

o-Nitro-acetyl-mandelsäureamid zeigt aus Methylalkohol den Schmelzpunkt von 128°.

7.290 mg Sbst.: 13.4 g CO₂, 2.77 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₅N₂. Ber. C 50.42, H 4.20.

Gef. • 50.13, » 4.25.

Das Amid aus dem Dioxymethylen-acetyl-mandelsäurenitril wird mit verdünnter Sodalösung bei Siedetemperatur sehr leicht weiter zur Dioxymethylen-acetyl-mandelsäure verseift. Aus Wasser oder Alkohol umkrystallisiert, zeigt es die Form prismatischer Stäbchen vom Schmp. 161°.

0.1377 g Sbst.: 0.2795 g CO₂, 0.0552 g H₂O.

C₁₁H₁₀O₆. Ber. C 55.46, H 4.20.

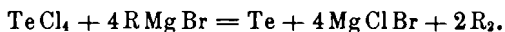
Gef. » 55.36, » 4.49.

Versuche, die Methode auch auf nichtacylierte Cyanhydrine zu übertragen, sind vorläufig noch gescheitert. Man erhält vielmehr aus dem *o*-Nitro-benzaldehyd-cyanhydrin beim Kochen mit Zinkoxyd und Eisessig neben harzigen Produkten den *o*-Nitrobenzaldehyd zurück. Dagegen lassen sich auf diese Weise auch in leidlich guter Ausbeute Benzo- und Tolunitril verseifen, nur muß man dabei die Temperatur auf etwa 130° steigern, also im Einschlußrohr arbeiten.

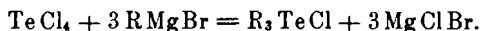
143. Karl Lederer: Einwirkung von Grignard-Lösungen auf Tellurtetrachlorid.

(Eingegangen am 15. Mai 1916.)

Vor einigen Jahren habe ich eine Anzahl Triaryltelluroniumsalze vom Typus R₃TeHlg beschrieben. Diese Verbindungen wurden in bescheidener Ausbeute bei der Einwirkung von Grignard-Lösungen auf Tellurtetrachlorid erhalten. Die Reaktion verläuft nicht glatt, ein Teil des Tellurtetrachlorids wird zu Tellur reduziert:



Der andere Teil des Tellurtetrachlorids wird zur neuen Verbindung umgesetzt:



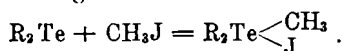
Die Ausbeute wird noch dadurch beeinträchtigt, daß die Telluroniumverbindung ihrerseits mit der Grignard-Lösung reagiert und zum Tellurid reduziert wird:



Ich habe auf diese Weise die Phenyl-, die *o*- und *p*-Tolyl-telluroniumverbindungen dargestellt. In einer weiteren Abhandlung habe ich gezeigt, daß die aromatischen Telluride und zwar das Diphenyltellurid

¹⁾ B. 44, 2287—2292 [1911].

sowie das *o*- und *p*-Tolyltellurid sich mit Jodmethyl zu Diaryl-methyl-telluroniumjodiden vereinigen:



Bei meinen Untersuchungen über die organischen Tellurverbindungen habe ich eine weitere Anzahl Telluride dargestellt. Sie vereinigen sich leicht mit Jodmethyl, nur das Di-*m*-xylyl-4-tellurid besitzt nicht die Fähigkeit, sich mit Jodmethyl zu verbinden, während die *o*-Tolyl-, *p*-Xylyl- und *p*-Anisyl-Verbindung sich leicht mit Jodmethyl vereinigen. Es gelang mir, alle entsprechenden Triaryltelluroniumverbindungen darzustellen, auch die Tri-*m*-xylyl-telluroniumverbindung habe ich ohne Schwierigkeiten erhalten. Ich habe auch ein di-ortho-substituiertes Tellurid und zwar das Dimesityltellurid dargestellt. Dieses Tellurid vereinigt sich nicht mit Jodmethyl, wie von vornherein zu erwarten war, aber wider Erwarten läßt sich die Tri-mesityl-telluroniumverbindung ohne Schwierigkeiten darstellen. Die als Nebenprodukte entstehenden Dikohlenwasserstoffe und Telluride wurden nicht näher untersucht.

Bei der Einwirkung von Tellurtetrachlorid auf die Arylmagnesiumbromide entsteht ein Gemisch von Triaryltelluronium-Chloriden und -Bromiden. Sie wurden zur Reinigung in die schwer löslichen Jodide verwandelt.

Experimenteller Teil.

Darstellung der Tri-*m*-tolyl-telluroniumverbindungen, (*m*-CH₃.C₆H₄)₃Te Anion.

32.7 g *m*-Bromtoluol (5 Mol.) und 4.6 g Magnesium (5 Mol.) werden in 150 ccm absolutem Äther wie üblich in Reaktion gebracht. Diese Lösung wird rasch zu 10 g in 200 ccm absolutem Äther gelöstes Tellurtetrachlorid (1 Mol.) gegossen, die Lösung schnell durchgeschüttelt und sofort mit 25 ccm Eiswasser zersetzt. Die Lösung des Tellurtetrachlorides muß während der ganzen Reaktion mit kaltem Wasser gekühlt werden. Man trennt nun die festen Bestandteile von den flüssigen, wäscht erstere gut mit Äther, extrahiert zuerst mit Alkohol, dann mit Chloroform. Der nach dem Verdampfen zurückgebliebene Niederschlag wird in heißem Wasser gelöst, die Lösung wird filtriert, zum Sieden erhitzt und mit einer wäßrigen Lösung von Kaliumjodid unter gutem Rühren versetzt. Das Jodid scheidet sich so in Form eines weißen Niederschlages aus. Die Ausbeute beträgt nahezu 5 g. Die ätherische Lösung wurde mit einer wäßrigen Lösung von Quecksilberchlorid geschüttelt, um das Tellurid zu entfernen. Das überschüssige Quecksilberchlorid wurde aus dem Äther durch Schütteln mit Kalilauge entfernt und der Äther über Kali getrocknet. Bei der

Destillation wurde das Di-*m*-tolyl in Form eines Öles gewonnen, der geringen Menge wegen aber nicht näher untersucht.

Das Jodid ist in Wasser schwer löslich und krystallisiert aus heißem Wasser beim Erkalten in Form von Schuppen. Dieses Produkt sintert bei 154° und schmilzt zwischen 156° und 157°. Wird das Jodid in Alkohol gelöst und mit absolutem Äther bis zur Krystallisation versetzt, so erhält man es gleichfalls in Form von Schuppen, die bei 158° sintern und zwischen 160° und 161° schmelzen. Das Jodid ist in Chloroform spielend leicht löslich. Zur Analyse wurde das aus Alkohol-Äther umkrystallisierte Produkt bei 110° getrocknet.

0.1644 g Sbst.: 0.2880 g CO₂, 0.0592 g H₂O.

C₂₁H₂₁TeJ. Ber. C 47.77, H 3.96.

Gef. » 47.77, » 4.00.

Das Pikrat wird als halbfester Niederschlag erhalten, wenn man die wäßrige Lösung des Chlorids mit Pikrinsäure versetzt. Das so erhaltene Pikrat schmilzt zwischen 147° und 148° unter vorhergehendem Sintern von 143° ab. Das Pikrat löst sich spielend leicht in Chloroform. Aus heißem Alkohol scheidet es sich beim Erkalten in Form von kleinen Nadelchen aus, die zwischen 152° und 153° schmelzen. Zur Analyse wurde das Pikrat bei 110° getrocknet.

0.1990 g Sbst.: 0.3725 g CO₂, 0.0750 g H₂O.

C₂₇H₂₃TeN₃O₇. Ber. C 51.55, H 3.65.

Gef. » 51.06, » 4.18.

Quecksilberchlorid-Doppelsalz des Tri-*m*-tolyl-telluroniumchlorids, (m-CH₃.C₆H₄)₃TeCl, HgCl₂.

Dies Doppelsalz wurde als halbfester Niederschlag beim Versetzen der wäßrigen Lösung des Chlorids mit Quecksilberchlorid erhalten. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert das Doppelsalz in Form weißer Blättchen, die zwischen 159° und 160° schmelzen.

0.1823 g Sbst.: 0.1168 g AgCl.

C₂₁H₂₁TeHgCl₃. Ber. Cl 15.04. Gef. Cl 15.85.

Das Chlorid wird erhalten, wenn man das Jodid in heißem Wasser aufschlämmt und mit Silberchlorid kocht, es scheint jedoch nicht gut zu krystallisieren. Versetzt man die wäßrige Lösung des Chlorides mit Kaliumbromid, so erhält man ein amorphes Bromid, das sich in kochendem Wasser löst und beim Erkalten wieder amorph ausscheidet. Versetzt man die wäßrige Lösung des Chlorids mit Kaliumjodid, so erhält man wiederum das gut krystallisierende Jodid.

Tri-*p*-xylyl-5-telluroniumjodid, (p-(CH₃)₂C₆H₃)₃TeJ.

Diese Verbindung wurde genau so wie die vorhergehende dargestellt. Aus 35.4 g *p*-Bromxylyl (5 Mol), 4.6 g Magnesium (5 Mol) und 10 g Tellurtetrachlorid (1 Mol) wurden über 4 g Jodid erhalten. Das Jodid ist in Wasser sehr schwer löslich und krystallisiert daraus in Form vierseitiger, länglicher, farbloser Blättchen, die zwischen 186°

und 187° schmelzen, von 182° ab sintert die Substanz. Das Jodid löst sich spielend leicht in Chloroform, es löst sich leicht in Alkohol. Wird das Jodid in Alkohol gelöst und mit Äther bis zur Krystallisation versetzt, so erhält man das Jodid als stark gebräunte Substanz, die einen um 20° zu niedrigen Schmelzpunkt hat.

0.1522 g Sbst.: 0.2834 g CO₂, 0.0640 g H₂O.

C₂₄H₃₇TeJ. Ber. C 50.57, H 4.74.

Gef. » 50.78, » 4.67.

Auch hier wurde die ätherische Lösung mit Quecksilberbromid geschüttelt, jedoch gelang es nicht, das Tellurid quantitativ zu entfernen. Beim Aufarbeiten des Rückstandes erhielt ich neben dem Tellurid ein Öl. Auch hier gelang es nicht, das Di-*p*-xylyl fest zu erhalten.

Tri-*m*-xylyl-4-telluroniumjodid, (*m*-(CH₃)₂C₆H₃)₃TeJ.

Diese Verbindung wurde genau so wie die *p*-Xylylverbindung dargestellt, die ätherische Lösung jedoch nicht näher untersucht. Die Ausbeute aus 10 g Tellurtetrachlorid betrug 2.6 g Jodid. Das Jodid ist in Wasser schwer löslich und krystallisiert daraus in Form schöner farbloser Nadeln, die bei 205° sintern und zwischen 208° und 209° schmelzen. In Chloroform löst sich das Jodid spielend leicht, in Alkohol löst es sich leicht beim Erwärmen. Es ist nicht empfehlenswert, das Jodid aus Alkohol-Äther umzukrystallisieren. Die aus Wasser umkrystallisierte Substanz wurde bei 125° getrocknet.

0.1820 g Sbst.: 0.3364 g CO₂, 0.0738 g H₂O.

C₂₄H₂₇TeJ. Ber. C 50.57, H 4.74.

Gef. » 50.40, » 4.50.

Das Pikrat entsteht, wenn man die wäßrige Lösung des Jodids mit Pikrinsäure versetzt. Das Pikrat setzt sich schwer ab, scheidet sich aber krystallinisch aus, wenn man die mit Pikrinsäure versetzte Lösung mit Natronlauge schwach alkalisch macht und zum Sieden erhitzt. Das Pikrat krystallisiert aus verdünntem Alkohol in Form feiner Nadelchen. Es sintert bei 134° und schmilzt zwischen 138° und 139°.

0.1463 g Sbst.: 0.2885 g CO₂, 0.0584 g H₂O.

C₃₀H₂₉TeN₃O₇. Ber. C 53.69, H 4.32.

Gef. » 53.78, » 4.43.

Tri-*p*-anisyl-telluroniumjodid, (*p*-CH₃O.C₆H₄)₃TeJ.

Diese Verbindung wurde wie die bereits früher beschriebenen dargestellt. Aus 35.8 g *p*-Bromanisol, 4.6 g Magnesium und 10 g Tellurtetrachlorid wurden 3.2 g Jodid erhalten. Das so erhaltene Jodid stellt ein weißes Krystallmehl dar, das bei 156° sintert und gegen 160° schmilzt. Dieses Jodid löst sich ziemlich schwer in Alkohol und scheidet sich daraus in Form eines weißen Krystallmehles aus,

das scheinbar Krystallalkohol enthält, da dieses Produkt schon gegen 100° unter Aufschäumen schmilzt. In Chloroform löst sich das Jodid ziemlich leicht und scheidet sich auf langsamen Zusatz von Äther in Form eines Krystallmehles aus.

0.1554 g Sbst.: 0.2478 g CO₂, 0.0579 g H₂O.

C₂₁H₂₁O₃TeJ, Ber. C 43.78, H 3.64.

Gef. » 43.48, » 4.14.

Das Pikrat entsteht beim Versetzen der wäßrigen Lösung des Jodids mit Pikrinsäure als harziger, allmählich erstarrender Niederschlag. Aus Alkohol scheidet sich das Pikrat zunächst ölig, später in Form von gestreiften, rhomboidischen Tafeln aus. Das so erhaltene Pikrat sintert gegen 155° und schmilzt gegen 160°.

0.1588 g Sbst.: 0.2762 g CO₂, 0.0519 g H₂O.

C₂₇H₂₃TeN₃O₁₀. Ber. C 47.89, H 3.39.

Gef. » 47.44, » 3.66.

Tri-mesityl-telluroniumjodid, ((CH₃)₃C₆H₂)₃TeJ.

Aus 38.1 g Mesitylbromid (5 Mol), 4.6 g Magnesium und 10 g Tellurtetrachlorid (1 Mol) wurden 3.6 g Jodid erhalten. Das Jodid ist in Wasser sehr schwer löslich und krystallisiert daraus in Form verfilzter Nadeln. Dieses Produkt schmilzt bei 164° unter vorhergehendem Sintern von 161° ab ohne Zersetzung. Das Jodid ist in Chloroform bereits in der Kälte spielend leicht löslich, es löst sich auch leicht in Alkohol. Wird das Jodid in Chloroform gelöst und mit absolutem Äther bis zur beginnenden Krystallisation versetzt, so erhält man das Jodid in Form schöner weißer Nadelchen. Dieses so erhaltene Produkt schmilzt zwischen 169° und 170° ohne Zersetzung. Zur Analyse wurde die Substanz bei 120° getrocknet.

0.1185 g Sbst.: 0.2295 g CO₂, 0.0606 g H₂O.

C₂₇H₂₃TeJ. Ber. C 52.96, H 5.39.

Gef. » 52.81, » 5.68.

Das Bromid wird durch Kochen des Jodids mit Silberbromid in wäßriger Lösung erhalten. Das Bromid ist in Wasser nicht allzu schwer löslich und krystallisiert aus demselben in Form feiner verfilzter Nadeln. Es sintert bei 161° und schmilzt bei 164° ohne Zersetzung. Das Bromid ist in Chloroform spielend leicht löslich.

0.1464 g Sbst.: 0.3061 g CO₂, 0.0706 g H₂O.

C₂₇H₂₃TeBr. Ber. C 57.39, H 5.84.

Gef. » 57.02, » 5.55.

Brüssel, am 13. Mai 1916.