

aber vorerst nicht aussprechen; dahingestellt bleibt es auch, ob die Gegenwart der Tonerde eine Wirkung ausübt, die man ehemals als prädisponierend bezeichnet hätte und jetzt als katalytisch erklärt, — welche Ausdrücke in letztem Grunde beide gleich wenig besagen.

### 36. Karl Lederer: Über *p*-Phenetyl-tellurverbindungen.

(Eingegangen am 23. Dezember 1916.)

Rohrbaech hat ein Di-phenetoltellurid sowie seine Derivate dargestellt. Nach Rohrbaech handelte es sich um *p*-Phenetyltellurverbindungen<sup>1)</sup>. Ich habe die Angaben Rohrbaechs angezweifelt<sup>2)</sup> und jetzt das Di-*p*-phenetyltellurid dargestellt und gefunden, daß es nicht mit dem von Rohrbaech beschriebenen Tellurid identisch ist. Ich erhielt das Di-*p*-phenetyltellurid durch Einwirkung von Tellurdibromid auf *p*-Phenetylmagnesiumbromid. Zur Reinigung wurde das Tellurid in das Dijodid verwandelt. Letzteres wurde mit Hilfe von Methylmagnesiumjodid zum Tellurid reduziert. Das Tellurid vereinigt sich mit Chlor, Brom und Jod. Das Dichlorid und Dibromid sind sehr empfindliche Substanzen; das Dibromid hat einen auffallend niedrigen Schmelzpunkt, es schmilzt niedriger als das entsprechende Dichlorid und Dijodid. Das Bromid geht mit Ammoniak erwärmt in das amorphe Oxyd über. Mit den drei Quecksilberhalogeniden vereinigt sich das Tellurid zu Doppelsalzen. Das Tellurid vereinigt sich nur sehr unvollkommen mit Jodmethyl und das entstandene Jodid ist amorph und schmilzt niedrig.

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

126 g Bromphenetol und 15.6 g Magnesium wurden wie üblich in Reaktion gebracht. In diese so erhaltene Grignard-Lösung wurden langsam 60 g Tellurdibromid eingetragen. Es reagiert sehr lebhaft und geht zum größten Teil in Lösung. Zur Beendigung der Reaktion wurde die Lösung noch drei Stunden am Wasserbade erwärmt und hierauf unter guter Kühlung mit Eiswasser zersetzt. Die ätherische Lösung wurde im Kohlensäurestrom der Destillation unterworfen. Bei gewöhnlichem Druck destilliert man den Äther das gebildete Phenetol und eventuell noch vorhandenes Bromphenetol. Der Rückstand wird mit 10 g Kupferpulver versetzt und  $\frac{1}{2}$  Stunde auf 275° (Außentemperatur) erwärmt. Manchmal destilliert das *p*-Diphenetyl über. Der im Kolben verbleibende Rückstand wird im Vakuum destilliert. Bei

<sup>1)</sup> A. 315, 9—18 [1901].    <sup>2)</sup> B. 48, 2049—2054 [1915].



18 mm wird der zwischen 220° und 255° übergehende Anteil aufgefangen und in 500 ccm Äther gelöst. Diese ätherische Lösung wird auf 200 ccm eingengt. Aus diesem Äther scheidet sich das Di-*p*-phenetyl aus. Es krystallisiert in kleinen Schuppen, die zwischen 170° und 171° schmelzen. Nach Hirsch schmilzt dieser Körper zwischen 174° und 176°<sup>1)</sup>. Die 200 ccm ätherischer Lösung werden mit 300 ccm reinem Äther versetzt, um Ausscheidung des noch gelösten Diphenetyls bei der folgenden Umsetzung zu vermeiden.

Zu dieser Lösung fügt man in Äther gelöstes Jod zu. Das neue Jodid scheidet sich aus dem Äther krystallisiert aus. Die Ausbeute beträgt 51 g. Bei dem Versuche, durch Einengen der ätherischen Lösung weitere Mengen Jodid zu gewinnen, erhielt ich nur unreine Produkte, die vom anhaltenden Diphenetyl nicht zu trennen waren. Die Überführung des Tellurids in das Dibromid, wie ich es bei anderen Verbindungen ausgeführt habe, führte nur zu geringen Mengen reinem Dibromid, oder man erhielt dasselbe stark mit Diphenetyl verunreinigt. Eine Trennung dieser beiden Körper ist nicht durchzuführen. Wird das Gemisch von Diphenetyl und Tellurid in heißem Alkohol gelöst, so krystallisiert beim Erkalten ein Teil des Di-*p*-phenetyls aus, während das Tellurid und ein Teil des Diphenetyls in Alkohol gelöst bleiben. Das aus Alkohol krystallisierende Phenetyl ist unrein und schmolz bei 170° unter Sintern von 165° ab.

I. 0.1180 g Sbst.: 0.3348 g CO<sub>2</sub>, 0.0744 g H<sub>2</sub>O. — II. 0.1602 g Sbst.: 0.4690 g CO<sub>2</sub>, 0.1102 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 79.33, H 7.44.  
Gef. » 77.38, 79.84, » 7.00, 7.64.

I. war die aus Alkohol krystallisierte Substanz, II. war die aus dem Äther krystallisierte Substanz.

Di-*p*-phenetyltellurid, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O..Te..OH, C<sub>2</sub>.

91 g Jodmethyl und 16 g Magnesium wurden in 500 ccm Äther in Reaktion gebracht und in diese Lösung langsam 80 g Di-*p*-phenetyltelluroniumdijodid eingetragen. Das Dijodid geht rasch in Lösung, der Äther gerät in lebhaftes Sieden, und daher muß das Reaktionsgefäß mit Eiswasser gekühlt werden. Am Boden des Gefäßes setzt sich ein weißes Pulver ab, jedenfalls Magnesiumjodid. Nach halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade zersetzt man die Lösung unter guter Kühlung mit Eiswasser und bringt das ausgeschiedene Magnesiumhydroxyd mit verdünnter Salzsäure in Lösung. Die ätherische Lösung wurde über Kali getrocknet. Der Äther wurde im Kohlensäurestrom abdestilliert. Bei der Destillation im Vakuum geht ein nicht beträchtlicher Vorlauf über. Zwischen 235° und 240° destilliert bei 18 mm das Tellurid über; es scheint nicht unzersetzt destillierbar zu sein.

<sup>1)</sup> B. 22, 336 [1889].

Das Tellurid wurde zur Reinigung aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Aus diesem scheidet es sich in Form verfilzter Nadeln aus. Das Tellurid ist in kaltem Alkohol sehr schwer löslich, in heißem Alkohol löst es sich leichter, aber immerhin noch schwer. In Äther und in Benzol löst sich das Tellurid leicht. In Benzin ist es schwer löslich und scheidet sich beim Erkalten amorph aus. Das Tellurid sintert bei  $56^{\circ}$  und schmilzt bei  $63^{\circ}$  zu einem klaren Öl.

0.1508 g Sbst.: 0.2833 g  $\text{CO}_2$ , 0.0630 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Te}$ . Ber. C 51.96, H 4.87.

Gef. » 51.33, » 4.68.

Di-*p*-phenetyl-telluroniumdichlorid,  $(p\text{-C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TeCl}_2$ .

5 g Tellurid wurden in 100 ccm absolutem Äther gelöst und in diese Lösung ein trockner Chlorstrom geleitet. Das Dichlorid bleibt im Äther gelöst. Nach halbstündigem Stehen versetzt man den Äther mit 100 ccm absolutem Alkohol und verdampft den Äther vorsichtig.

Das Dichlorid scheidet sich aus dieser alkoholischen Lösung in Form von Nadeln aus, die bei  $145^{\circ}$  schmelzen, von  $135^{\circ}$  ab sintert das Chlorid. Um das Chlorid in reiner Form zu erhalten, ist es unbedingt notwendig, absolut reines, aus Alkohol umkrystallisiertes Tellurid zu verwenden. Das Chlorid löst sich sehr leicht bereits bei gewöhnlicher Temperatur in Benzol, Toluol, Xylol, Schwefelkohlenstoff und in Chloroform. In Äther löst es sich langsam bereits bei gewöhnlicher Temperatur, es löst sich beim Erwärmen in Kohlenstofftetrachlorid in Methyl- und in Äthylalkohol und ist in Benzin so gut wie unlöslich. Wird das Chlorid aus Benzol-Benzin umkrystallisiert, so erhält man es in Form von Nadeln, die bei  $125^{\circ}$  schmelzen unter Sintern von  $117^{\circ}$  ab. Das Chlorid ist eine sehr empfindliche Substanz und wurde wegen Zeitmangels nicht analysiert.

Di-*p*-phenetyl-telluroniumdibromid,  $(p\text{-C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TeBr}_2$ .

7 g absolut reines Tellurid wurden in 150 ccm absolutem Äther gelöst und mit 3.4 g Brom versetzt. Das Brom geht beim Schütteln in Lösung. Ein weiterer Überschuß an Brom liefert ein unreines Dibromid. Das Dibromid bleibt zunächst in Äther gelöst, beim Reiben der Wände oder beim Einimpfen beginnt die Krystallisation. Nach einigen Stunden gießt man den Äther ab und trocknet die Substanz im Vakuum. Die Ausbeute betrug 6.9 g.

Das Dibromid krystallisiert aus dem Äther in kleinen vierseitigen Säulen. Die so erhaltene Substanz beginnt bei  $105^{\circ}$  zu sintern und schmilzt zwischen  $116^{\circ}$  und  $117^{\circ}$ . Die ätherische Lösung wurde vorsichtig in 150 g heißen Alkohol gegossen und dieser bis auf 100 ccm abdestilliert. Der Rest des Dibromids schied sich aus dem Alkohol in Form von Schuppen aus. Diese Substanz hat denselben Schmelz-

punkt wie die aus Äther krystallisierte Substanz. Das Dibromid ist in Benzol, Toluol, Xylol, Chloroform und in Schwefelkohlenstoff bereits in der Kälte spielend leicht löslich. Es löst sich sehr leicht beim Erwärmen in Kohlenstofftetrachlorid sowie in Äther. Es löst sich in siedendem Alkohol und ist in Benzin so gut wie unlöslich. Wird das Bromid aus Benzol-Benzin umkrystallisiert, so schmilzt die Substanz schon gegen  $90^{\circ}$ .

0.1576 g Sbst.: 0.2033 g  $\text{CO}_2$ , 0.0526 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1799 g Sbst.: 0.1242 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. » 36.05, » 3.73, » 29.38.

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

Das Jodid wird erhalten, wenn man die ätherische Lösung des Tellurides mit einer ätherischen Jodlösung versetzt. Das Dijodid ist bei weitem nicht so empfindlich wie das entsprechende Chlorid und Bromid. Zu seiner Darstellung kann man von unreinem Tellurid ausgehen. Das Dijodid ist in Benzol, Toluol, Xylol, Chloroform und in Schwefelkohlenstoff bereits in der Kälte spielend leicht löslich, in Kohlenstofftetrachlorid löst es sich leicht beim Erwärmen, es löst sich schwer in Methyl- und in Äthylalkohol und ist in Äther und in Benzin so gut wie unlöslich. Das Jodid wird am besten aus einer Mischung von Benzol und Alkohol umkrystallisiert. Man erhält es so in Form mikroskopischer rotbrauner Säulen, bei langsamer Krystallisation sind sie gut ausgeprägt und von rubinroter Farbe. Versetzt man die ätherische Lösung des Tellurides mit Jod, so erhält man das Jodid in Form kleiner bordeauxroter Krystalle. Das Jodid schmilzt zwischen  $134^{\circ}$  und  $135^{\circ}$ , von  $132^{\circ}$  ab sintert es.

0.1554 g Sbst.: 0.1716 g  $\text{CO}_2$ , 0.0389 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1609, 0.1716 g Sbst.: 0.1218, 0.1289 g AgJ.

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{TeJ}_2$ . Ber. C 30.81, H 2.88, J 40.73.

Gef. » 30.29, » 2.80, » 40.92, 40.60.

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

Fein pulverisiertes Dibromid wurde mit Ammoniak übergossen und am Wasserbade erwärmt. Nachdem sich das gelbe Pulver in eine weiße amorphe Masse verwandelt hat, erhitzt man noch einige Minuten, läßt erkalten, saugt ab, wäscht gut mit Wasser nach und trocknet im Vakuum über Schwefelsäure.

Das so erhaltene Oxyd löst sich leicht beim Erwärmen in Benzol, Toluol, Xylol und in Schwefelkohlenstoff. In Chloroform und in Methylalkohol löst es sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur spielend leicht, während es sich in Äthylalkohol erst beim Erwärmen löst. In Kohlenstofftetrachlorid ist das Oxyd sehr schwer löslich, in

Benzin ist es unlöslich. Aus einem Gemisch von Benzol und Benzin scheidet es sich harzig aus. Alle Versuche, das Oxyd umzukrystallisieren, führten nur zu amorphen Produkten. Erhitzt man das Oxyd, so sintert es bei 120°, gegen 135° schmilzt es teilweise, bei 148° hat sich ein dickes Öl gebildet, das allmählich dünnflüssig und klar wird. Wie die Analyse ergab, ist das Oxyd nicht rein.

0.1657 g Sbst.: 0.2727 g CO<sub>2</sub>, 0.0672 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>TeO. Ber. C 49.80, H 4.66.

Gef. » 44.89, » 4.54.

Quecksilberchlorid-Doppelsalz des Di-*p*-phenetyl-tellurids,  
(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Te, HgCl<sub>2</sub>.

3 g Quecksilberchlorid werden in Alkohol gelöst und zu dieser Lösung 1.5 g in Alkohol gelöstes Tellurid gegossen. Beim Erkalten scheidet sich das Doppelsalz in Form 4-seitiger länglicher Plättchen aus. Das Doppelsalz schmilzt zwischen 150° und 151° unter vorhergehendem Sintern von 144° ab.

0.1801 g Sbst.: 0.0823 g AgCl.

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>Te, HgCl<sub>2</sub>. Ber. Cl 11.03. Gef. Cl 11.30.

Quecksilberbromid-Doppelsalz. 1.5 g in Alkohol gelöstes Tellurid werden zu 3 g in Alkohol gelöstem Quecksilberbromid gegossen. Das Doppelsalz scheidet sich beim Erkalten in schönen, kleinen, weißen, flimmernden Schüppchen aus, die zwischen 155° und 156° schmelzen, von 150° ab sintert die Substanz.

0.1814 g Sbst.: 0.962 g AgBr.

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>Te, HgBr<sub>2</sub>. Ber. Br 21.93. Gef. Br 22.57.

Quecksilberjodid-Doppelsalz. 1.5 g in Alkohol gelöstes Tellurid werden zu 3 g in Alkohol gelöstem Quecksilberjodid gegossen. Das Doppelsalz scheidet sich beim Erkalten der Lösung in Form eines gelben Pulvers aus, das im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, zwischen 123° und 124°, unter vorhergehendem Sintern von 115° ab, schmilzt.

0.1860 g Sbst.: 0.1048 g AgJ.

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>Te, HgJ<sub>2</sub>. Ber. J 30.84. Gef. J 30.32.

Di-*p*-phenetyl-methyl-telluroniumjodid,  
(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Te(CH<sub>3</sub>).J.

2 g Tellurid wurden in 5 g Jodmethyl gelöst und diese Lösung 8 Tage stehen gelassen. Das neue Jodid bleibt im Jodmethyl gelöst und scheidet sich auf Zusatz von absolutem Äther harzig aus. Beim Reiben mit Äther wird es fest. Das so erhaltene Jodid wird möglichst fein gerieben und 24 Stunden mit Äther übedeckt stehen gelassen. Die Ausbeute beträgt ¼ g. Das Jodid sintert bei 60° und schmilzt gegen 69°. Das Jodid ist in Chloroform bereits bei gewöhnlicher Temperatur spielend leicht löslich.

0.1191 g Sbst.: 0.0343 g AgJ.

C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>TeJ. Ber. J 24.82. Gef. J 15.57.

Wie die Analyse ergibt, spaltet das Jodid Jodmethyl ab.

Das seinerzeit<sup>1)</sup> von mir beschriebene Phenyl-*p*-tolyl-telluronium-oxyd schmilzt zwischen 154° und 155° unter vorhergehendem Sintern von 150° ab. Der Schmelzpunkt ist seinerzeit irrtümlich nicht angegeben worden.

Brüssel, am 19. Dezember 1916.

### 36 . H. Ley: Über den Sättigungszustand der Lückenbindung. I.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Münster i. W.]

(Eingegangen am 18. Dezember 1916.)

#### I.

Der Zustand einer Äthylenbindung erfährt bekanntlich durch Substitutionen weitgehende Veränderung, was u. a. aus dem Verhalten der ungesättigten Verbindungen bei der Halogenaddition hervorgeht. Während Äthylen, die Alkylsubstitutionsprodukte, ferner Styrol, Stilben sowie Phenyl-stilben Brom addieren, erweist sich Tetraphenyl-äthylen hierzu nicht fähig. Einen ähnlichen Effekt wie die Phenylgruppe haben auch stark negativierende Gruppen wie Carboxyl, auch Phenylzimtsäure nimmt nur schwierig Brom auf.

Man hat versucht, diese Reaktionserschwerung durch die Annahme sterischer Hinderungen plausibel zu machen, allein eine restlose Erklärung der Tatsachen ist auf dieser Grundlage nicht möglich. In manchen Fällen dürfte eine andere Deutung zutreffen: bei gewissen Äthylenverbindungen erfährt nämlich der Sättigungszustand der Lückenbindung durch Substitutionen eine sehr erhebliche Änderung.

Dieser Nachweis wurde bei Stilben,  $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ , und  $\alpha$ -Methyl-stilben,  $C_6H_5 \cdot C(CH_3):CH \cdot C_6H_5$ , erbracht, und zwar auf optischem Wege. Bekanntlich unterscheiden sich gesättigte und ungesättigte Verbindungen in charakteristischer Weise durch ihr verschiedenes Absorptionsspektrum; es war deshalb vorauszusehen, daß auch Unterschiede im Sättigungsgrade bei vergleichbaren ungesättigten Verbindungen, z. B.  $R \cdot CH:CH \cdot R'$  und  $R \cdot CX:CH \cdot R'$ , durch ihr verschiedenes Absorptionsspektrum zum Ausdruck kommen würden.

Stilben besitzt ein tiefes Band bei  $1/\lambda = 3400$  (rec. Å), das in 0.001-molarer Lösung zwischen 10 und 1 mm Schichtdicke erscheint (s. Fig. 1). Die Einführung einer Methylgruppe verändert die Absorptionskurve in zweifacher Weise: 1. tritt eine Verschiebung der anfänglichen kontinuier-

<sup>1)</sup> B. 49, 1620 [1916].