

übrigen Alkyle und lässt sich wegen dieser Eigenschaft nur schwierig rein darstellen, da es von anhängendem Bromwismuth nicht zu befreien ist. Versucht man, es mit Aether auszuwaschen, so wird es sogleich ölig; in Petroläther ist es wie das Wismuthbromid unlöslich, Alkohol und Aether lösen beide Verbindungen vollständig auf.

Die Resultate der Brombestimmungen fallen deshalb zu hoch aus:
0.2225 g Substanz gaben 0.2055 g Bromsilber

entsprechend 39.30 pCt. Brom, während die Theorie 36.41 pCt. verlangt.

Der Schmelzpunkt der so erhaltenen Verbindung liegt bei 134°.

Die Resultate meiner Untersuchungen über Wismuthalkyle kann man kurz dahin zusammenfassen:

1. Die Wismuthalkyle lassen sich leicht und in glatter Reaction durch Wechselwirkung einer ätherischen Lösung von Bromwismuth mit Zinkalkyl erhalten.
2. Das Wismuthmethyl ist das beständigste aller Wismuthalkyle; bei zunehmendem Kohlenstoffgehalt des Alkyls nimmt die Affinität desselben zu Wismuth ab.
3. Die Wismuthalkyle addiren nicht die Halogene, sondern bilden mit diesen Dialkylwismuthhalogene. Sie vereinigen sich ferner nicht mit den Jodalkylen zu den Phosphonium-, Arsonium-, Stiboniumverbindungen analogen Substanzen, sondern sind bei gewöhnlicher Temperatur gegen die Jodalkyle indifferent. Bei hoher Temperatur setzen sie sich damit unter Bildung von Monoalkylwismuthdijodid und Kohlenwasserstoffen um.

377. A. Marquardt und A. Michaelis: Zur Kenntniss des Telluräthyls.

[Mittheilung aus dem organ. Laboratorium der techn. Hochschule zu Aachen.]
(Eingegangen am 16. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In früheren Mittheilungen¹⁾ hat der Eine von uns gezeigt, dass dem Tellurtetrachlorid die Molecularformel TeCl_4 zukommt, dass also das Tellur mit demselben Recht in dieser Verbindung vierwerthig angenommen werden muss, wie etwa das Silicium im Siliciumtetrachlorid und zugehörigen Verbindungen. Es schien uns danach nicht uninteressant, zu untersuchen, ob sich das Tellur ähnlich wie die Elemente der Kohlenstoffgruppe auch mit vier einwerthigen organischen

¹⁾ Diese Berichte XX, 1780, 2488.

Radicalen vereinigen lasse. Wir haben, um diese Frage zu entscheiden, die Einwirkung von Zinkäthyl auf Tellurtetrachlorid untersucht. Lässt man eine ätherische Lösung von Tellurtetrachlorid zu einer eben solchen von Zinkäthyl tropfen, so scheidet sich unter ziemlich lebhafter Reaction eine ölige Flüssigkeit aus, die beim Abdestilliren des Aethers eine weisse pulverige Zinkdoppelverbindung liefert, die sich in Natronlauge, sowie in verdünnten Säuren vollständig auflöst. Fällt man aus der Lösung der Verbindung in Salzsäure das Zink durch Natriumcarbonat und dampft das Filtrat zur Trockne ein, so erhält man nach dem Ausziehen des Rückstandes mit absolutem Alkohol und Verdunsten der Lösung Triäthyltellurchlorid $\text{Te}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$, wie folgende Analysen zeigen.

0.1815 g Substanz gaben 0.1030 g Chlorsilber, entsprechend 0.02555 g Chlor. 0.2325 g Substanz gaben 0.2445 g Kohlensäure und 0.1290 g Wasser.

	Ber. für $\text{Te}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$	Gefunden
C	28.77	28.68 pCt.
H	5.99	6.16 »
Cl	14.19	14.08 »

Durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Tellurtetrachlorid werden also nur drei Chloratome desselben durch Aethyl ersetzt.

Das Tellurtriäthylchlorid ist sehr leicht löslich in Alkohol und krystallisirt aus demselben in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 174° . In Aether ist es unlöslich und kann deshalb aus der alkoholischen Lösung durch Aether (in Form eines weissen Krystallpulvers) gefällt werden. An der Luft zieht es sehr schnell Feuchtigkeit an und zerfliesst. Behandelt man die Lösung des Chlorides mit feuchtem Silberoxyd, so erhält man stark alkalisch reagirendes Triäthyltellurhydroxyd, das beim Verdunsten als weisse zerfliessliche Masse hinterbleibt. Neutralisirt man die Lösung desselben mit Jodwasserstoffsäure, so erhält man leicht das schon von Becker ¹⁾ und Cahours ²⁾ dargestellte Jodid $\text{Te}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}$, das nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den richtigen Schmelzpunkt von 90 bis 92° zeigte.

Um nun festzustellen, ob etwa das Zinkäthyl nur auf die zuerst entstehende Doppelverbindung von Tellurtriäthylchlorid mit Zinkchlorid nicht weiter einwirke, untersuchten wir die Einwirkung vom (überschüssigen) Zinkäthyl auf reines Tellurtriäthylchlorid. Die Darstellung eines Tellurtetraäthyls gelang jedoch auch auf diese Weise nicht; immer wieder wurden die Zersetzungsproducte desselben: Tellurdiäthyl

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 180, 263.

²⁾ Ann. chim. phys. [5] 10, 50.

und Butan erhalten. In der Kälte löst sich das Tellurtriäthylchlorid in dem Zinkäthyl einfach auf, ohne darauf einzuwirken. Erhitzt man die Lösung längere Zeit, etwa 24 Stunden, auf 100 bis 110°, so zeigt sich beim Oeffnen des Rohres starker Druck und es entweicht ein brennbares Gas, wahrscheinlich Butan. Trägt man nun den Röhreninhalt zur Zerstörung des überschüssigen Zinkäthyls in Wasser ein und schüttelt mit Aether aus, so hinterbleibt nach dem Abdestilliren des Aethers im Kohlensäurestrom ein röthlich gelbes Oel vom Siedepunkt 140°, das sich trotz des von Wöhler und Heeren viel niedriger angegebenen Siedepunktes des Tellurdiäthyls (98°) der Analyse nach als solches ergab. Wie wir unten zeigen werden, liegt nämlich der Siedepunkt des reinen, aus Tellurkalium und äthylschwefelsaurem Kalium dargestellten Telluräthyls bei 137 bis 138°. Das Einwirkungsproduct von Zinkäthyl auf Triäthyltellurchlorid war also Tellurdiäthyl und ein Kohlenwasserstoff, wahrscheinlich Butan. Zu gleichem Resultate gelangt man, wenn man das Jodid $\text{Te}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}$ mit überschüssigem Zinkäthyl erhitzt. Das Tellurtriäthyljodid lässt sich leicht durch Zusammenbringen von Telluräthyl mit Jodäthyl darstellen. Beide Körper vereinigen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, indem sich das Jodid in schönen farblosen Prismen oder flachen Tafeln vom Schmelzpunkt 92° ausscheidet, die nach dem Abwaschen mit Aether und Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol sogleich rein sind.

0.2812 g Substanz lieferten 0.1937 g Silberjod, entsprechend 0.1047 g Jod.

Ber. für $\text{Te}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}$	Gefunden
J 37.09	37.24 pCt.

Auf diese Verbindung wirkt das Zinkäthyl in der Kälte gleichfalls nicht ein, bei ca. 36stündigem Erhitzen unter Bildung eines brennbaren Gases und einer röthlich gelben Flüssigkeit vom Siedepunkt 137 bis 140 und den Eigenschaften des Telluräthyls. Es änderte an dem Resultate nichts, ob das überschüssige Zinkäthyl durch Wasser zerstört oder durch Abdestilliren aus dem Oelbade entfernt wurde.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass das Tellurtetraäthyl entweder überhaupt nicht existenzfähig ist oder sich doch sehr leicht in Tellurdiäthyl und Butan spaltet.

Da bei den beschriebenen Versuchen stets eine Verbindung erhalten wurde, deren Analyse zu der Formel des Tellurdiäthyls führte, dessen Siedepunkt aber beträchtlich über dem von Wöhler¹⁾ und Heeren²⁾ für das Tellurdiäthyl angegebenen von 98° lag, so wurde

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 35, 111.

²⁾ Jahresber. der Chem. 1861, 565; die Originalarbeit Heeren's: Ueber Telluräthyl- und Tellurmethylverbindungen, Inauguraldissertation, Göttingen 1861, war uns nicht zugänglich.

zur Vergleichung das Tellurdiäthyl nach der von Wöhler¹⁾ angegebenen Methode aus Tellurkalium und äthylschwefelsaurem Kalium dargestellt. Das erhaltene Product war, wie Wöhler angiebt, ein dunkelrothes, in Wasser untersinkendes Liquidum, von äusserst unangenehmem, lange haftendem Geruche. Dasselbe erwies sich aber bei der Destillation im indifferenten Gasstrom keineswegs als reines Tellurdiäthyl, sondern als ein Gemisch von dieser Verbindung, die bei 137 bis 140° übergang und einer dunkelrothen, höher siedenden, ohne constanten Siedepunkt, welche wahrscheinlich mit dem von Mallet dargestellten Aethylbitelluret $(C_2H_5)_2Te_2$ identisch ist. Das Telluräthyl siedet bei nochmaligem Fractioniren constant bei 137 bis 138° und ist alsdann eine nur schwach röthlich gefärbte Flüssigkeit von unangenehmem, durchdringendem Geruch, der jedoch nicht so unangenehm und haftend als der des gewöhnlichen Mercaptans ist. Vielleicht ist die Färbung nur durch eine geringe Menge nicht zu entfernenden Bitellurets bedingt, so dass das ganz reine Telluräthyl, übereinstimmend mit dem Schwefel- und Selenäthyl, farblos sein würde. Eine vollständige Analyse unseres Telluräthyls lieferte folgende Zahlen:

0.2035 g Substanz gaben 0.1920 g Kohlensäure und 0.0925 g Wasser.

0.2435 g Substanz gaben 0.1665 g Tellur.

0.2636 g Substanz gaben 0.1815 g Tellur.

	Berechnet	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	25.85	25.73	—	
H	5.38	5.04	—	»
Te	68.77	68.37	68.85	»
	100.00			

Wodurch Wöhler und Heeren veranlasst wurden, den Siedepunkt so viel niedriger anzunehmen, ist uns nicht verständlich. Um die Reinheit der von uns dargestellten Verbindung noch weiter zu bestätigen, haben wir auch eine Dampfdichtebestimmung mit derselben ausgeführt, die nach der Methode von V. Meyer in einer Stickgasatmosphäre vorgenommen wurde.

0.0865 g Substanz verdrängten 11.5 ccm Stickgas bei 738 mm Druck und 16.5°.

	Berechnet	Gefunden
Dichte	6.432	6.475.

Dass der von uns gefundene Siedepunkt der richtige ist, geht auch aus den Siedepunkten des Schwefeläthyls und Selenäthyls hervor:

	Siedepunkt
Schwefeläthyl	91°
Selenäthyl	108°
Telluräthyl	137.5°,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 84, 69.

während der früher angegebene Siedepunkt verlangt, dass Telluräthyl niedriger siedet als Selenäthyl.

Da uns von unseren oben beschriebenen Versuchen noch etwas Triäthyltellurjodid zur Verfügung stand, so haben wir dies der Vollständigkeit halber vermittelst Bromsilber in das noch nicht bekannte Bromid übergeführt, was sehr leicht ausführbar ist. Das Bromid ist wie das Chlorid eine weisse, an der Luft allmählich zerfliessende Masse, die in Aether unlöslich, in Wasser und in Alkohol leicht löslich ist und aus letzterem in weissen Tafeln vom Schmelzpunkt 162° krystallisirt. Eine Brombestimmung ergab:

0.2235 g Substanz lieferten 0.1412 g Bromsilber = 0.06011 g Brom.

	Gefunden	Berechnet
Br	26.91	27.09 pCt.

Der Schmelzpunkt der Triäthyltellurhalogene sinkt also mit zunehmendem Atomgewicht des Halogens.

	Schmelzpunkt
Tellurtriäthylchlorid	174
Tellurtriäthylbromid	162
Tellurtriäthyljodid	92.

Wir wollen noch hinzufügen, dass das Tellurtetrachlorid auch nach der Reaction von Michaelis und Reese kein Tellurtetraphenyl liefert. Eine ätherische Lösung von Tellurtetrachlorid mit der entsprechenden Menge von Chlorbenzol oder Brombenzol und metallischem Natrium versetzt, reagirt zwar lebhaft, namentlich auf Zusatz von Essigester, aber es scheidet sich immer reichlich freies Tellur aus und es entsteht nur eine harzartige Masse, aus der sich nichts Krystallinisches isoliren liess.

Aachen, im Juni 1888.

378. B. Rayman: Ueber die Rhamnose (Isodulcit).

(Eingegangen am 6. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es ist mir gelungen den Quercitronzucker in grösseren Mengen aus einem Abfallsproducte der Verarbeitung von Quercitronrinde (resina quercitri) zu erhalten, und ich habe bewiesen¹⁾, dass eine grosse Analogie besteht in den vorzüglichsten Reactionen dieses Zuckers und der Glykose. (Reactionen mit aromatischen Phenolen, der Pikrinsäure,

¹⁾ Sitzungsberichte der k. böhm. Gesellsch. vom 11. März 1887; leider hat sich die Mittheilung im Bulletin ohne meine Schuld bis gegen Mai verzögert.