

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 Subst.: 0.2467 g CO₂, 0.0498 g H₂O.

C₂₁H₁₉O₉TeN₃. Ber. C 43.11, H 3.25.

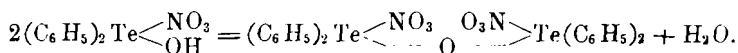
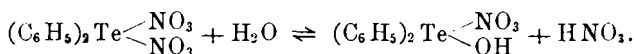
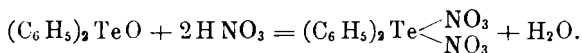
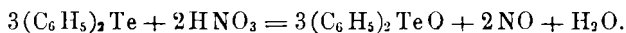
Gef. » 42.48, » 3.52.

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 Abkühlen 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 Umkrystallisieren aus Wasser erhält man das basische Nitrat. Ich habe die Einwirkung von Salpetersäure auf Diphenyltellurid studiert und erhielt das neutrale Nitrat. Beim Umkrystallisieren 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-telluronium-nitrat, jedoch wird es allmählich bis zum Oxyd hydrolysiert. Bei der

¹⁾ A. 139, 354—364; 144, 148—156. ²⁾ A. 144, 148, 149.

Einwirkung von Salpetersäure auf Di-*p*-tolyltellurid bildet sich gleichfalls das Nitrat, welches jedoch nicht rein erhalten werden konnte, da ein geringer Überschuß an Salpetersäure auf die Substanz zersetzend einwirkt. Dagegen gelang es, das basische Salz zu gewinnen, das aber von Wasser weiter hydrolysiert wird.

Experimenteller Teil.

Diphenyl-telluroniumdinitrat, $(C_6H_5)_2Te(NO_3)_2$.

5 g Diphenyltellurid werden in einer Schale mit 20 ccm absolut halogenfreier Salpetersäure (D. 1.2) übergossen. Die Oxydation beginnt ohne äußere Wärmezufuhr. Unter Erwärmung bildet sich zuerst ein Harz, das rasch krystallinisch erstarrt. Man erwärmt noch 10 Minuten auf einem gut siedenden Wasserbade und verdampft den Rest der Salpetersäure im Vakuumexsiccator über Kali. Die staubtrockne Substanz wird aus Chloroform umkrystallisiert. Man erhält so das neutrale Nitrat in Form prismatischer Säulen. Das Nitrat schmilzt rasch erhitzt bei 160°, unter vorhergehendem Sintern von 157° ab. Das Nitrat ist in Benzol, Toluol, Xylol und in absolutem Alkohol leicht löslich, dagegen kaum löslich in Ligroin und in Kohlenstofftetrachlorid. Das Nitrat kann auch durch Lösen des Oxyds in Salpetersäure (D. 1.2) und Verdampfen des Überschusses im Vakuumexsiccator über Kali dargestellt werden.

0.1727 g, 0.1686 g, 0.1759 g, 0.1030 g Sbst.: 0.2187 g, 0.2156 g, 0.2227 g, 0.1397 g CO₂, 0.0410 g, 0.0363 g, 0.0375 g, 0.0258 g H₂O.

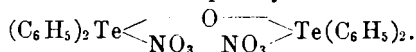
$C_{12}H_{10}TeN_2O_6$.

Ber. C 35.51.

H 2.46.

Gef. » 34.54, 34.88, 34.53, 36.10, » 2.71, 2.41, 2.39, 2.78.

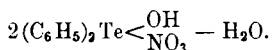
Anhydrid des basischen Diphenyl-telluroniumnitrats,



15 g Dinitrat werden in 450 ccm Wasser gelöst. Das basische Nitrat scheidet sich beim Erkalten in Form prismatischer Krystalle aus, die nochmals aus Wasser umkrystallisiert werden müssen. Dieses basische Nitrat schmilzt bei 218° unter vorhergehendem Sintern von 212° ab. Diese Substanz liefert bei der Analyse gut für das Anhydrid übereinstimmende Werte. Diesem so erhaltenen Nitrat scheint eine geringe Verunreinigung anzuhaften. Das basische Salz wurde noch folgendermaßen erhalten: 2.3 g Tellurid wurden mit 10 ccm absolut halogenfreier Salpetersäure (D. 1.2) übergossen und solange erwärmt, bis die Oxydation vollendet war (bis keine roten Dämpfe mehr auftraten). Das krystallinische Produkt wurde in ungefähr

200 ccm Wasser gelöst. Beim langsamen Erkalten schieden sich schöne, derbe Prismen aus, die mit Wasser gewaschen wurden. Die lufttrockne Substanz schmolz zwischen 223° und 224°. Das basische Nitrat ist in Alkohol, Chloroform und in Wasser schwer löslich, von schwefliger Säure wird es zum Tellurid reduziert. Löst man das basische Nitrat in Eisessig, so scheidet sich beim Erkalten zunächst das neutrale Nitrat aus. Ähnliche Beobachtungen habe ich bereits bei den basischen Telluroniumhalogeniden gemacht¹⁾.

0.1618 g, 0.1560 g, 0.1299 g, 0.1428 g Sbst.: 0.2466 g, 0.2368 g, 0.1984 g, 0.2152 g CO₂, 0.0443 g, 0.0426 g, 0.0389 g, 0.0360 g H₂O.



Ber. C 40.96.

H 2.77.

Gef. » 41.57, 41.23, 41.23, 41.10, » 3.06, 3.03, 3.23, 2.80.

Di-*o*-tolyl-telluroniumdinitrat, (*o*-CH₃.C₆H₄)₂Te(NO₃)₂.

5 g Tellurid wurden geschmolzen und mit 20 ccm absolut halogenfreier Salpetersäure (D. 1.2) in einer Schale übergossen und gelinde erwärmt. Die Oxydation beginnt sofort und ist in beiläufig 5 Minuten beendet. Man erwärmt noch 10—15 Minuten auf einem gut siedenden Wasserbade und verdampft den Rest der Salpetersäure über Kali im Vakuumexsiccator. Das so erhaltene Nitrat stellt eine weiße, grobkörnige Masse dar. Das Nitrat ist in Benzol und in absolutem Alkohol beim Erwärmen leicht löslich, in Chloroform löst es sich bereits in der Kälte. Zur Krystallisation wurde das Nitrat in Chloroform oder besser in Benzol gelöst und die erkaltete Lösung mit absolutem Äther überschichtet. Man erhält so das Nitrat in lanzettförmigen Krystallen oder in Form kurzer Stäbchen. Zur Analyse wurde es bei 110° im Vakuum getrocknet.

0.1604 g, 0.1732 g Sbst.: 0.2274 g, 0.2444 g CO₂, 0.0404 g, 0.0480 g H₂O.

C₁₄H₁₄TeN₂O₆. Ber. C 38.75, H 3.22.

Gef. » 38.67, 38.48, » 2.79, 3.07.

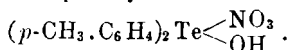
5 g des neutralen Nitrats wurden in 400 ccm Wasser gelöst. Die Lösung reagierte sauer, die krystallinische Ausscheidung, die sich beim Erkalten der Lösung abscheidet, löst sich in Wasser mit saurer Reaktion.

Wird dieselbe nochmals aus Wasser umkrystallisiert, so erhält man zuerst ein amorphes Pulver, das von 178° ab sintert (A). Engt man die Mutterlauge ein, so scheidet sich eine glasige Masse aus, die von 201° ab sintert und bei 208° schmilzt (B).

¹⁾ A. 391, 326—347 [1912].

0.1440 g, 0.1474 g Sbst.:	0.2318 g, 0.2440 g CO ₂ ,	0.0562 g, 0.0508 g H ₂ O.
C ₁₄ H ₁₅ TeNO ₄ .	Ber. C 43.24,	H 3.86.
2 C ₁₄ H ₁₅ TeNO ₄ — H ₂ O.	» » 44.26,	» 3.69.
	Gef. » 43.90 (A), 45.14 (B),	» 4.33 (A), 4.37 (B).

Basisches Di-*p*-tolyl-telluroniumnitrat,



5 g *p*-Tolyltellurid wurden in einer Schale geschmolzen und mit 20 ccm Salpetersäure (D. 1.2) übergossen, gut gerührt und die gebildeten Klümpchen zerdrückt und die Reaktion durch Erhitzen am Wasserbade beendet. Der Inhalt der Schale wurde in 400 ccm siedendes Wasser gespült, das Ganze 5 Minuten gekocht und filtriert. Es hat sich nur eine geringe Menge Substanz gelöst, die beim Erkalten in Form schöner, weißer Nadeln krystallisiert (A). Der nicht in Lösung gegangene Anteil wurde in 900 ccm siedendem Wasser in Lösung gebracht, von einer geringen Menge Harz abfiltriert und die Lösung auf ungefähr 500 ccm eingengt. Beim Erkalten scheidet sich zuerst eine rötliche Masse aus, die am Boden des Gefäßes festhaftet. Man gießt die Flüssigkeit ab und wiederholt solange das Abgießen, bis sich die gelöste Substanz in schön weißer Form abscheidet. Dieser zweite Teil scheidet sich in Form warzenförmig vereinigter Krystalle aus (B). Diese Substanz schmilzt zwischen 237° und 238° und ist mit ersterer Substanz identisch, vielleicht nur weniger rein.

0.1603 g, 0.1578 g Sbst.: 0.2550 g, 0.2516 g CO₂, 0.0546 g, 0.0527 g H₂O.

C ₁₄ H ₁₅ TeNO ₄ .	Ber. C 43.24,	H 3.86.
	Gef. » 43.38 (A), 43.48 (B),	» 3.81 (A), 3.74 (B).

Das basische Salz löst sich in Wasser abermals mit saurer Reaktion und scheidet sich beim Erkalten amorph aus. Diese Substanz sintert gegen 170° und schmilzt bei 202°. Die Darstellung des neutralen Nitrates gelang nicht. Wird das Tellurid mit Salpetersäure erwärmt und der Rest der Salpetersäure im Vakuumexsiccator entfernt, so tritt eine tiefergehende Zersetzung ein, es tritt Geruch nach Nitrotoluol auf. Löst man das basische Salz in Eisessig, so gelang es auch nicht, das neutrale Nitrat zu erhalten.

Brüssel, am 1. April 1916.