimethylsulfid das neutrale Nitrat, und erst beim Umkristallisieren aus Wasser erhält man das basische Nitrat. Ich habe die Einwirkung von Salpetersäure auf Diphenyltellurid studiert und erhielt das neutrale Nitrat. Beim Umkristallisieren aus Wasser gewann ich das basische Salz, welches sich in Wasser mit neutraler Reaktion löst. Dieses basische Salz wurde nur in Form seines Anhydrids erhalten.



Auf dieselbe Weise erhielt ich das neutrale Di-*o*-tolyl-telluroniumnitrat, jedoch wird es allmählich bis zum Oxyd hydrolysiert. Bei der

¹) A. 139, 354—364; 144, 148—156.

²) A. 144, 148, 149.