

$C_8H_{10}O_5$. Ber. C 51.58, H 5.42, Mol.-Gew. 186.
Gef. > 51.24, 51.28, > 5.96, 5.65, > 205, 208.

Aus ganz reinem Ketendicarbonester wurden 21 g (d. h. ca. 15 % Ausbeute) isoliert; daneben resultierten 30 g mäßig reines Produkt, so daß die Ausbeute an rohem Keten ca. 35 % beträgt. 31 g wenig Keten enthaltender Vor- und Nachlauf wurde gesondert gesammelt.

Durch Zersetzen des rohen Diazoketobernsteinsäureesters in kochendem Xylol mit Platin wurden 54 % an Keten und nur geringe Mengen Methantricarbonester gewonnen. Die Ausbeute kann wohl weiter verbessert werden, wenn man destillierten Diazoester zersetzt. Die weitere Beschreibung des Ketens erfolgt an anderer Stelle.

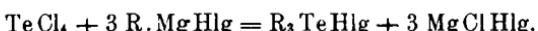
Zersetzung des Oxalyl-bis-diazoessigsäure-methylesters.

Wie die quantitativen Messungen zeigten, werden beim Kochen in Xylol 2 Mol. Stickstoff abgespalten. Aus der roten Xylollösung wurde nach Absaugen des Lösungsmittels ein Harz erhalten, das im absoluten Vakuum nicht zu destillieren war.

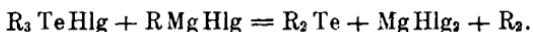
264. Karl Lederer: Über *o*- und *p*-Tri-phenetyl-telluroniumsalze.

(Eingegangen am 9. Oktober 1916.)

Triaryl-telluroniumsalze habe ich bereits in größerer Zahl dargestellt: sie werden bei der Einwirkung von Grignard-Lösungen auf Tellurtetrachlorid erhalten¹⁾:



Als Nebenprodukte wurden Dikohlenwasserstoffe und Telluride erhalten, denn die Grignard-Lösung wirkt auf die entstandenen Triaryl-telluroniumsalze reduzierend, und diesem Umstände hat man ihre Entstehung zuzuschreiben:



Ich habe diese Arbeit fortgesetzt, veröffentlichte aber jetzt schon die Resultate, weil ich an der Fortsetzung meiner Arbeiten durch meine Einberufung verhindert bin. Bei der Einwirkung von *p*- und *o*-Phenetyl-magnesiumbromid auf Tellurtetrachlorid erhält man die Triphenetyl-telluroniumchloride resp. -bromide, welche zur Reinigung in die schwerlöslichen Jodide verwandelt

¹⁾ B. 44, 2287—2292 [1911]; B. 49, 1385—1389 [1916].

wurden. Durch Kochen der Jodide in wäßriger Lösung mit Silberbromid gewinnt man dann die reinen Bromide. Versetzt man die wäßrige Lösung der Bromide mit Pikrinsäure, so erhält man die schwer löslichen Pikrate.

Tri-*p*-phenetyl-telluroniumjodid, (*p*-C₆H₄O.C₆H₄)₃TeJ.

37.3 g *p*-Brom-phenetol (5 Mol.) und 4.6 g Magnesium (5 Mol.) wurden wie üblich in Reaktion gebracht, zu 10 g in 250 ccm absolutem Äther gelöstem Tellurtetrachlorid (1 Mol.) gegossen und gut durchgeführt. Die Lösung wird sofort unter Kühlung mit 25 ccm Eiswasser zersetzt, der Niederschlag abgesaugt, zuerst mit Alkohol und dann mit Chloroform extrahiert. Der nach dem Verdampfen verbleibende Rückstand wurde in Wasser gelöst und diese heiße Lösung mit Kaliumjodid versetzt. Das Jodid scheidet sich in Form eines weißen amorphen Niederschlages aus, der mit Wasser gewaschen und dann getrocknet wird. Dies so erhaltene Jodid schmilzt zwischen 208° und 209° unter vorhergehendem Sintern von 205° ab. Die Ausbeute betrug 10.5 g.

Das Jodid ist in Wasser äußerst schwer löslich, löst sich aber leicht in siedendem Alkohol; in Chloroform ist es bereits bei gewöhnlicher Temperatur spielend leicht löslich, in Äther dagegen unlöslich. Aus Alkohol krystallisiert das Jodid in Form von Nadeln, die unter dem Mikroskop als rhombische Säulen erscheinen. Dieses so umkrystallisierte Jodid schmilzt gleichfalls zwischen 208° und 209° unter vorhergehendem Sintern von 205° ab.

I. 0.1604 g Sbst.: 0.0628 g AgJ. — II. 0.1636 g Sbst.: 0.0637 g AgJ.
C₂₄H₂₇O₃TeJ. Ber. J 20.56. Gef. J 21.16, 21.05.

I. war die durch Fällung erhaltene, II. die aus Alkohol umkrystallisierte Substanz.

Das Bromid wurde durch Kochen der wäßrigen Lösung des Jodides mit Silberbromid gewonnen. Beim Erkalten der wäßrigen Lösung scheidet es sich in Form von Nadeln aus, die bei 218° schmelzen und von 215° ab sintern. Das Bromid ist in Wasser schwer löslich, in Chloroform bereits in der Kälte spielend leicht löslich und in Äther unlöslich; in Alkohol löst es sich beim Erwärmen. Wird das aus Wasser krystallisierte Produkt in Alkohol gelöst und diese Lösung mit Äther bis zur Trübung versetzt, so krystallisiert das Bromid in Form von Nadeln, die bei 216° sintern und bei 218° schmelzen.

0.1700 g Sbst.: 0.0572 g AgBr.

C₂₄H₂₇O₃TeBr. Ber. Br 14.02. Gef. Br 14.32.

Das Pikrat wurde beim Versetzen einer wäßrigen Lösung des Bromides mit Pikrinsäure erhalten. Es bleibt zunächst in der wäßrigen Lösung suspendiert, scheidet sich aber beim Kochen körnig aus. Das Rohprodukt schmilzt zwischen 174° und 175° unter vorhergehendem Sintern von 168° ab.

Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhält man das Pikrat in Form länglicher rhombischer Plättchen, die zwischen 178° und 179° unter vorhergehendem Sintern von 173° ab schmelzen.

0.1634 g Sbst.: 0.3032 g CO₂, 0.0594 g H₂O.

C₂₀H₂₉O₁₀TeN₃. Ber. C 50.10, H 4.03.

Gef. » 50.60, » 4.03.

Tri-o-phenetyl-telluroniumjodid, (o-C₆H₅O.C₆H₄)₃TeJ.

Das Jodid wurde genau so wie die entsprechende *para*-Verbindung dargestellt. Die Ausbeute aus 10 g Tellurtetrachlorid betrug fast 10 g. Es krystallisiert aus Wasser in Form von Nadeln, die zwischen 224° und 225° schmelzen und von 220° ab sintern. In Chloroform ist das Jodid bereits bei gewöhnlicher Temperatur spielend leicht löslich, in Alkohol löst es sich leicht beim Erwärmen, in Wasser dagegen ziemlich schwer. Wird das Jodid in Alkohol gelöst und mit absolutem Äther bis zur Trübung versetzt, so erhält man es in Form schöner weißer Nadeln, die zwischen 226° und 227° schmelzen. Bei 224° beginnt die Substanz zu sintern.

0.1699 g Sbst.: 0.0642 g AgJ.

C₂₄H₂₇O₃TeJ. Ber. J 20.56. Gef. J 20.43.

Das Bromid wurde durch Kochen der wässrigen Lösung des Jodides mit Silberbromid erhalten. Aus einer ziemlich konzentrierten wässrigen Lösung scheidet es sich in Form mono- oder trikliner Säulen aus. Sollte es nicht krystallisieren, so versetzt man die wässrige Lösung mit Kaliumbromid und löst den entstandenen Niederschlag durch Kochen. Aus Wasser umkristallisiert, schmilzt das Bromid zwischen 202° und 203° unter vorhergehendem Sintern von 199° ab. Es ist in Chloroform bereits in der Kälte spielend leicht löslich und löst sich leicht in Alkohol beim Erhitzen. Wird das Bromid in Alkohol gelöst und mit Äther bis zur Trübung versetzt, so erhält man es in Form von Nadeln, die zwischen 202° und 203° unter vorhergehendem Sintern von 200° ab schmelzen.

0.1705 g Sbst.: 0.0566 g AgBr.

C₂₄H₂₇O₃TeBr. Ber. Br 14.02. Gef. Br 14.13.

Das Pikrat wurde beim Versetzen einer wässrigen Lösung des Bromids mit Pikrinsäure in Form eines gelben, sich schwer absetzenden Niederschlags erhalten. Das Rohprodukt schmilzt zwischen 163° und 164° unter vorhergehendem Sintern von 160° ab; aus Alkohol krystallisiert das Pikrat in Form von Würfeln; Durchdringungszwillinge wurden öfters beobachtet. Das umkristallisierte Produkt schmilzt zwischen 164° und 165°, von 161° ab sintert es.

0.1546 g Sbst.: 0.2817 g CO₂, 0.0574 g H₂O.

C₃₀H₂₉O₁₀TeN₃. Ber. C 50.10, H 4.03.

Gef. » 49.69, • 4.15.

Brüssel, am 7. Oktober 1916.