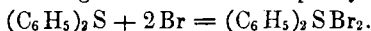


## 209. Karl Lederer: Darstellung halogensubstituierter Tellurverbindungen.

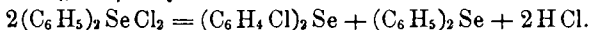
(Eingegangen am 31. Juli 1916.)

Krafft und Vorster<sup>1)</sup> erhielten bei der Einwirkung von Brom auf die Phenylsulfide ein kernsubstituiertes Bromdiphenylsulfid. Dasselbe Resultat erzielte Bourgeois<sup>2)</sup>; Boeseken<sup>3)</sup> hat jedoch Beobachtungen gemacht, die darauf hindeuteten, daß der Substitution des Diphenylsulfides durch Brom Additionsverbindungen vorausgehen. Fries und Vogt<sup>4)</sup> haben nun vor einiger Zeit die Einwirkung von Brom auf Diphenylsulfid näher untersucht. Eine gut gekühlte Hexanlösung von Diphenylsulfid gibt mit Brom das Diphenylsulfoniumdibromid:



Dieses Dibromid dissoziiert leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur in Brom und Diphenylsulfid. Das so abgespaltene Brom ist sehr reaktionsfähig und wirkt substituierend. Unter den Zerfallprodukten haben Fries und Vogt neben dem Diphenylsulfid ein Mono- und Dibromdiphenylsulfid nachgewiesen.

Ähnlich verhält sich das entsprechende Chlorid<sup>5)</sup>. Was das Diphenylselenid anbetrifft, so verbindet es sich leicht mit Chlor und Brom zu beständigen Additionsprodukten. Nach Krafft und Lyons<sup>6)</sup> zerfallen diese Verbindungen beim Erhitzen auf höhere Temperaturen in ein Dihalogendiphenylselenid:



Was nun das Diphenyltelluroniumdichlorid und das entsprechende Dibromid anbetrifft, so werden dieselben, wie ich fand, beim Erhitzen auf höhere Temperaturen nicht in halogensubstituierte Telluride verwandelt; die beiden Halogenatome bleiben fest an das Telluratom gebunden<sup>7)</sup>. Es gelang mir jedoch, das Di-*p*-chlorphenyltellurid durch die Einwirkung von *p*-Chlorphenylmagnesiumbromid auf Tellurdibromid zu erhalten, dasselbe wurde in Form des Dibromids isoliert. Die entsprechende bromsubstituierte Verbindung wurde analog erhalten.

### Experimenteller Teil.

Di-*p*-chlorphenyl-telluroniumdibromid,



40.6 g *p*-Chlorbrombenzol und 5 g Magnesium wurden wie üblich in Reaktion gebracht. Nach 1 1/2-stündigem Erwärmen auf dem Wasser-

<sup>1)</sup> B. 26, 2818 [1893].

<sup>2)</sup> B. 28, 2321 [1895].

<sup>3)</sup> R. 29, 316 [1910].

<sup>4)</sup> A. 381, 344—345 [1911].

<sup>5)</sup> A. 381, 341 [1911].

<sup>6)</sup> B. 30, 2834 [1897].

<sup>7)</sup> A. 391, 326—334 [1911].

bade ist fast das ganze Magnesium in Lösung gegangen. In diese Lösung wurden dann 20 g Tellurdibromid langsam eingetragen. Nach 3-stündigem Kochen auf dem Wasserbade fügt man zur Lösung 50 ccm Benzol und zersetzt unter guter Kühlung mit Wasser. Der Äther und das Benzol wurden im Kohlensäurestrom abdestilliert. Im Vakuum entfernt man dann die Feuchtigkeit und event. noch vorhandenes *p*-Chlorbrombenzol. Der im Kolben verbleibende Rückstand erstarrt beim Erkalten und wird in ungefähr 250 ccm absolutem Äther gelöst, von einer geringen Menge weißen Rückstandes abfiltriert und mit Brom unter Kühlung versetzt. Es bildet sich ziemlich rasch ein gelber, krystallinischer Niederschlag, der abgesaugt wird. Beim Verdunsten des Äthers werden weitere Mengen Dibromid erhalten. Die Gesamtausbeute an Dibromid betrug 19.1 g. Das Dibromid löst sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur in Benzol, Toluol, Xylol, Chloroform und in Schwefelkohlenstoff. Das Dibromid löst sich leicht beim Erwärmen in Kohlenstofftetrachlorid; es löst sich nur sehr schwer in Methyl- und Äthylalkohol, in Benzin ist es so gut wie unlöslich. Das Bromid wird aus einem Gemisch von Benzol und Benzin umkrystallisiert. Es schmilzt zwischen 184° und 185°, gegen 180° beginnt es zu sintern. Zur Analyse wurde die Substanz bei 125° getrocknet.

0.1238 g Subst.: 0.1298 g CO<sub>2</sub>, 0.0168 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>TeBr<sub>2</sub>. Ber. C 28.40, H 1.56.

Gef. « 28.59, » 1.50.

#### Einwirkung von Tellurdibromid auf *p*-Bromphenylmagnesiumbromid.

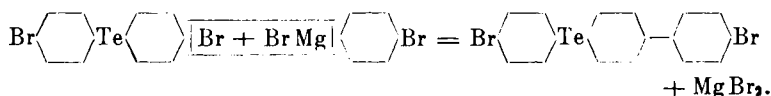
50 g *p*-Dibrombenzol und 5 g Magnesium wurden mit 100 ccm absolutem Äther übergossen und mit einem halben Gramm Jod versetzt. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade beginnt die Reaktion sehr bald. Nach 3—4 Stunden ist das ganze Magnesium in Lösung gegangen. In die so bereitete Grignard-Lösung trägt man langsam 20 g Tellurdibromid ein und erwärmt das Reaktionsgemisch während 3 Stunden auf dem Wasserbade, fügt 50 ccm Benzol hinzu und zersetzt unter guter Kühlung mit Eiswasser. Im Kohlensäurestrom destilliert man den Äther und das Benzol ab; im Vakuum entfernt man die letzten Reste von Feuchtigkeit und eventuell noch vorhandenes Dibrombenzol. Im Kolben verbleibt ein rötliches, rasch erstarrendes Öl, das in 450 ccm Äther gelöst wird. Versetzt man diese Lösung mit Brom, so bildet sich sofort ein gelber Niederschlag, der abgesaugt wird. Die Ausbeute beträgt 6.5 g (A). Beim Verdampfen des Äthers bis auf ca 100 ccm schied sich wieder ein gelber, krystallinischer Körper aus (B).

Ausbeute 7.5 g. Aus den 100 ccm schieden sich beim Verdampfen des Äthers nochmals 3.9 g desselben krystallinischen Körpers wie B aus, jedoch weniger rein. Die Substanz A wurde mit Benzol extrahiert. Man erhält auf diese Weise einen gelblichen, in Benzol und allen anderen Lösungsmitteln unlöslichen Körper, der bei 260° noch nicht geschmolzen war.

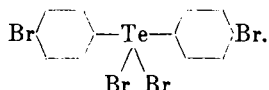
0.1763 g Sbst.: 0.1976 g AgBr.

$C_{18}H_{12}TeBr_4$ . Ber. Br 47.37. Gef. Br 47.70.

Das Analysenresultat für Brom deutet darauf hin, daß es sich um das *p*-Bromphenyl-*p'*-bromdiphenyl-telluroniumdibromid handelt. Dasselbe entsteht dadurch, daß ein geringer Überschuß von *p*-Bromphenylmagnesiumbromid mit dem entstandenen Di-*p*-bromphenyltellurid in Reaktion tritt:



Die Substanz B ist das erwartete Di-*p*-bromphenyl-telluroniumbromid:



Dasselbe löst sich sehr leicht beim Erwärmen in Benzol, Toluol, Xylol und in Kohlenstofftetrachlorid; in Chloroform und in Schwefelkohlenstoff löst es sich bereits in der Kälte, in Methyl- und in Äthylalkohol löst sich der Körper nur sehr schwer, in Benzin ist er so gut wie unlöslich. Das Dibromid wird aus einem Gemisch von Benzol und Benzin umkrystallisiert. Man erhält so das Dibromid in Form eines schönen, gelben, krystallinischen Körpers. Unter dem Mikroskop sieht man kleine Nadelchen. Das so erhaltene Dibromid schmilzt bei 192—193° unter vorhergehendem Sintern von 189° ab; nochmals aus Benzol-Benzin umkrystallisiert, schmilzt das Dibromid zwischen 195—196°; von 192° ab sintert es.

0.1638 g Sbst.: 0.1454 g CO<sub>2</sub>, 0.0222 g H<sub>2</sub>O. — 0.2180 g Sbst.: 0.2744 g AgBr.

$C_{12}H_8Br_4Te$ . Ber. C 24.02, H 1.33, Br 53.37.

Gef. » 24.20, » 1.50, » 53.57.

Zur Darstellung der Grignard-Lösungen ist es nicht zu empfehlen, Magnesiumpulver oder die in Handel gebrachten »Späne nach Grignard« zu verwenden.

Zur Darstellung der Grignard-Lösungen habe ich stets Magnesiumband verwendet. Dasselbe wurde kurz vorher mit Sandpapier blank gerieben und in kleine Teile zerschnitten. Dieses so vom Oxyd befreite Magnesium geht vollständig in Lösung.

Brüssel, am 29. Juli 1916.

## 210. Franz Skaupy: Chemische Reaktionen bei elektrischen Entladungen in einer Edelgas-Hilfsatmosphäre. (Vorläufige Mitteilung.)

(Eingegangen am 22. Juli 1916.)

Vor kurzem habe ich Experimente beschrieben,<sup>1)</sup> welche zeigten, daß bei Durchgang von Gleichstrom durch Gasgemische auch dann, wenn die Komponenten gegen einander indifferent sind, Entmischungen eintreten, und daß die Größe der Ionisierungsspannung der Komponenten für die Entmischung maßgebend ist. Schickt man nun Gleichstrom durch dampfförmige oder gasförmige chemische Verbindungen, welche bekanntlich immer und unter dem Einfluß der Entladung sogar meist erheblich dissoziiert sind, so muß, da die Ionisierungsspannungen der Komponenten der Verbindung im allgemeinen von einander verschieden sein werden, vor allem eine Entmischung des dissoziierten Teiles eintreten, welche dann eine Verschiebung des Gleichgewichtes und dadurch eine weitere Dissoziation der in der Mitte der Entladungsbahn vorhandenen Verbindung bewirkt. Ist Gelegenheit vorhanden, daß an den Enden der Strombahn die Komponenten abgeschieden bzw. abgeführt werden, so kann auf diese Weise eine vollständige Zerlegung der Verbindung durchgeführt werden. Zur Aufrechterhaltung der für diesen Prozeß nötigen elektrischen Entladung sind im allgemeinen hohe Spannungen erforderlich. Man gelangt jedoch zu niedrigen Spannungen und hohen Strömen, wenn man als Träger der Entladung stark verdünnte Edelgase verwendet. Diese gewähren den weiteren Vorteil, daß sie auf die Elektrodenmaterialien chemisch nicht einwirken und man überdies die reagierenden Bestandteile von den Elektroden fernhalten kann, wenn durch Anordnung von Kondensations- oder Absorptionsvorrichtungen in der Nähe der Elektroden dafür gesorgt ist, daß an der Elektrode das Edelgas allein die Stromleitung unterhält, während

<sup>1)</sup> Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft 1916, 230.