

0.1866 g Sbst.: 0.0404 g J.

$C_{28}H_{32}O_5N_2$. Ber. J 21.54. Gef. J 21.66.

Durch 3-stündiges Erwärmen der Base auf dem Wasserbade mit der 20-fachen Menge 10-prozentiger Salzsäure wird der Benzoylrest fast quantitativ abgespalten. Man äthert die Benzoesäure aus, setzt Soda zu, filtriert von Spuren unveränderter Benzoylbase ab und entzieht die Oxybase der Lösung durch Ausschütteln mit Chloroform. Durch Eindunsten des Chloroforms und Zerreiben des Rückstandes mit etwas Äther erhält man das γ -Oxypropyl-norkodein, $C_{16}H_{14}O[:N.[CH_2]_3.OH](OCH_3)(OH)$, das Homologe des kürzlich¹⁾ beschriebenen Oxyäthyl-norkodeins farblos und rein. Es schmilzt bei 133°, ist leicht löslich in Chloroform, Äthyl- und Methylalkohol, etwas weniger in Wasser und Benzol, noch weniger in Äther, Ligroin und Petroläther.

0.1656 g Sbst.: 0.4268 g CO_2 , 0.1090 g H_2O . — 0.1762 g Sbst.: 6.6 ccm N (19°, 762 mm).

$C_{20}H_{25}O_4N$. Ber. C 69.93, H 7.34, N 4.08.

Gef. » 70.29, » 7.37, » 4.32.

Das Chlorhydrat und Sulfat sind ölig, das Pikrat stellt schöne, gelbe, bei 120–121° schmelzende Blättchen dar.

0.1158 g Sbst.: 10.4 ccm N (23°, 750 mm).

$C_{26}H_{28}O_{11}N_4$. Ber. N 9.79. Gef. N 9.89.

284. Karl Lederer: Über α -Naphthyl-tellurverbindungen.

(Eingegangen am 21. Oktober 1916.)

Das Di- α -naphthyltellurid wurde bereits vor mehreren Jahren von Lyons und Bush durch Erhitzen von Tellur mit Di- α -naphthylquecksilber erhalten, die auch das Dichlorid und Dibromid dieser Verbindung darstellten²⁾. Ich habe dieselbe Verbindung durch Einwirkung von α -Naphthylmagnesiumbromid auf Tellurdibromid gewonnen. Das Rohprodukt wurde zur Reinigung in das Dibromid verwandelt und letzteres dann mittels Methylmagnesiumjodids wieder zum Tellurid reduziert. Di- α -naphthyltellurid vereinigt sich, wie ich gefunden habe, auch leicht mit Jod, und das Dibromid geht mit Natronlauge in das Oxyd über. Ich habe diese hochmolekulare Verbindung hauptsächlich darauf untersucht, ob sie sich mit Jodmethyl vereinigt. Diese Vereinigung erfolgt tatsächlich, wenn auch langsam, und die Ausbeute an

¹⁾ l. c.

²⁾ Am. Soc. 30, 834 [1908].

Di- α -naphthyl-methyltelluroniumjodid ist gering. Mit den drei Quecksilberhalogeniden gibt das α -Naphthyltellurid gut kristallisierende Doppelsalze.

Experimenteller Teil.

Di- α -naphthyltellurid, $(\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7)_2\text{Te}$.

86.5 g α -Naphthylbromid und 10.5 g Magnesium wurden wie üblich in Reaktion gebracht. In diese Lösung wurden langsam 30 g Tellurdibromid eingetragen. Die Reaktion verläuft sehr stürmisch. Nachdem alles Tellurdibromid eingetragen ist, kocht man noch drei Stunden auf dem Wasserbade, fügt 100 ccm Benzol zu der Lösung hinzu und zersetzt unter guter Kühlung mit Eiswasser. Die ätherische Lösung wurde gut mit Wasser gewaschen, dann im Kohlensäurestrom der Äther sowie das Benzol und der größte Teil des gebildeten Naphthalins entfernt. Der Rückstand wurde mit 10 g Kupferpulver versetzt und während einer halben Stunde im Kohlensäurestrom auf 275° (Außentemperatur) erhitzt. Das Produkt wurde mit Äther extrahiert und die stark gefärbte ätherische Lösung mit Brom versetzt. Das Dibromid scheidet sich stark verunreinigt aus. Es wurde zuerst mit Äther und dann mit kaltem Chloroform gewaschen, wodurch sich der größte Teil der Verunreinigungen entfernen ließ. Das so erhaltene Dibromid wurde aus Chloroform umkristallisiert. Die Ausbeute betrug 35 g. Die Reduktion des Dibromides zum Tellurid gelang in folgender Weise: 70 g Jodäthyl und 12.4 g Magnesium wurden unter Anwendung von 500 ccm Äther wie üblich in Reaktion gebracht. In diese Lösung wurden 50 g Di- α -naphthyltelluroniumdibromid eingetragen. Das Dibromid löste sich unter starker Wärmeentwicklung und an seiner Stelle bildete sich ein weißes Pulver, jedenfalls ein Magnesiumsalz. Nach halbstündigem Kochen fügte man zur ätherischen Lösung 50 ccm Benzol, zersetzte mit verdünnter Salzsäure, wusch die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge und trocknete über Kali. Der Äther und das Benzol wurden dann im Kohlensäurestrom abdestilliert und der Rückstand aus Alkohol wiederholt umkristallisiert. Das von mir erhaltene Tellurid ist mit dem von Lyons und Bush dargestellten identisch.

Di- α -naphthyltelluroniumdijodid, $(\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7)_2\text{TeJ}_2$.

3 g Tellurid wurden in Äther gelöst und mit 2 g in Äther gelöstem Jod versetzt. Es bildete sich sofort ein ziegelroter Niederschlag. Die Ausbeute beträgt fast 4.9 g und ist daher quantitativ. Das Jodid ist in Benzol, Toluol, Xylol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff beim Erwärmen leicht löslich, in Petroläther, Benzin, Me-

thyl- und Äthylalkohol dagegen so gut wie unlöslich; in Kohlenstoff-tetrachlorid löst es sich schwer. Es wurde aus Toluol umkrystallisiert, aus welchem es sich in schönen, kleinen, bordeauxroten Nadeln ausschied. Das so erhaltene Jodid schmilzt zwischen 184° und 186° .

0.1689 g Sbst.: 0.2307 g CO_2 , 0.0343 g H_2O . — 0.1732 g Sbst.: 0.01297 g AgJ.

$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{TeJ}_2$. Ber. C 37.76, H. 2.20, J 39.96.

Gef. » 37.25, » 2.27, » 40.48.

Di- α -naphthyltelluroniumoxyd, $(\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7)_2\text{TeO}$.

Das Oxyd erhält man, wenn man fein pulverisiertes Dibromid mit Ammoniak übergießt und am Wasserbade unter gutem Umrühren während einer Stunde erhitzt. Es scheidet sich in Form eines weißen Pulvers ab, das zwischen 221° und 222° unter vorübergehendem Sintern von 215° ab schmilzt. Das Oxyd ist beim Erwärmen in Benzol, Toluol, Xylol und in Schwefelkohlenstoff löslich; in Benzin und in Kohlenstofftetrachlorid löst es sich kaum. In Chloroform und in Methylalkohol löst sich das Oxyd bereits bei leichtem Erwärmen, auch in Äthylalkohol ist es leicht löslich, aber nicht so leicht wie in Methylalkohol. Das Oxyd wurde aus Toluol umkrystallisiert. Man erhält es so in Form eines krystallinischen Pulvers, das zwischen 224° und 225° unter Zersetzung schmilzt.

0.1860 g Sbst.: 0.4100 g CO_2 , 0.0602 g H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{TeO}$. Ber. C 60.37, H 3.52.

Gef. » 60.11, » 3.59.

Di- α -naphthyl-methyl-telluroniumjodid, $(\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7)_2\text{Te} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \end{smallmatrix} \text{J}$.

Das Tellurid (3 g) löst sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur in Jodmethyl (10 g). Nach einigen Tagen beginnt bereits die Krystallabscheidung; nach Verlauf von 10 Tagen versetzt man das Ganze mit absolutem Äther, saugt ab und läßt die so erhaltene krystallinische Masse 24 Stunden, mit Äther überschichtet, stehen. Die Ausbeute beträgt 0.4 g. Unter dem Mikroskop erscheint das Jodid in Form kleiner Nadelchen. Es ist in Chloroform sehr schwer löslich, erweicht bei 141° und schmilzt bei 146° unter Aufschäumen.

0.1656 g Sbst.: 0.0758 g AgJ.

$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{TeJ}$. Ber. J 24.25. Gef. J 24.69.

Quecksilberchlorid-Doppelsalz des Di- α -naphthyltellurids, $(\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7)_2\text{Te}, \text{HgCl}_2$.

Dieses Doppelsalz entsteht, wenn man eine ätherische Lösung des Tellurids mit einer wäßrigen Lösung von Quecksilberchlorid gut durchschüttelt. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurde es in Form eines gelben kry-

stallinischen Pulvers erhalten, das zwischen 187° und 188° nach vorhergehendem Sintern von 183° ab unter Zersetzung schmilzt.

0.1901 g Sbst.: 0.0827 g AgCl.

$C_{20}H_{14}Te, HgCl_2$. Ber. Cl 10.82. Gef. Cl 10.76.

Quecksilberbromid-Doppelsalz. 1.9 g Quecksilberbromid werden in Alkohol gelöst und mit 2 g in Alkohol gelöstem Tellurid versetzt. Aus der heißen Lösung scheidet sich das Doppelsalz in Form eines gelben, kristallinen Pulvers aus, das zwischen 178° und 179° unter vorhergehendem Sintern von 176° ab schmilzt.

0.1776 g Sbst.: 0.0901 g AgBr.

$C_{20}H_{14}Te, HgBr_2$. Ber. Br 21.57. Gef. Br 21.59.

Quecksilberjodid-Doppelsalz. 2.5 g Quecksilberjodid werden in Alkohol gelöst und mit 2 g in Alkohol gelöstem Tellurid versetzt. Das Doppelsalz scheidet sich beim Erkalten in Form einer schön gelben, körnigen Masse aus. Es sintert von 148° ab und schmilzt zwischen 152° und 153° unter Zersetzung.

0.1764 g Sbst.: 0.1007 g AgJ.

$C_{20}H_{14}Te, HgJ_2$. Ber. J 30.40. Gef. J 30.86.

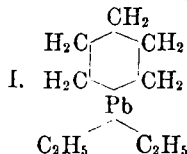
Brüssel, am 18. Oktober 1916.

285: Gerhard Grüttner und Erich Krause: Neue heterocyclische Systeme. III.: Diäthyl-cyclopentamethylen-blei und seine Spaltungsprodukte¹⁾.

[Aus dem Anorg.-chem. Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule Berlin.]
(Eingegangen am 10. Oktober 1916.)

In mehreren Mitteilungen²⁾ haben wir gezeigt, daß die Elemente Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut als Ringglieder in wahren heterocyclischen Systemen auftreten können. Im Verlauf unserer Untersuchungen über Bleialkyle haben wir uns mit der Frage beschäftigt, ob auch das vierwertige Bleiatom diese Eigenschaft besitzt.

Es ist uns gelungen, durch Einwirkung von Diäthyl-bleidichlorid auf die Magnesiumverbindung des α, ϵ -Dibrompentans das Diäthyl-cyclopentamethylen-blei (Formel I) rein



zu erhalten. In dieser Verbindung liegt ein Analoges des Cyclohexans vor, in dem ein Kohlenstoffatom durch vierwertiges Blei ersetzt ist.

¹⁾ Zugleich IV. Mitteilung über organische Bleiverbindungen.

²⁾ B. 48, 1473 [1915]; 49, 437 [1916].