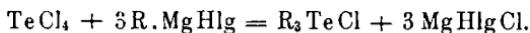


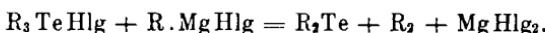
171. Karl Lederer: Versuch zur Darstellung optisch-aktiver Tellurverbindungen. Über Phenyl-*p*-tolyl-tellurverbindungen.

(Eingegangen am 21. Juni 1916.)

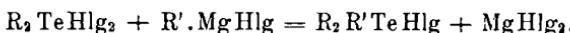
Vor mehreren Jahren habe ich gezeigt, daß bei der Einwirkung von Grignard-Lösungen auf Tellurtetrachlorid Triaryltelluroniumsalze entstehen:



Die Ausbeute war gering, ein Teil des Tellurtetrachlorids wurde zu Tellur reduziert. Die Ausbeute wurde aber noch wesentlich dadurch beeinträchtigt, daß die Grignard-Lösung ihrerseits auf die gebildeten Telluroniumsalze reduzierend wirkt¹⁾:

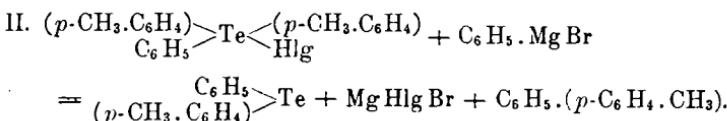
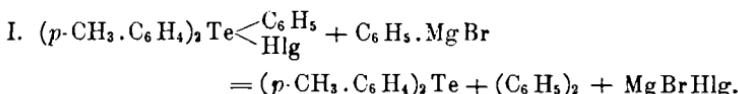


Es war anzunehmen, daß man bei der Einwirkung von Grignard-Lösungen auf Diaryltelluroniumdihalogene zu Triaryltelluroniumverbindungen gelangen würde:



Diese Annahme fand ich bestätigt. Bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Di-*p*-tolyl-telluroniumdichlorid erhielt ich in guter Ausbeute ein Gemisch von Di-*p*-tolyl-phenyl-telluroniumchlorid und -Bromid, welche zur Reinigung in das in Wasser schwer lösliche Jodid verwandelt wurden.

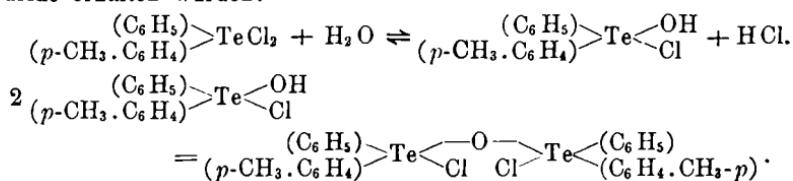
Die Reduktion der neuen Verbindung zum Tellurid kann nach zwei verschiedenen Richtungen verlaufen:



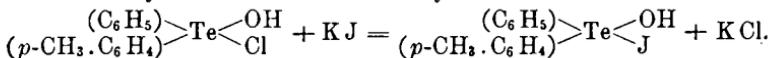
Wie die Untersuchung ergab, wurde die neue Telluroniumverbindung zum Phenyl-*p*-tolyl-tellurid reduziert, also zu einem gemischten Diaryltellurid (II). Gemischte Telluride sind bis heute noch nicht beschrieben worden, das von mir beschriebene Tellurid ist der erste Vertreter dieser Klasse von Verbindungen. Zur Darstellung des neuen Tellurids war es zweckmäßig, Phenylmagnesiumbromid im

¹⁾ B. 44, 2287—2292 [1911].

Überschuß auf Di-*p*-tolyl-telluroniumdibromid einwirken zu lassen. Das neue Tellurid vereinigt sich mit Chlor, Brom und Jod genau so, wie es bereits bei anderen Telluriden von mir beschrieben wurde. Das Dibromid geht mit Natronlauge oder Ammoniak in das Oxyd über. Das Dichlorid und Dibromid lösen sich in Wasser und gehen in die basischen Salze über, welche aber nur in Form ihrer Anhydride erhalten wurden:

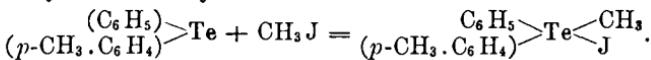


Versetzt man eine wäßrige Lösung des Chlorids mit Kaliumjodid, so entsteht das basische Jodid. Es wurde merkwürdigerweise in Form des Hydrats und nicht als Anhydrid erhalten:



In diesen drei Verbindungen sind die vier Valenzen des Tellurs durch vier verschiedene Radikale abgesättigt. Eine Zerlegung in die beiden optisch-aktiven Komponenten konnte nicht durchgeführt werden.

Das neue Tellurid vereinigt sich mit Jodmethyl zum Phenyl-*p*-tolyl-methyl-telluroniumjodid:



Auch hier sind die vier Valenzen durch vier verschiedene Radikale abgesättigt. Die neue Verbindung ist nicht genügend beständig, um weiter untersucht zu werden.

Das neue Tellurid verbindet sich mit den drei Quecksilberdihalogeniden zu amorphen Doppelsalzen.

Experimenteller Teil.

Di-*p*-tolyl-phenyl-telluroniumjodid, $(p-CH_3.C_6H_4)_2Te < \begin{matrix} C_6H_5 \\ J \end{matrix}$.

Eine aus 12.4 g Brombenzol (3 Mol) und 1.96 g Magnesium (3 Mol) in 60 ccm absolutem Äther bereitete Grignard-Lösung wurde rasch zu 10 g in 250 ccm Toluol gelöstem Di-*p*-tolyltelluroniumdichlorid (1 Mol) gegossen. Diese Mischung wurde schnell durchgerührt und sofort mit 25 ccm Wasser zersetzt. Der weiße Niederschlag wurde abgesaugt, zuerst mit Alkohol, dann mit Chloroform extrahiert. Der nach dem Verdampfen verbleibende Rückstand wurde in viel Wasser gelöst und mit Kaliumjodid versetzt. Die neue Verbindung wurde so in Form des Jodids erhalten, der gebildete Niederschlag

wurde abgesaugt und im Vakuumexsiccator getrocknet. Die Ausbeute betrug 10.1 g, also nahezu 75 % der Theorie. Das Rohprodukt sintert bei 202° und schmilzt gegen 209°. Das Jodid ist in heißem Wasser schwer löslich und scheidet sich beim Erkalten amorph aus. In heißem Toluol löst sich das Jodid sehr schwer, beim Erkalten scheidet es sich zuerst amorph, später in Form kleiner Kräställchen aus, die unter dem Mikroskop als kleine vierseitige Säulen erscheinen. Das Jodid ist in Alkohol beim Erwärmen leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten zum Teil wieder aus, aber auch hier ist die Krystallausbildung keine ausgeprägte. Unter dem Mikroskop sieht man nur vereinzelt kleine vierseitige Säulen. In Chloroform ist das Jodid spielend leicht löslich. Das Jodid wird aber in Form schöner, vierseitiger Säulen erhalten, wenn man verdünnte alkoholische Lösungen mit absolutem Äther bis zur Trübung versetzt. Das so erhaltene Jodid schmilzt zwischen 209° und 210°, von 206° ab sintert es. Zur Analyse wurde es bei 125° getrocknet.

0.1614 g Sbst.: 0.0758 g AgCl.

$C_{20}H_{19}TeJ$. Ber. J 24.73. Gef. J 25.39.

Das Bromid wurde durch Kochen einer wäßrigen Lösung des Jodids mit Silberbromid erhalten. Aus heißem Wasser krystallisiert das Bromid in Form kleiner, warzenförmiger Drusen. Das so erhaltene Bromid schmilzt zwischen 230° und 231°, von 227° ab sintert es. Das Bromid ist in Wasser sehr schwer löslich, es löst sich leichter in Alkohol, in Chloroform ist es spielend leicht löslich, in Toluol löst es sich dagegen kaum. Zur Analyse wurde das Bromid bei 125° getrocknet.

0.1716 g Sbst.: 0.3228 g CO_2 , 0.0673 g H_2O .

$C_{20}H_{19}TeBr$. Ber. C 51.44, H 4.07.

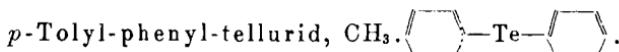
Gef. » 51.30, » 4.29.

Das Pikrat wurde in Form eines gelben, rasch erstarrenden Harzes beim Versetzen der wäßrigen Lösung des Bromids mit Pikrinsäure erhalten. Aus Alkohol krystallisiert das Pikrat in Form gelber, rhombischer, rosettenförmig vereinigter Plättchen. Das Pikrat schmilzt zwischen 132° und 133°, von 128° ab sintert es.

0.1482 g Sbst.: 0.2744 g CO_2 , 0.0466 g H_2O .

$C_{26}H_{21}TeN_3O_7$. Ber. C 50.77, H 3.41.

Gef. » 50.49, » 3.49.



In eine aus 157 g Brombenzol (etwas mehr als 5 Mol) und 25 g Magnesium (etwas mehr als 5 Mol) in 500 ccm absolutem Äther bereitete Grignard-Lösung werden langsam 90 g Di-*p*-tolyl-tellu-

roniumdibromid eingetragen. Das Dibromid geht zum größten Teil in Lösung. Nach dreistündigem Kochen am Wasserbade wurde mit Eiswasser zersetzt und schwach mit Salzsäure angesäuert. Die festen Bestandteile wurden abgesaugt und die wäßrige Schicht von der ätherischen getrennt. Der feste Rückstand, ungefähr 3 g, besteht aus einem Gemisch und wurde nicht weiter untersucht. Die ätherische Schicht wurde gut mit Wasser geschüttelt und über Kali getrocknet, nachher im Kohlensäurestrom abdestilliert und der Rückstand im Vakuum von den letzten Spuren Wasser befreit, in Äther gelöst und mit Brom versetzt. Der gelbe Niederschlag wurde abfiltriert und getrocknet. Die Ausbeute beträgt 68 g.

Die Reduktion zum Tellurid erfolgt folgendermaßen:

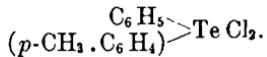
50 g Dibromid werden in schwach alkalischem Wasser gelöst und in eine Lösung von Natriumbisulfit gegossen. Die Reduktion erfolgt momentan, das Tellurid bleibt zum Teil suspendiert, zum Teil scheidet es sich in fester Form aus. Das Tellurid wurde in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge geschüttelt und über Kali getrocknet. Der Äther wurde im Kohlensäurestrom abdestilliert. Bei 16 mm zwischen 207° und 208° destilliert das Tellurid über, das in der Vorlage langsam erstarrt. Es krystallisiert aus Alkohol in Form feiner Nadeln, die zwischen 63° und 64° unter vorhergehendem Sintern von 59° ab schmelzen. Dieses Umkristallisieren ist mit großen Verlusten verbunden, zum Teil scheidet sich das Tellurid ölig aus und erstarrt später. Die Ausbeute aus 50 g Dibromid betrug 27.2 g an reinem, nicht umkristallisiertem Tellurid.

0.1575 g Sbst.: 0.3012 g CO₂, 0.0608 g H₂O. — 0.2480 g Sbst : 0.1074 g Te.

C₁₃H₁₂Te. Ber. C 52.79, H 4.06, Te 43.14.

Gef. » 52.16, » 4.32, » 43.30.

p-Tolyl-phenyl-telluroniumdichlorid,



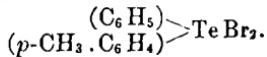
10 g Tellurid wurden in 150 ccm absolutem Äther gelöst und in diese Lösung ein trockner Chlorstrom eingeleitet. Das Chlorid scheidet sich bald in Form einer weißen, krystallinischen Masse aus, die bald die ganze Lösung erfüllt. Man saugt ab, wäscht mit Äther nach. Der Äther liefert beim Verdampfen noch eine nicht unbedeutende Menge Dichlorid; die Ausbeute betrug fast 12.4 g. Das Chlorid löst sich spielend leicht in Benzol, Toluol, Xylol, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid und in Schwefelkohlenstoff. Es löst sich schwer in Methyl- und Äthylalkohol, in Benzin ist es noch viel schwerer lös-

lich, in Petroläther ist es dagegen so gut wie unlöslich. Aus Methylalkohol umkristallisiert erhält man das Chlorid in Form von Nadeln, die zwischen 135° und 136° schmelzen, bei 129° tritt Sintern ein.

0.1835 g Sbst.: 0.1429 g Ag Cl.

$C_{13}H_{12}TeCl_2$. Ber. Cl 19.35. Gef. Cl 19.26.

p-Tolyl-phenyl-telluroniumdibromid,



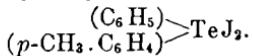
Das Dibromid löst sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur spielend leicht in Benzol, Toluol, Xylol, Chloroform und in Schwefelkohlenstoff. Das Dibromid ist in Benzin und Petroläther so gut wie unlöslich, es löst sich schwer in Methyl- und Äthylalkohol, in Kohlenstofftetrachlorid löst es sich leicht beim Erwärmen. Zum Umkristallisieren eignet sich am besten ein Gemisch von Toluol und Benzin. Das Dibromid schmilzt zwischen 175° und 176°, bei 169° tritt leichtes Sintern ein. Das Bromid krystallisiert in Form breiter, flacher Nadeln.

0.1155 g Sbst.: 0.1439 g CO₂, 0.0265 g H₂O.

$C_{13}H_{12}TeBr_2$. Ber. C 34.24, H 2.63.

Gef. » 33.97, » 2.55.

p-Tolyl-phenyl-telluroniumdijodid,



3 g Tellurid wurden in Äther gelöst und mit 2.6 g in Äther gelöstem Jod versetzt. Es bildet sich sofort ein brauner Niederschlag, der bei 195° unter vorhergehendem Sintern schmilzt. Das Jodid ist in Benzol, Toluol und in Xylol bereits bei gewöhnlicher Temperatur löslich, eventuell genügt leichtes Erwärmen, um es sofort zu lösen. Besonders leicht löslich ist das Dijodid in Chloroform und in Schwefelkohlenstoff. Dagegen löst es sich so gut wie gar nicht in Petroläther, Benzin, in Methyl- und Äthylalkohol. In heißem Kohlenstofftetrachlorid löst es sich leicht und krystallisiert beim Erkalten. Das Jodid wurde aus einem Gemisch von Toluol und Benzin umkristallisiert. Es krystallisiert in Form mikrokristalliner Säulen von rotbrauner Farbe, bei langsamer Krystallisation erhält man es in Form carminroter Nadeln. Das Jodid schmilzt bei 195° unter Sintern von 192° ab. Die carminrote Modifikation schmilzt bei 204° unter Sintern von 198° ab.

0.1495 g Sbst.: 0.1550 g CO₂, 0.0342 g H₂O.

$C_{13}H_{12}TeJ_2$. Ber. C 28.38, H 2.18.

Gef. » 28.27, » 2.54.

p - Tolyl - phenyl - telluroniumoxyd,

$$\begin{array}{c} (\text{C}_6\text{H}_5) \\ | \\ (\text{p-CH}_3\text{.C}_6\text{H}_4) \end{array} > \text{TeO.}$$

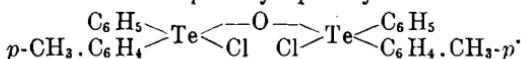
10 g Dibromid wurden mit 5 g in 100 ccm Wasser gelöstem Natriumhydroxyd übergossen und am Wasserbade unter beständigem Rühren erwärmt und die kleinen Klumpen beständig zerdrückt. Nach einer Stunde lässt man erkalten, saugt den dicken Brei ab, wäscht mit Wasser und trocknet. Das Oxyd löst sich leicht beim Erwärmen in Benzol, Toluol, in Schwefelkohlenstoff, sowie in Methyl- und Äthylalkohol. In Chloroform ist es spielend leicht löslich, in Kohlenstofftetrachlorid löst es sich schwer, in Benzin ist es so gut wie unlöslich. Es wurde aus Toluol umkristallisiert. Man erhält so das Oxyd in Form einer weißen, körnigen Masse. Das Umkristallisieren ist jedoch mit großen Verlusten verbunden.

0.1212 g Sbst.: 0.2200 g CO₂, 0.0407 g H₂O.

C₁₃H₁₂TeO. Ber. C 50.08, H 3.85.

Gef. » 49.50, » 3.73.

Anhydrid des basischen *p*-Tolyl-phenyl-telluroniumchlorids,



3 g Dichlorid wurden in 300 ccm siedendes Wasser eingetragen und 10 Minuten gekocht und die verdampfende Menge Wasser von Zeit zu Zeit zugesetzt. Der nicht in Lösung gegangene Anteil wurde in 500 ccm Wasser in Lösung gebracht, beide Lösungen vereinigt und auf 450 ccm eingeengt. Schon in der Siedehitze beginnt die Abscheidung des basischen Chlorids; es löst sich in Wasser mit neutraaler Reaktion, und nochmals aus Wasser umkristallisiert schmilzt es zwischen 243° und 244° unter vorhergehendem Sintern von 238° ab. Das Chlorid krystallisiert in mikroskopischen Säulen, die dem monoklinen oder triklinen System angehören.

0.1800, 0.1602 g Sbst.: 0.3030, 0.2710 g CO₂, 0.0550, 0.0504 g H₂O. —
 0.1837 g Sbst.: 0.0791 g AgCl.

C₁₃H₁₂Te < $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$. Ber. C 44.83, H 3.73, Cl 10.18.

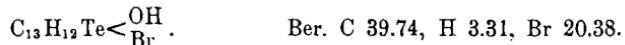
2 C₁₃H₁₂Te < $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$ -H₂O. » » 46.02, » 3.54, » 10.45.
 Gef. » 45.93, 46.13, » 3.39, 3.49, » 10.65.

Anhydrid des basischen *p*-Tolyl-phenyl-telluronium-bromids, $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}_3\text{.C}_6\text{H}_4 \end{array} > \text{Te} < \begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{Br} \end{array} > \text{Te} < \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{.CH}_3 \end{array}$.

1.5 g basisches Chlorid wurden in Wasser gelöst und mit Kaliumbromid versetzt. Der Niederschlag wurde aus 600 cm Waser um-

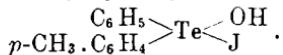
krystallisiert. Das basische Bromid krystallisiert in Säulen, ähnlich dem entsprechenden Chlorid. Es schmilzt zwischen 259° und 260° unter vorhergehendem Sintern von 256° ab. Dasselbe basische Bromid wird erhalten, wenn man das Dibromid in Wasser löst.

0.1710 g Sbst.: 0.2540 g CO₂, 0.0507 g H₂O. — 0.1765 g Sbst.: 0.0880 g Ag Br.



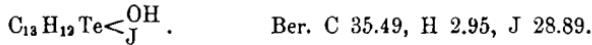
Gef. → 40.51, → 3.29, → 21.22.

Basisches *p*-Tolyl-phenyl-telluroniumjodid,



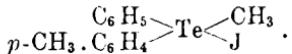
Das Jodid entsteht beim Versetzen einer wäßrigen Lösung des basischen Chlorids mit Kaliumjodid. Das so erhaltene Jodid ist ein gelber, amorpher Körper, der zwischen 200° und 201° unter vorhergehendem Sintern von 198° ab schmilzt. Das Jodid wurde, wie aus den Analysen zu ersehen ist, in Form des Hydrats und nicht des Anhydrids erhalten.

0.1559 g Sbst.: 0.2043 g CO₂, 0.0392 g H₂O. — 0.1678 g Sbst.: 0.0894 g Ag J.



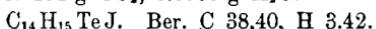
Gef. → 35.74, → 2.81, → 28.80.

p-Tolyl-phenyl-methyl-telluroniumjodid,



0.7 g Tellurid wurden in 1.5 g Jodmethyl gelöst und stehen gelassen. Das neue Jodid scheidet sich schon nach einigen Stunden in Form einer Krystallkruste ab. Nach vier Tagen versetzt man das Ganze mit absolutem Äther, pulverisiert die Krystallkruste und lässt das Jodid 24 Stunden mit Äther überschichtet stehen. Das Jodid ist in Chloroform spielend leicht löslich, es schmilzt zwischen 73° und 74° unter vorhergehendem Sintern von 70° ab.

0.1734 g Sbst.: 0.2454 g CO₂, 0.0560 g H₂O.



Gef. → 38.59, → 3.58.

Eine ältere Probe des Jodids gab folgende Zahlen:

0.1640 g Sbst.: 0.2532 g CO₂, 0.0496 g H₂O,

entsprechend 42.11 % Kohlenstoff und 3.38 % Wasserstoff. Das Jodid scheint demnach zu zerfallen.

Quecksilberchlorid-Doppelsalz des *p*-Tolyl-phenyl-
tellurids, $\text{C}_6\text{H}_5\text{TeHgCl}_2$.

Dieses Doppelsalz entsteht, wenn man eine ätherische Lösung des Tellurids mit einer wäßrigen Lösung Quecksilberchlorid gut durchschüttelt. Das so erhaltene Doppelsalz stellt ein weißes, amorphes Pulver dar, das, getrocknet und mit Äther digeriert, bei 76° sintert und bei 91° deutlich geschmolzen ist (I). Aus Alkohol scheidet sich das Doppelsalz als gelbes, amorphes Pulver aus, das bei 61° erweicht und allmählich ölig wird (II). Das Chlorid löst sich beim Erwärmen in Eisessig und scheidet sich beim Erkalten amorph aus. Die so erhaltene Substanz sintert gegen 64° und wird allmählich ölig (III).

I. 0.1799 g Sbst.: 0.0926 g AgCl. — 0.1810 g Sbst.: 0.0821 g AgCl. —
III. 0.1801 g Sbst.: 0.0872 g AgCl.

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{TeHgCl}_2$. Ber. Cl 12.51. Gef. Cl 12.73, 11.22, 11.98.

Quecksilberbromid-Doppelsalz. Entsteht, wenn man molekulare in Alkohol. gelöste Mengen Tellurid und Quecksilberbromid vereinigt. Das Doppelsalz scheidet sich beim Erkalten als gelbes, erstarrendes Öl aus, das bei 40° sintert, gegen 54° hat sich ein dickes Öl gebildet.

0.1788 g Sbst.: 0.1045 g AgBr.

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{TeHgBr}_2$. Ber. Br 24.40. Gef. Br 24.40.

Quecksilberjodid-Doppelsalz. Wurde analog dem Bromid dargestellt und als gelbes, erstarrendes Öl erhalten. Das Jodid sintert bei 56°, gegen 74° hat sich ein dickes Öl gebildet.

0.1864 g Sbst.: 0.1170 g AgCl.

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{TeHgJ}_2$. Ber. J 33.88. Gef. J 33.90.

Brüssel, am 19. Juni 1916.

172. M. Henze¹⁾: Untersuchungen über den Styrax.

I. Nachweis von Coniferen-Harzsäuren (Abietin- u. Pimarsäure).

(Eingegangen am 19. Juni 1916.)

Styax, speziell Styrax liquidus, ist das pathologische Sekret von Liquidambar orientalis M., ein der Platane ähnlicher, zu den Hamamelidaceen gehöriger Baum. Zahlreiche Forscher haben sich immer wieder seiner Untersuchung zugewandt, worüber z. B. die historischen Einleitungen der gleich zu nennenden Publikationen Auf-

¹⁾ Verfasser und Leiter des Chem.-physiol. Lab. der Zoolog. Station zu Neapel mußte als Deutscher bei Ausbruch des italienischen Krieges Italien verlassen. Freundliche Gewährung eines unentgeltlichen Arbeitsplatzes durch Prof. Tschirch und liebenswürdiges Entgegenkommen Prof. Tambors er-