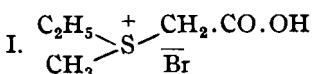


10 ccm der zu titrierenden Flüssigkeit). Der Umschlag von blau (sauer) in rot (alkalisch) — bei gelbgefärbten Flüssigkeiten von grün in gelb — ist außerordentlich scharf. Nilblau hat ein pH-Intervall von 10–11 (untersucht nach der Indicators-Methode). Dieser Indicator gibt uns die Möglichkeit, die Phenol-Hydroxylgruppe der Ester der *p*-Oxy-benzoësäure und ihrer Substitutionsprodukte titrimetrisch zu bestimmen; sie verhalten sich bei der Titration wie einbasische Säuren. Hinsichtlich der Säuren ist folgendes zu bemerken: Während die *p*-Oxy-benzoësäure mit Hilfe eines Indicators, der einen kleineren pH-Wert besitzt als Phenol-phthalein und infolgedessen mit der Phenol-Hydroxylgruppe überhaupt nicht reagiert, sich als einbasische Säure titrieren lässt (der geeignete Indicator ist Bromkresolpurpur), versagt aber dieser Indicator, wenn ein saurer Substituent in den Kern eintritt, wie z. B. Cl, NO₂ und andere. Durch den Eintritt eines solchen Substituenten wird die Acidität der Phenol-Hydroxylgruppe erhöht, deren Säuregrad der Indicator nur teilweise anzeigt, so daß diese substituierten Säuren sich weder einbasisch noch zweibasisch titrieren lassen. Hingegen verhalten sich diese substituierten Oxy-säuren bei Nilblau als Indicator wie zweibasische Säuren. Es ist somit ein Indicator gefunden, der die schwache Acidität sowohl der Carboxylgruppe als auch der Phenol-Hydroxylgruppe richtig anzeigt. So kann neben der Bestimmung der Verseifungszahl und der Verseifungsgeschwindigkeit³⁾ auch die direkte Titration der Ester zu ihrer Charakterisierung benutzt werden.

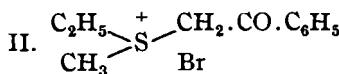
236. T. M. Lowry: Die Stereochemie des Tellurs (Zusammenfassender Vortrag).

(Eingegangen am 15. April 1930; vorgetragen in der Sitzung am 14. April 1930 von Hrn.
T. M. Lowry.)

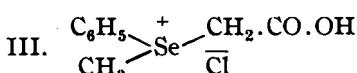
Vor 30 Jahren haben einerseits Pope und Peache^y¹⁾ und andererseits Smiles²⁾ die beiden asymmetrischen Sulfoniumsalze I und II in ihre optisch-aktiven Formen gespalten; dadurch haben sie die tetraedrische Konfiguration des Schwefels erwiesen. Diese Salze sind ionisiert, aber ihre optische Aktivität bleibt erhalten, weil die vierte Ecke des Tetraeders nicht vollkommen frei, sondern mit einem freien Elektronen-Paar besetzt ist. Auf die gleiche Weise haben Pope und Neville³⁾ ein asymmetrisches Selensalz (III) in seine optisch-aktiven Formen gespalten und so die tetraedrische Konfiguration auch des Selens sichergestellt. Vor 15 Jahren wurden dann im Labo-



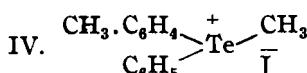
Pope und Peache^y (1900)



Smiles (1900)



Pope und Neville (1902)



Lederer (1916)

¹⁾ Eine Arbeit über dieses Thema ist vom Verfasser in Vorbereitung.

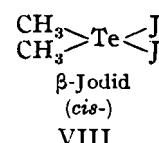
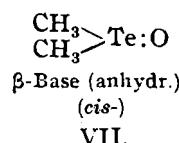
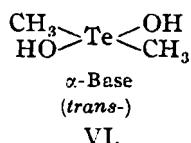
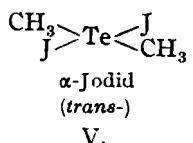
²⁾ v. Baeyer, B. 18, 2277 [1885].

³⁾ Smiles, Transact. chem. Soc. London 77, 1174 [1900].

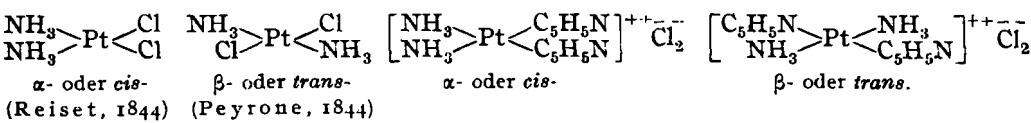
³⁾ Pope u. Neville, Transact. chem. Soc. London 81, 1552 [1902].

ratorium von Prof. Chavanne in Brüssel von Lederer⁴⁾ Versuche mit Tellur begonnen, der einige asymmetrische Tellursalze, z. B. IV, bereitete und sie unter dem Titel „Versuch zur Darstellung optisch-aktiver Tellurverbindungen“ beschrieb. Diese Versuche wurden unterbrochen, als Lederer bei Kriegsausbruch nach Österreich zurückkehrte. Seine Arbeit wurde daher aufgegeben, bevor irgendeine Spaltung der Salze in die optischen Komponenten durchgeführt worden war. Bis vor kurzem hat dann kein anderer Forscher die Fäden von Lederers Arbeit wieder aufgenommen, hauptsächlich wohl aus dem Grunde, weil die Tellurverbindungen einen unangenehmen und anhaftenden Geruch verbreiten, aber auch wohl deshalb, weil man mittlerweile für diese Salze eine ebene Konfiguration angenommen hatte, die ein positives Ergebnis dieser unerfreulichen Arbeit sehr unwahrscheinlich machte.

Die Hypothese einer ebenen Konfiguration der Telluroniumsalze ist auf Versuche zurückzuführen, die unmittelbar nach Friedensschluß im Laboratorium von Prof. Pope in Cambridge von Vernon⁵⁾ ausgeführt worden sind. Vernon entdeckte zwei Reihen von Salzen, die Isomere zu sein schienen. Diese Salze leiteten sich von zwei Basen ab, von denen die eine in die andere durch Abspaltung von Wasser übergeführt werden konnte. Vernon (1920) stellte daher die Umlagerung wie folgt dar:



Diese Formulierung gründete sich auf eine Analogie mit den Platin- und Palladiumverbindungen IX bis XII, für die Werner⁶⁾ im Jahre 1893 eine ebene Konfiguration angenommen hatte. Werners Ansicht galt allge-



IX.

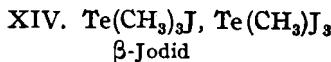
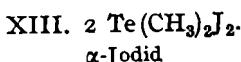
X.

XI.

XII.

mein als richtig, und man glaubte daher, daß auch die vierwertigen Tellurverbindungen eine ebene Konfiguration hätten und deshalb nicht in optisch-aktive Formen gespalten werden könnten.

Gegen Ende 1928 machte aber Drew⁷⁾ eine wichtige Entdeckung: Er fand, daß die Vernonsche Umwandlung keine Stereoisomerisation war, wie Vernon angenommen hatte, sondern auf der Wanderung einer Methylgruppe beruhte, ähnlich der bekannten Pinakon-Pinakolin-Umlagerung. Die sog. „isomeren Salze“ müssen daher so formuliert werden:



⁴⁾ Lederer, B. 49, 1615 [1915].

⁵⁾ Vernon, Transact. chem. Soc. London 117, 86, 889 [1920], 119, 105, 687 [1921].

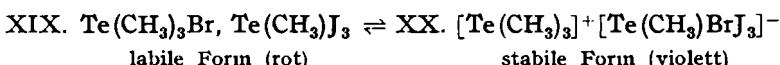
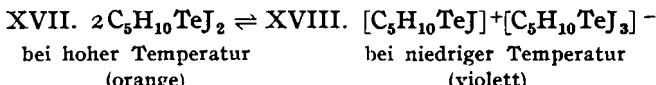
⁶⁾ Werner, Ztschr. anorgan. Chem. 3, 310 [1893].

⁷⁾ Drew, Journ. chem. Soc. London 1929, 560.

Drew nimmt also an, daß Vernons α -Salze monomer und nicht-polar, die β -Salze dagegen dimere Komplexsalze sind. Da jedoch die Krystallformen dieser Salze einander sehr ähnlich sind, ist es sehr unwahrscheinlich, daß die festen Substanzen sich so stark unterscheiden; ich halte es vielmehr für wahrscheinlich, daß beide Reihen als Komplexsalze (XV und XVI) existieren, aber in einfache Moleküle (XIII und XIV) dissoziieren können.



So haben Lowry und Gilbert (1929) die Existenz zweier verschiedenfarbiger Formen gewisser Salze sehr leicht erklären können:



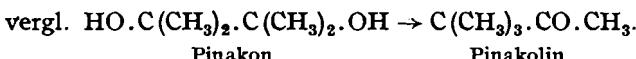
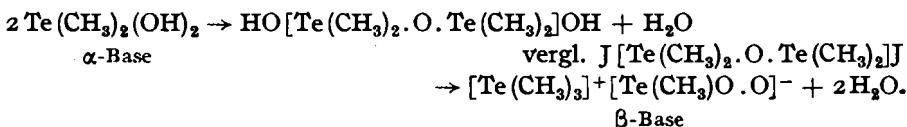
Vernons β -Base ist eine Verbindung, die aus einem Trimethylhydroxyd und einem Monomethylhydroxyd unter Austritt von Wasser entsteht. Das Trimethylhydroxyd ist eine starke Base, das Monomethylhydroxyd eine schwache amphotere Säure, die Drew als Tellur-essigsäure bezeichnet.

Trimethylhydroxyd Te(CH₃)₃(OH), starke Base

Dimethylhydroxyd $\text{Te}(\text{CH}_3)_2(\text{OH})_2$, schwache Base.

Monomethylhydroxyd $\text{Te}(\text{CH}_3)\overset{\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\text{---}}}$, amphotere Säure (Tellur-essigsäure).

Durch Messung der Leitfähigkeit und der Wasserstoff-ionen-Konzentration haben wir festgestellt, daß diese Verbindung weder eine Base (wie Vernon annahm), noch ein Äther (wie Drew glaubt), sondern ein Salz ist, das sich als starker Elektrolyt erweist. Die Bildung der β -Base aus der schwachen α -Base kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:



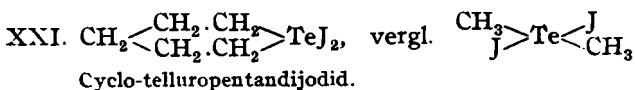
Schon bevor mir Drews Arbeit bekannt wurde, hatte ich gute Gründe aufgefunden, die mich veranlaßten, eine ebene Konfiguration in Zweifel zu ziehen und ein tetraedrisches Modell für das vierwertige Telluratom aufzustellen⁹⁾. Denn Morgan und Burgess¹⁰⁾ hatten eine Reihe ringförmiger Tellurverbindungen hergestellt, z. B. XXI, die sich aber nach unseren Ver-

⁸⁾ Lowry u. Gilbert, Journ. chem. Soc. London 1929, 2078.

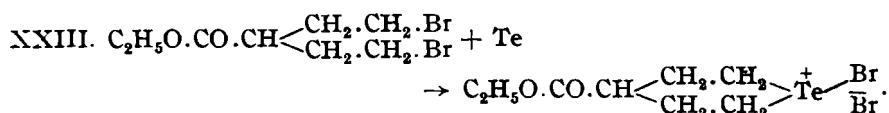
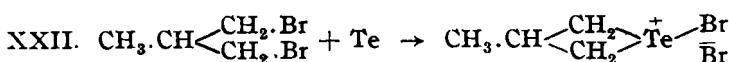
⁹) Lowry, Chem. and Ind. 47, 1246 [1928].

¹⁰) Morgan u. Burgess, Journ. chem. Soc. London 1928, 321.

suchen¹¹⁾ wie die α -Dimethylsalze verhielten, welche Vernon für *trans*-Verbindungen gehalten hatte, und nicht wie seine β - oder *cis*-Verbindungen.

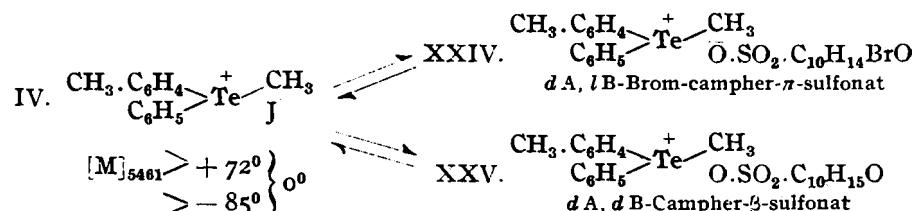


Es hätte sich somit um die Abweichung handeln müssen, daß eine ringförmige Verbindung einer *trans*-Verbindung ähnlich und einer *cis*-Verbindung unähnlich war. Wir nahmen daher zwei Versuche in Angriff: Von dem einen erwarteten wir, daß er optisch-aktive Produkte ergeben würde, auch wenn die Konfiguration eben war, von dem anderen nur dann, wenn die Konfiguration tetraedrisch war. Für den ersten Versuch wollten wir metallisches Tellur mit zwei Dibromiden, XXII und XXIII, kuppeln; dieser Versuch wurde aber aufgegeben, bevor die Kondensation der Dibromide mit dem Metall ausgeführt worden war.



Für den zweiten Versuch benutzten wir Lederers Phenyl-*p*-tolyl-methyl-telluriumjodid (IV). Diese Verbindung ist dem Schwefelsalz analog, das Pope und Peacheys gespalten hatten, und ihre Spaltung hätte bewiesen, daß vierwertiges Tellur die gleiche tetraedrische Konfiguration wie Schwefel und Selen besitzt.

Beim Umwandeln von Lederers Jodid in das Brom-campher- π -sulfonat (XXIV) erhielten wir¹²⁾ stets nur ein Salz, dessen Drehungsvermögen immer geringer war als das der freien Säure. Dieses Salz war daher *dA, lB* konfiguriert. Andererseits war das Drehungsvermögen des Campher- β -sulfonates immer größer als das der freien Säure. Dieses Sulfonat war daher die *dA, dB*-Form.



Die Lösungen des π -Sulfonates zeigten stets Mutarotation¹³⁾; ihr Drehungsvermögen vergrößerte sich, bis es in Aceton nach einigen Minuten, in Essigester nach 1 Stde. das der freien Säure erreicht hatte. Die optische

¹¹⁾ Gilbert u. Lowry, Journ. chem. Soc. London 1928, 2658.

¹²⁾ Lowry u. Gilbert, Journ. chem. Soc. London 1929, 2867.

¹³⁾ Die Mutarotations-Kurven sind nicht monomolekular; es erscheint demnach als sicher, daß die Racemisierung des Kations in diesem Fall ein zweistufiger Prozeß ist.

Aktivität des asymmetrischen Kations bleibt daher in der Lösung nicht bestehen, obgleich das β -Sulfonat etwas stabiler als das π -Sulfonat ist.

Das Studium des β - und π -Sulfonats zeigte 1., daß die festen Salze *dA*, *dB* und *dA, lB* sind, 2., daß das Kation unbeständig ist, aber sich in Essigester langsamer racemisiert als in Aceton und 3., daß die Molekularrotation des Kations nicht weniger als $+72^\circ$ oder -85° beträgt. Diese Schlußfolgerungen wurden dadurch bestätigt, daß man die Jodide aus den Sulfonaten mit Jodkalium regenerierte und das Drehungsvermögen der ausgefällten Substanzen so schnell wie möglich in Aceton oder Essigester beobachtete.

Die Mutarotations-Kurven für das *l*-Jodid sind ähnlich denen des π -Sulfonates, da sie ebenfalls einen Wechsel des Drehungsvermögens von links nach rechts zeigen und die gleiche charakteristische Form haben. Die Mutarotation geht jedoch viel schneller und kann daher nur über einen kleineren Bereich (etwa 70°) beobachtet werden. Die Kurven schneiden die Achse, da es nicht möglich war, das linksdrehende Kation ganz frei von dem rechtsdrehenden Anion des Sulfonates zu bekommen. Der Wechsel des Vorzeichens zeigt jedoch, daß die beobachtete Drehung des Jodids nicht auf der unvollständigen Reinheit dieses Salzes beruht, sondern eine Eigenschaft des Jodids selbst ist.

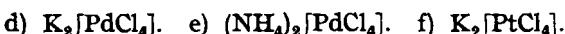
Das aus Lösungen des β -Sulfonats gefällte Jodid war gewöhnlich inaktiv, trotz der größeren Beständigkeit dieses Sulfonates. In zwei Fällen jedoch wurde das *d*-Jodid erhalten. Sein Drehungsvermögen war geringer als das des *l*-Jodids und seine Mutarotation schneller; aber das Vorzeichen der Drehung und die Richtung der Mutarotation waren identisch mit denen des Sulfonates, aus welchem es hergestellt worden war. Die Mutarotations-Kurven bleiben auf der gleichen Seite der Achse, da das optisch unbeständige Kation des Tellursalzes und das beständige Anion der Verunreinigung beide rechtsdrehend sind.

Nachdem so die ebene Konfiguration von vierwertigen Tellurverbindungen als unrichtig erwiesen worden ist, könnte man uns fragen, ob wir beabsichtigen, auch Werners ebene Konfiguration von Platin und Palladium als unrichtig zu beweisen. Drew hat schon ein Paar von sog. Stereoisomeren nachgeprüft und festgestellt, daß sie Elektroisomere sind, weil die eine Verbindung polar, die andere nicht-polar ist. Er glaubt daher mit Reihlen, daß alle Verbindungen von diesem Typus tetraedrisch angeordnet sind. Andererseits vermute ich mit Mann, daß die Verbindungen mit großen Gruppen tetraedrisch sein können, daß aber die Verbindungen mit den einfachsten Gruppen sicherlich eine ebene Konfiguration haben müssen, weil in diesen Verbindungen Werners chemische Argumente vor kurzem durch physikalische Beweise erhärtet worden sind.

Die drei Salze *a*, *b* und *c* krystallisieren im kubischen System, und Dickinson¹⁴⁾ hat bereits 1921 durch Röntgen-Analyse feststellen können,



Kubische Krystalle, Anion tetraedrisch



Tetragonale Krystalle, Anion viereckig.

¹⁴⁾ Dickinson, Journ. Amer. chem. Soc. 44, 774, 2404 [1922].

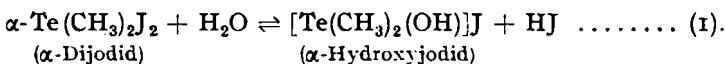
daß die Anionen tetraedrisch angeordnet sind. Die drei Salze d, e und f geben jedoch tetragonale Krystalle, und für ihre Anionen hat Dickinson eine ebene Konfiguration gefunden. Die Konfiguration, auf die Werner beim Studium der Isomerie gekommen war, ist daher heute durch direkte physikalische Messungen bewiesen, und es ist unwahrscheinlich, daß sie durch eine andere ersetzt werden wird.

University Chemical Laboratory, Cambridge, England.

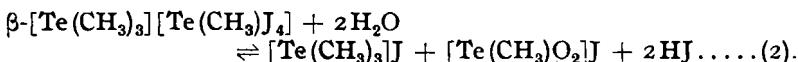
**237. T. M. Lowry und J. H. Simons:
Halogenderivate des Trimethylstibins.**

(Eingegangen am 15. April 1930; vorgetragen in der Sitzung am 14. April 1930
von Hrn. T. M. Lowry.)

Vernons α - und β -Dimethyl-telluroniumdihalogenide zeigen ein auffallendes Verhalten gegen Wasser¹⁾. Statt daß sie binären Salzen mit einer molekularen Leitfähigkeit von etwa 120 oder tertiären Salzen mit einer molekularen Leitfähigkeit von etwa 240 ähnlich sind, geben sie molekulare Leitfähigkeiten von über 500. Dieses Ergebnis kann man dadurch erklären, daß man annimmt, eines der Halogenatome sei fast vollständig hydrolysiert, das andere dagegen fast vollständig ionisiert. Die Hydrolyse der α -Salze kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

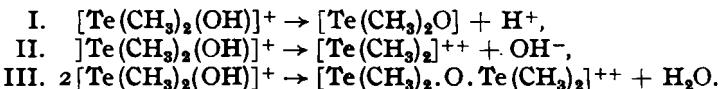


Im Falle des dimeren β -Salzes müssen wir dagegen nach Drew schreiben:



Die molekularen Leitfähigkeiten dieser Lösungen sind gleich denen eines binären Elektrolyten + 1 Mol. Halogenwasserstoff. Dieses Resultat weist darauf hin, daß die Hydroxysalze, $[Te(CH_3)_3(OH)]J$ usw., starke binäre Elektrolyte sind, welche in Lösung nicht hydrolysiert werden. Diese Annahme wurde bestätigt durch Messungen der molekularen Leitfähigkeit von Lösungen, in denen die Hälfte des Halogens durch Silberoxyd entfernt worden war, so daß die freie Halogensäure, wie in den voranstehenden Gleichungen gezeigt ist, nicht mehr vorhanden war.

Die Hydroxylgruppe der Hydroxyhalogenide kann durch starke Säuren entfernt werden, z. B. kann man die Dijodide mit einem Überschuß von Jodwasserstoff wieder ausfällen, wie es durch die Rückwärts-Pfeile in den Gleichungen angedeutet ist; aber diese Gruppe ist in Lösung nicht merklich ionisiert, da die Hydroxyhalogenide eher saure als basische Reaktion zeigen. Es ist daher leichter, ein Proton (I) als ein Hydroxyl (II) von dem Kation abzuspalten, obgleich durch Austritt von $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser (III) ebenso leicht ein Oxsalz gebildet werden kann:



¹⁾ Lowry, Goldstein u. Gilbert, Journ. chem. Soc. London 1928, 307.