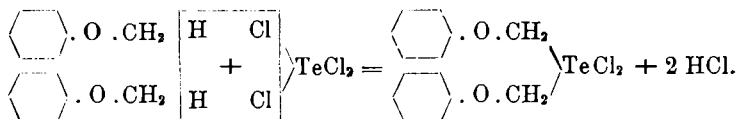


265. Karl Lederer: Über *o*-Phenetyl-tellurverbindungen.

(Eingegangen am 9. Oktober 1916.)

Rust¹⁾ hat bei der Einwirkung von Anisol und Phenetol auf Tellurtetrachlorid Di-anisyl- resp. Di-phenetyl-telluroniumdichloride erhalten. Nach Rohrbaech²⁾, der die Arbeiten Rusts fortgesetzt hat, gewinnt man bei der Einwirkung von Anisol auf Tellurtetrachlorid das Di-*p*-anisyl-telluroniumdichlorid, $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TeCl}_2$.

Eine analoge Verbindung soll nach Rohrbaech bei der Einwirkung von Tellurtetrachlorid auf Phenetol entstehen. Ich habe vor einiger Zeit³⁾ darauf hingewiesen, daß die Angaben Rohrbaechs nicht zutreffend sind, und die Vermutung ausgesprochen, daß sich bei der Einwirkung von Tellurtetrachlorid auf Anisol Methylenverbindungen bilden:



Begründet habe ich diese Annahme mit der Tatsache, daß man bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das von Rohrbaech dargestellte »Dianisoltellurid« zu einem Anisyl-dimethyl-telluroniumjodid gelangt. Später habe ich das Di-*p*-anisyltellurid sowie Derivate desselben dargestellt und ermittelt, daß dieselben mit den von Rust und Rohrbaech beschriebenen Verbindungen nicht identisch sind. Bei der Einwirkung von Tellurtetrachlorid auf Phenetol darf man wohl analoge Äthylen- oder Äthylidenverbindungen erwarten.

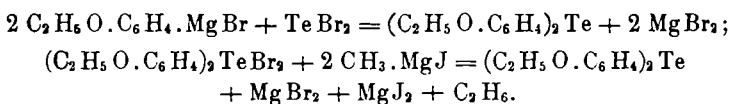
Bei der Einwirkung von Tellurtetrachlorid auf Anisol resp. Phenetol waren *para*-substituierte Verbindungen zu erwarten; es lag aber auch die Möglichkeit vor, zu *ortho*-substituierten Verbindungen zu gelangen.

Was nun die Phenetol-Verbindungen anbetrifft, so habe ich das Di-*p*-phenetyltellurid und Derivate desselben dargestellt und gefunden, daß dieselben nicht mit den von Rohrbaech und Rust beschriebenen Phenetol-Verbindungen identisch sind; ich hoffe, demnächst die Resultate dieser Untersuchung veröffentlichen zu können. Inzwischen habe ich auch das Di-*o*-phenetyltellurid sowie Derivate desselben dargestellt; auch diese Verbindungen sind mit den von Rust und Rohrbaech beschriebenen Körpern nicht identisch.

¹⁾ B. 30, 2828—2834 [1897]. ²⁾ A. 315, 9—18 [1901].

³⁾ B. 48, 2049—2054 [1915].

Das Di-*o*-phenetyltellurid wurde bei der Einwirkung von Telluridbromid auf *o*-Phenetylmagnesiumbromid erhalten und zur Reinigung in das Dibromid übergeführt; letzteres wurde dann mittels Methylmagnesiumjodids zum Tellurid reduziert:



Das Tellurid vereinigt sich mit Chlor, Brom und Jod zu gut krystallisierenden Verbindungen, die sehr schwer verbrennbar sind. Das Dibromid geht mit Ammoniak in das Oxyd, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TeO}$ über.

Mit Jodmethyl vereinigt sich das Tellurid zu einer gut krystallisierenden Verbindung, dem Di-*o*-phenetyl-methyl-telluroniumjodid, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Te}(\text{CH}_3) \cdot \text{J}$.

Mit den drei Quecksilberhalogeniden verbindet sich das Tellurid zu gut krystallisierenden Doppelsalzen.

Experimenteller Teil.



In eine aus 105 g *o*-Brom-phenetol (2.5 Mol.), 12.95 g Magnesium (2.5 Mol.) und ungefähr 500 ccm absolutem Äther bereitete Grignard-Lösung werden langsam 60 g Telluridbromid (1 Mol.) eingetragen. Die Reaktion verläuft sehr stürmisch, das Dibromid geht zum größten Teil in Lösung. Nach 3-stündigem Kochen zersetzt man unter guter Kühlung mit Eiswasser, wäscht die ätherische Lösung mit Wasser und destilliert im Kohlensäurestrom den Äther, das gebildete Phenetol und event. noch vorhandenes Brom-phenetol ab. Der Rückstand wird mit 10 g Kupferpulver versetzt, 1 Stunde auf 260° (Außentemperatur) erhitzt und dann im Vakuum destilliert. Bei 20 mm geht zwischen 227° und 255° ein gelbliches Öl über, das aus einem Gemisch von Di-*o*-phenetyl und Di-*o*-tellurid besteht. Es wurde in Äther gelöst und mit Brom versetzt. Das Tellurid geht sofort in das Dibromid über, welches sich in Form eines gelben krystallinischen Niederschlages ausscheidet und abgesaugt wird. Die Ausbeute beträgt 37 g.

Das so erhaltene Dibromid erwies sich als rein; es wurde folgendermaßen zum Tellurid reduziert: 80.5 g Jodmethyl und 14.2 g Magnesium wurden in absolutem Äther wie üblich in Reaktion gebracht. Nachdem alles Magnesium gelöst ist, kocht man die ätherische Lösung noch 1 Stunde mit frischen Magnesiumspänen, um event. geringe Mengen Jodmethyl in Reaktion zu bringen, und trägt in diese Lösung

50 g Dibromid langsam ein. Das Dibromid reagiert lebhaft mit der Grignard-Lösung und geht sofort in Lösung.

Man kocht noch 2 Stunden gelinde im Wasserbade, zersetzt mit verdünnter Salzsäure, wäscht die ätherische Lösung mit Wasser und trocknet sie über Kali. Im Kohlensäurestrom destilliert man den Äther ab. Im Vakuum bei 18 mm destilliert dann zuerst ein geringer Vorlauf über, der nicht näher untersucht wurde. Zwischen 244° und 245.5° geht das Tellurid als schwach gelblich gefärbtes, dickflüssiges Öl über. Die Ausbeute beträgt nur 21 g. Wird das Tellurid in Eis gestellt, so wird es zähflüssig, erstarrt aber nicht.

0.2040 g Sbst.: 0.3900 g CO₂, 0.0840 g H₂O. — 0.4320 g Sbst.: 0.1500 g Te.

C₁₆H₁₈O₂Te. Ber. C 51.96, H 4.87, Te 34.50.

Gef. » 52.13, » 4.57, » 34.72.

Di-*o*-phenetyl-telluroniumdichlorid, (o-C₂H₅O.C₆H₄)₂TeCl₂.

Das Dichlorid wird durch Einleiten eines trocknen Chlorstromes in eine ätherische Lösung des Tellurides erhalten. Es scheidet sich aus der ätherischen Lösung sehr bald krystallinisch aus, wird abgesaugt und getrocknet. Das so erhaltene Dichlorid sintert von 160° ab und schmilzt zwischen 164° und 165°. Beim Verdampfen des Äthers werden weitere Mengen gewonnen. Das Dichlorid löst sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur in Benzol, Toluol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff; beim Erwärmen löst es sich leicht auch in Kohlenstofftetrachlorid und Xylol; schwer ist es dagegen in Methyl- oder Äthylalkohol und noch viel schwerer in Benzin löslich. Aus einer konzentrierten Benzollösung krystallisiert es in Form von Säulen, aus einem Gemisch von Benzol und Benzin scheidet es sich in weniger gut ausgebildeten Krystallen aus. Das so umkrystallisierte Produkt schmilzt zwischen 163° und 164°, von 160° ab sintert es.

0.1902 g Sbst.: 0.1249 g AgCl.

C₁₆H₁₈O₂TeCl₂. Ber. Cl 16.09. Gef. Cl 16.25.

Di-*o*-phenetyl-telluroniumdibromid, (o-C₂H₅O.C₆H₄)₂TeBr₂.

Das Dibromid wird in Form kleiner, gelber Nadelchen erhalten, wenn man die ätherische Lösung des Tellurides unter Kühlung langsam mit Brom versetzt. Diese so erhaltene Substanz ist bereits analysenrein und schmilzt bei 183–184° unter vorhergehendem Sintern von 180° ab. Sie löst sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in Benzol, Toluol, Xylol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff; in Kohlenstofftetrachlorid löst sich das Dibromid zum Teil bereits bei gewöhnlicher Temperatur, und gelindes Erwärmen genügt, um es vollständig in Lösung zu bringen. Das Bromid ist in Äthylalkohol sehr schwer

löslich, noch schwerer löst es sich in Methylalkohol, und in Benzin ist es so gut wie unlöslich. Zur Krystallisation wird es in Benzol gelöst und mit Benzin bis zur Krystallisation versetzt. Man erhält das Dibromid so in kleinen vierseitigen Säulen, die bei 180° sintern und zwischen 183° und 184° schmelzen. Die Analyse ergab, was die Brombestimmung anbetrifft, gut mit der Theorie übereinstimmende Werte, während die Kohlenstoffbestimmung infolge unvollständiger Verbrennung des Kohlenstoffes zu Kohlensäure zu niedrige Resultate lieferte.

0.1534 g Sbst.: 0.1925 g CO_2 , 0.0447 g H_2O . — 0.1612 g Sbst.: 0.1155 g AgBr.

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{TeBr}_2$. Ber. C 36.26, H 3.39, Br 30.21.

Gef. » 34.22, » 3.26, » 30.49.

Di-*o*-phenetyl-telluroniumdijodid, $(o\text{-C}_2\text{H}_5\text{O.C}_6\text{H}_4)_2\text{TeJ}_2$.

2 g Tellurid werden in Äther gelöst und in diese Lösung 1.5 g in Äther gelöstes Jod gegossen. Es bildet sich sofort ein tief rotbrauner, krystallinischer Niederschlag. Unter dem Mikroskop betrachtet, erscheint er in Form feiner, verfilzter Nadeln. Das Rohprodukt schmilzt zwischen 213° und 214° , von 209° ab sintert es. Das Jodid ist in Chloroform und in Schwefelkohlenstoff bereits in der Kälte spielend leicht löslich; in Benzol, Toluol und in Xylol löst es sich ebenfalls schon bei gewöhnlicher Temperatur (eventuell genügt leichtes Erwärmen, um es sofort in Lösung zu bringen); in Kohlenstofftetrachlorid löst sich das Dijodid erst beim Erwärmen, und in Benzin, Methyl- und in Äthylalkohol ist es nur sehr wenig löslich. Zum Umkrystallisieren wird es in Benzol gelöst und bis zur Krystallisation mit Alkohol versetzt. Aus diesem Gemisch scheidet es sich in Form von Nadeln von tief rotbrauner Farbe mit bläulichem Schimmer aus. Unter dem Mikroskop sieht man vierseitige, schief abgeschnittene Säulen. Bei langsamer Krystallisation erhält man das Jodid in Form rhombischer Täfelchen. Das umkrystallisierte Jodid schmilzt zwischen 214° und 215° , unter vorhergehendem Sintern von 212° ab. Auch hier ergab die Elementaranalyse keine mit der Theorie gut übereinstimmenden Resultate. Die Substanz ist analysenrein und die unbefriedigenden Kohlenstoffwerte sind nur dem Umstande zu verdanken, daß die Substanz nicht vollständig verbrennt.

0.1617 g Sbst.: 0.1221 g AgJ.

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{TeJ}_2$. Ber. J 40.73. Gef. J 40.82.

Di-*o*-phenetyl-telluroniumoxyd, $(o\text{-C}_2\text{H}_5\text{O.C}_6\text{H}_4)_2\text{TeO}$.

Fein pulverisiertes Dibromid wurde mit konzentriertem Ammoniak übergossen und auf einem gut siedenden Wasserbade so lange

erwärmt, bis das gelbe Pulver sich in ein weißes Pulver verwandelt hatte. Nach dem Erkalten wurde das weiße Pulver abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Das Rohprodukt schmilzt zwischen 203° und 204° , von 200° ab sintert es. Das Oxyd löst sich spielend leicht bei gewöhnlicher Temperatur in Chloroform, in Methyl- und in Äthylalkohol, es löst sich leicht beim Erwärmen in Benzol, Toluol, Xylol und in Schwefelkohlenstoff, es löst sich sehr schwer in Kohlenstofftetrachlorid und ist in Benzin unlöslich. Das Oxyd wurde aus Toluol umkrystallisiert. Dasselbe scheidet sich aus Toluol beim Erkalten in Form kurzer Nadeln aus, die, im Vakuum getrocknet, bei 202° sintern und zwischen 205° und 206° schmelzen. Das Umkrystallisieren aus Toluol ist mit großen Verlusten verbunden. Vor allem muß man möglichst Luftzutritt vermeiden. Das Oxyd scheint sich weiter zum Telluron zu oxydieren. Eine ähnliche Beobachtung habe ich bereits beim Di-*p*-anisyl-telluroniumoxyd¹⁾ gemacht.

0.1664 g Sbst.: 0.3020 g CO_2 , 0.0674 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{TeO}$. Ber. C 49.80, H 4.66.

Gef. » 49.49, » 4.50.

Quecksilberchlorid-Doppelsalz des Di-*o*-phenetyl-tellurids,
 $(o\text{-C}_2\text{H}_5\text{O.C}_6\text{H}_4)_2\text{Te.HgCl}_2$.

Dieses Doppelsalz entsteht, wenn man eine wäßrige Lösung von Quecksilberchlorid mit einer ätherischen Lösung des Tellurids gut durchschüttelt. Das Doppelsalz wurde so in Form eines weißen, rasch erstarrenden Harzes erhalten. In Alkohol löst es sich nur in geringer Menge und krystallisiert daraus in Form weißer Säulen. Unter dem Mikroskop betrachtet, erscheint die Substanz in Form prismatischer Säulen. In Eisessig löst sich das Doppelsalz leichter und krystallisiert gleichfalls in Form prismatischer Säulen wieder aus. Die aus Eisessig umkrystallisierte Substanz schmilzt zwischen 170° und 171° und sintert von 167° ab. Die aus Alkohol umkrystallisierte Substanz schmilzt zwischen 174° und 175° , unter vorhergehendem Sintern von 170° ab.

Zur Darstellung des Doppelsalzes eignet sich besser folgendes Verfahren: 3 g Quecksilberchlorid werden in Alkohol gelöst und in diese Lösung 1.5 g in Alkohol gelöstes Tellurid gegossen. Die beiden Lösungen müssen heiß vereinigt werden. Falls sich die alkoholische Lösung sofort trüben sollte, so erhitzt man dieselbe und bringt den eventuell sich bildenden Niederschlag durch Zusatz neuer Mengen Alkohol und Erwärmen leicht in Lösung. Beim Erkalten krystallisiert das Doppelsalz in reiner Form aus. Das so erhaltene

¹⁾ B. 49, 1080 [1916].

Produkt schmilzt zwischen 174° und 175° unter vorhergehendem Sintern von 169° ab.

0.6846 g Sbst.: 0.0851 g AgCl. — 0.1780 g Sbst.: 0.0825 g AgCl.

$C_{16}H_{18}O_2TeHgCl_2$. Ber. Cl 11.07. Gef. Cl 11.40, 11.47.

Quecksilberbromid-Doppelsalz. — 1.5 g Tellurid werden in Alkohol gelöst und zu 3 g in Alkohol gelöstem Quecksilberbromid gegossen. Es bildet sich ein weißer Niederschlag, der beim Erwärmen, eventuell auf Zusatz neuer Mengen Alkohol, in Lösung geht. Beim Erkalten scheidet sich das Doppelsalz krystallinisch aus: unter dem Mikroskop sieht man jedoch keine charakteristischen Gebilde. Dieses Doppelsalz schmilzt zwischen 162° und 163° , von 158° ab sintert es. Der Schmelzpunkt ist abhängig von der Schnelligkeit des Erhitzens. In Eisessig ist dieses Doppelsalz schwer löslich und scheidet sich beim Erkalten krystallinisch aus. Auch hier sind keine charakteristischen Krystallformen zu erkennen. Die so umkrystallisierte Substanz schmilzt zwischen 160° und 161° , von 158° ab sintert sie. Die aus Alkohol umkrystallisierte Substanz wurde analysiert.

0.1694 g Sbst.: 0.0894 g AgBr.

$C_{16}H_{18}O_2TeHgBr_2$. Ber. Br 21.93. Gef. Br 22.46.

Quecksilberjodid-Doppelsalz. — 1.5 g in Alkohol gelöstes Tellurid werden zu 3 g in Alkohol gelöstem Quecksilberjodid gegossen. Das Jodid scheidet sich beim Erkalten zuerst in Form eines gelben, erstarrenden Öles aus, später in Form eines gelben amorphen Pulvers. Dieses so erhaltene Doppelsalz wurde nochmals in Alkohol gelöst. Beim Erkalten scheidet es sich bei nicht genügenden Mengen Alkohol zuerst als erstarrendes Öl aus, später in Form eines amorphen Pulvers. Bei mäßig raschem Erhitzen sintert das Jodid bei 65° , es schrumpft beim weiteren Erhitzen allmählich zusammen und wird ölig. Gegen 90° hat sich ein klares, gelbes Öl gebildet. Niedrigere Schmelzpunkte wurden bei dem erstarrenden Öl beobachtet. Dasselbe sintert schon bei 61° .

0.2040 g Sbst.: 0.1170 g AgJ.

$C_{16}H_{18}O_2TeHgJ_2$. Ber. J 30.84. Gef. J 31.00.

Di-*o*-phenetyl-methyl-telluroniumjodid,
 $(o-C_6H_5O.C_6H_4)_2Te(CH_3)J$.

Dieses Jodid wird, wenn man das Tellurid in Jodmethyl löst und diese Lösung während einiger Minuten zum Sieden erhitzt, als weißes, krystallinisches Pulver erhalten. Letzteres wird vom Jodmethyl getrennt und einige Stunden mit absolutem Äther überdeckt stehen gelassen. Das so gebildete Jodid schmilzt zwischen 135° und 136° unter Aufschäumen, bei 133° tritt leichtes Sintern ein. In Chloroform ist es sehr leicht löslich; auf Zusatz von absolutem Äther scheidet es sich krystallinisch wieder aus und hat dann denselben Schmelzpunkt, wie das Rohprodukt. In heißem Wasser löst sich das Jodid

schwer und krystallisiert beim Erkalten in Form mono- oder trikliner Säulen. Das so umkrystallisierte Jodid schmilzt zwischen 138° und 140° unter Aufschäumen, bei 184° tritt leichtes Sintern ein.

0.1746 g Sbst.: 0.0816 g AgJ.

C₁₇H₂₁TeJ₂O₂. Ber. J 24.82. Gef. J 25.25.

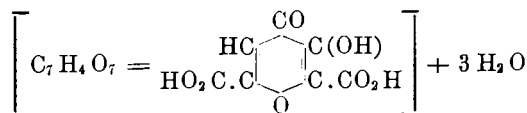
Brüssel, am 2. Oktober 1916.

266. W. Borsche: Über die Konstitution der Mekonsäure.

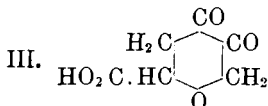
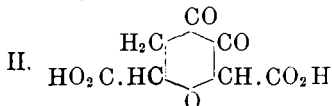
[Aus dem Allgemeinen chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 9. Oktober 1916.)

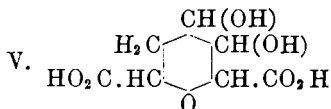
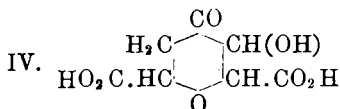
Unter den Verbindungen, die gegenwärtig zur γ -Pyrongruppe gerechnet werden, ist besonders bequem zugänglich die Mekonsäure, C₇H₁₀O₁₀, die bei der technischen Darstellung der Opiumalkaloide als Nebenprodukt gewonnen und als β -Oxy- γ -pyron- α, α' -dicarbonsäure



betrachtet wird. Als solche sollte sie wie andere γ -Pyrone¹⁾ bei der katalytischen Hydrierung Derivate des Pentamethylenoxyds ergeben, und zwar, je nachdem sie ein, zwei oder drei Moleküle Wasserstoff aufnimmt, β, γ -Diketo-pentamethylenoxyd- α, α' -dicarbonsäure (II.) bezw. deren CO₂-Abspaltungsprodukt (»Dihydrokomensäure«, III.):



oder β -Oxy- γ -keto-pentamethylenoxyd- α, α' -dicarbonsäure (»Tetrahydro-mekonsäure«, IV.):



oder β, γ -Dioxy-pentamethylenoxyd- α, α' -dicarbonsäure (»Hexahydro-mekonsäure«, V.). Das ist aber nicht der Fall, vielmehr

¹⁾ B. 48, 682 [1915].