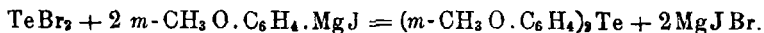


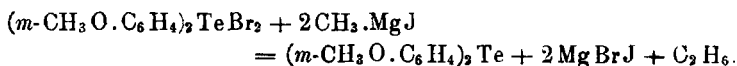
## 221. Karl Lederer: Zur Kenntnis der *m*-Anisyl-Tellurverbindungen.

(Eingegangen am 19. September 1919.)

Das Di-*m*-anisyltellurid wurde durch Einwirkung von Tellurdibromid auf *m*-Anisylmagnesiumjodid erhalten:



Zur Reinigung wurde das Tellurid in das gut kristallisierende Dibromid verwandelt und letzteres mittels Methylmagnesiumjodids zum Tellurid reduziert:



Das Tellurid vereinigt sich mit Chlor, Brom und Jod zu gut kristallisierenden Salzen, die mit Ammoniak zum entsprechenden Oxyd,  $(m\text{-CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TeO}$ , umgesetzt werden. Mit den drei Quecksilberhaloiden liefert das Tellurid Doppelsalze; mit Jodmethyl vereinigt es sich zum Di-*m*-anisyl-methyl-telluroniumjodid,  $(m\text{-CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Te}(\text{CH}_3)\text{J}$ , jedoch wurde diese Substanz nicht in analysenreiner Form erhalten.

### Di-*m*-anisyltellurid, $(m\text{-CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Te}$ .

110 g *m*-Jod-anisol und 11.8 g Magnesium wurden wie üblich in Reaktion gebracht. In die so erhaltene Grignard-Lösung wurden langsam 60 g feinpulverisiertes Tellurdibromid eingetragen, das sehr lebhaft reagiert und zum größten Teil in Lösung geht. Zur Beendigung der Reaktion wurde noch 4 Stdn. am Wasserbade erwärmt und dann unter guter Kühlung mit Eiswasser zersetzt. Der Äther, das entstandene Anisol und eventuell noch vorhandenes Jod-anisol wurden bei gewöhnlichem Druck im Kohlensäurestrom abdestilliert, der Rückstand mit 10 g Kupferpulver versetzt und 1 Stunde auf 280° (Außentemperatur) erwärmt; dann wurde der Rückstand im Vakuum destilliert. Der zwischen 215° und 247° bei 25 mm destillierende Anteil wurde gesondert aufgefangen, in Äther gelöst und wie üblich in das Dibromid verwandelt. Die Ausbeute an Dibromid beträgt fast 50 g.

Die Reduktion des Dibromides zum Tellurid erfolgte folgendermaßen: In eine aus 62.8 g Jodmethyl und 11.1 g Magnesium in absolutem Äther bereitete Grignard-Lösung wurden langsam 75 g reines Dibromid eingetragen, das sehr lebhaft reagierte und rasch in Lösung ging. Nach 1/2-stündigem Kochen wurde die Grignard-Lösung unter guter Kühlung mit Wasser zersetzt und das gebildete

Magnesiumhydroxyd mit verdünnter Schwefelsäure in Lösung gebracht. Die gut mit Wasser gewaschene Lösung wurde der fraktionierten Destillation unterworfen. Zwischen 247° und 252° bei 34—36 mm geht das Tellurid als schwach gelblich gefärbtes Öl über.

0.2840 g Sbst.: 0.5158 g CO<sub>2</sub>, 0.1036 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>TeO<sub>2</sub>. Ber. C 49.55, H 4.15.

Gef. » 49.53, » 4.05.

Di-*m*-anisyl-telluroniumdichlorid, (m-CH<sub>3</sub>O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TeCl<sub>2</sub>.

Das Dichlorid wird durch Einleiten eines trockenen Chlorstromes in eine ätherische Lösung des Tellurides erhalten. Das Dichlorid scheidet sich rasch krystallinisch aus. Es wird abgesaugt und getrocknet. Das Dichlorid ist in Benzol, Toluol und Xylol beim Erwärmen leicht löslich. In Schwefelkohlenstoff und vor allem in Chloroform ist es spielend leicht löslich. In Kohlenstofftetrachlorid, Methyl- und Äthylalkohol löst es sich schwer, in Benzin ist es so gut wie unlöslich. Zur Krystallisation wurde das Dichlorid in Toluol gelöst und mit Benzin bis zur beginnenden Krystallisation versetzt; man erhielt es so in Form feiner verfilzter Nadelchen, die zwischen 162—163° schmelzen.

0.2504 g Sbst.: 0.3730 g CO<sub>2</sub>, 0.0740 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>TeCl<sub>2</sub>. Ber. C 40.68, H 3.39.

Gef. » 40.98, » 3.27.

Di-*m*-anisyl-telluroniumdibromid, (m-CH<sub>3</sub>O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TeBr<sub>2</sub>,

wird in Form eines schönen, schwefelgelben, krystallinischen Niederschlages erhalten, wenn man eine ätherische Lösung des Tellurids mit Brom versetzt. Es ist in Benzol, Toluol und Schwefelkohlenstoff bereits bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht löslich, in Xylol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löst es sich sehr leicht beim Erwärmen, in Kohlenstofftetrachlorid löst es sich schwer, in Benzin, in Methyl- und in Äthylalkohol ist es so gut wie unlöslich. Zur Reinigung wurde das Dibromid in Chloroform gelöst und bis zur beginnenden Krystallisation mit Alkohol versetzt. Man erhält es dann in Form kleiner verfilzter Nadelchen, die zwischen 185—186° schmelzen.

0.1880 g Sbst.: 0.1410 g AgBr.

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>TeBr<sub>2</sub>. Ber. Br 31.87. Gef. Br 31.91.

Di-*m*-anisyl-telluroniumdijodid, (m-CH<sub>3</sub>O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TeJ<sub>2</sub>.

4 g Tellurid wurden in Äther gelöst und mit 2.5 g in Äther gelöstem Jod versetzt. Das Dijodid scheidet sich schnell in kleinen schimmernden, goldorange gefärbten Blättchen aus, wie dies auch bei

der *m*-Tolylverbindung der Fall war. Das Dijodid löst sich leicht beim Erwärmen in Benzol, Toluol und Xylol, es ist spielend leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und in Chloroform. In Methyl- und in Äthylalkohol löst es sich schwer, etwas leichter in Kohlenstofftetrachlorid; in Benzin ist es beim Erwärmen schwer löslich und krystallisiert beim Erkalten. Das Dijodid wird entweder aus größeren Mengen Benzin oder aus einem Gemisch von Benzol und Benzin umkrystallisiert. Man erhält es bei letzterer Krystallisation in Form feiner, verfilzter, goldorange gefärbter Nadelchen. Es schmilzt zwischen 167—168° unter Zersetzung; von 163° ab sintert es.

0.2050 g Sbst.: 0.1616 g AgJ.

$C_{14}H_{14}O_2TeJ_2$ . Ber. J 42.65. Gef. J 42.25.

Di-*m*-anisyl-telluroniumoxyd,  $(m-CH_3O.C_6H_4)_2TeO$ , wird erhalten, wenn man das Dibromid mit Ammoniak übergießt und am Wasserbade erwärmt. Das Oxyd scheidet sich hierbei in Form einer harzigen Masse aus, die beim Erkalten erstarrt. Es ist in Benzol, Toluol und in Xylol beim Erwärmen löslich; in Chloroform löst es sich bereits sehr leicht bei gewöhnlicher Temperatur; in Benzin ist es so gut wie unlöslich. Das Rohprodukt sintert bei 64° und ist gegen 87° geschmolzen. Wird das Oxyd in Benzol gelöst und die erkaltete Lösung mit Benzin versetzt, so scheidet es sich amorph aus und zeigt keine Tendenz zu krystallisieren. Das Produkt sintert bei 69° und ist bei 90° geschmolzen.

0.2602 g Sbst.: 0.4292 g  $CO_2$ , 0.0988 g  $H_2O$ .

$C_{14}H_{14}TeO_3$ . Ber. C 46.99, H 3.91.

Gef. » 44.98, » 4.21.

Di-*m*-anisyl-methyl-telluroniumjodid,  
 $(m-CH_3O.C_6H_4)_2Te(CH_3).J$ .

2 g Di-*m*-anisyltellurid wurden in 5 g Jodmethyl gelöst und 8 Tage stehen gelassen. Beim Versetzen mit Äther scheidet sich das Jodid in harziger Form aus und erstarrt nicht. Es löst sich spielend leicht in Chloroform und fällt auf Zusatz von Äther wiederum harzig aus; alle Versuche, es krystallisiert zu erhalten, verliefen erfolglos. Es wurde nicht näher untersucht.

Quecksilberhaloid-Doppelsalze des Di-*m*-anisyltellurids,  
 $(m-CH_3O.C_6H_4)_2Te, HgHl_2$ .

Das Jodid wird erhalten, wenn man äquimolekulare Mengen Quecksilberjodid und Tellurid in Alkohol löst und beide Lösungen vereinigt. Aus zu wenig Alkohol scheidet sich das Doppelsalz in Form eines gelben erstarrenden Öles aus, aus genügend Alkohol in Form schöner, gelber Nadeln, die bei 120° erweichen und bei 122° schmelzen. Aus Eisessig krystallisiert es in Nadeln, die gleichfalls bei 120° erweichen und zwischen 122—123° schmelzen.

0.1806 g Sbst.: 0.1102 g AgJ.

$C_{14}H_{14}O_2TeHgJ_2$ . Ber. J 33.26. Gef. J 32.94.

Das Bromid wird analog dem Jodid dargestellt. Aus zu wenig Alkohol scheidet es sich in Form eines gelblichen, erstarrenden Öles aus, aus größeren Mengen Alkohol krystallisiert es in Nadeln, die bei  $108^\circ$  sintern und zwischen  $114-115^\circ$  unter Zersetzung schmelzen.

0.1680 g Sbst.: 0.0890 g Ag Br.

$C_{14}H_{14}O_2TeHgBr_2$ . Ber. Br 22.80. Gef. Br 22.50.

Das Chlorid wurde analog wie die vorher beschriebenen Doppelsalze dargestellt, ließ sich jedoch nur in harziger Form erhalten. Das Harz erstarrt nach 8 Tagen zu einer weißen, amorphen Masse, die bei  $83^\circ$  sintert und gegen  $89^\circ$  geschmolzen war.

0.4320 g Sbst.: 0.2012 g AgCl.

$C_{14}H_{14}O_2TeHgCl_2$ . Ber. Cl 11.41. Gef. Cl 11.50.

Prag, 16. September 1919.

## 222. B. M. Margosches und Erwin Vogel: Über den Einfluß der Ortsstellung des Substituenten bei der Kjeldahlisation von aromatischen Nitroverbindungen.

[Aus d. Laborat. f. chem. Technologie f. d. deutsch. Techn. Hochschule Brünn.]

(Eingegangen am 26. August 1919.)

### Erster Teil.

Sowohl die ursprüngliche Methode zur Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl, wie auch ihre gebräuchlichsten Modifikationen »Kjeldahl-Wilfarth« und »Kjeldahl-Gunning« eignen sich nicht für die Bestimmung des Stickstoffgehaltes in Nitroverbindungen — allgemein »Stickstoff-Sauerstoff-Bindungen« enthaltenden Verbindungen —, und es werden, falls der Stickstoffgehalt in Nitroverbindungen überhaupt auf dem Wege der Kjeldahlisation bestimmt werden soll, die hierfür zweckdienlicheren Modifikationen der Kjeldahl-Methode nach Jodlbauer, Foerster und Scovell empfohlen.

Die Kjeldahlisationsverfahren, nach welchen die Stickstoffbestimmung in Nitroverbindungen unter Mitwirkung von Zusätzen, wie Phenol, Benzoesäure, Oxalsäure, Salicylsäure, Rohrzucker u. a. m. vorgenommen wird, besitzen keine besondere analytische Bedeutung. Greift man jedoch beispielsweise die modifizierten Kjeldahl-Verfahren unter Zusatz von Phenol und von Benzoesäure heraus, so taucht in diesem Zusammenhange die bisher noch nicht behandelte Frage nach dem Verhalten der Nitro-phenole und der Nitro-benzoesäuren bei der Kjeldahlisation auf.

Nicht allein der Systematik wegen, sondern auch um die Beziehungen zwischen den Stellungsisomeren und ihrem Verhalten bei der Kjeldahlisation leichter überblicken zu können, haben wir uns der