

anlasste uns zur Aufsuchung einer bequemeren Darstellungsmethode für sonst schwer zugängliche Sulfide und Selenide. Wir fanden eine solche sehr bald und erlauben uns deren Beschreibung in einer folgenden Mittheilung.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

334. F. Krafft und R. E. Lyons: Ueber Diphenyltellurid und ein Verfahren zur Darstellung von Sulfiden, Seleniden und Telluriden.

(Eingegangen am 25. Juni.)

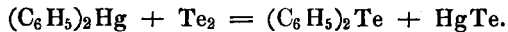
Die nachstehenden Versuche wurden zunächst in der Absicht ausgeführt, zum Diphenyltellurid zu gelangen und dasselbe mit dem Selenid und Sulfid zu vergleichen; sodann handelte es sich auch darum, ein allgemein anwendbares Verfahren zur Darstellung von Sulfiden, Seleniden und Telluriden ausfindig zu machen. Aus der Einwirkung von Tellurdichlorid auf Quecksilberdiphenyl, die freilich den gewünschten Erfolg nicht hatte, ergab sich alsbald der einfache Weg, auf dem man zu solchen Substanzen kommen kann.

Einwirkung von Tellurdichlorid auf Quecksilberdiphenyl.

Tellurdichlorid, TeCl_2 , das mit Sorgfalt aus Tellurtetrachlorid durch Erhitzen mit Tellur dargestellt worden war, und durch Rectification gereinigtes Quecksilberdiphenyl (unter einem Druck von 10.5 mm siedete dasselbe constant bei 204° , unter 12.5 mm bei 207°) wurden in molecularen Mengen im Einschmelzrohr erhitzt. Nach mehrstündigem Erhitzen auf 200° , der Temperatur wo eine deutliche Einwirkung erfolgte, hatte der Röhreninhalt sich in eine transparente, colophonähnliche Masse verwandelt, die nach fortgesetztem Erhitzen auf 225° ein kaum gefärbtes, leicht bewegliches Oel zu liefern begann. Als diese Masse nunmehr unter etwa 15 mm der trockenen Destillation unterworfen wurde, zersetzte sie sich unter starkem Anschwellen und in der sehr gut gekühlten Vorlage sammelte sich ein Oel an, welches Spuren von Benzol enthielt, unter gewöhnlichem Druck bei $130\text{--}132^\circ$ siedete und die Eigenschaften des Monochlorbenzols zeigte. Im Kolben fand sich Quecksilberchlorid. Diphenylchlorid war somit nicht entstanden, die Umsetzung zwischen Tellurdichlorid und Quecksilberdiphenyl vielmehr wesentlich im Sinne der folgenden Gleichung verlaufen: $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg} + \text{TeCl}_2 = 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{HgTe}$.

Diphenyltellurid, $(C_6H_5)_2Te$, durch Erwärmen von Quecksilberdiphenyl mit Tellur.

Die Umsetzung des Quecksilberdiphenyls mit dem Tellurdichlorid zeigt, dass das Quecksilber sich mit dem Tellur verbindet und nicht mit dem Halogen. Dieses und der verhältnissmässig glatte Verlauf der Reaction bei nicht sehr hoher Temperatur machte es wahrscheinlich, dass das gesuchte Diphenyltellurid sich durch Wechselwirkung des Quecksilberdiphenyls mit dem Tellur selbst, dessen Moleküle etwa $(Te_2)_n$ geschrieben werden können, werde erhalten lassen. Der Versuch hat diese Erwartung bestätigt, denn man gewinnt ohne jede Mühe das bisher unbekannte Diphenyltellurid nach der Gleichung:



Erhitzt man während einiger Stunden die Ausgangsmaterialien in den Gewichtsmengen, welche dieser Gleichung entsprechen, in einem mit Kohlendioxyd gefüllten Einschmelzrohr auf etwa 220° , dann erhält das erhaltete Rohr einen grauschwarzen Krystallbrei, durchsetzt von einem dickflüssigen Oele. Letzteres wird durch Aetherzusatz und Filtration isolirt; nach dem Verjagen des Aethers hinterbleibt es mit gelbbrauner Färbung. Bei der Rectification unter einem Druck von 14 mm ging sofort annähernd reines Diphenyltellurid bei $179.5-183^\circ$ über; schon im ersten mit nur 2 g Tellur ausgeführten Versuch mit etwa 70 pCt. der theoretischen Ausbeute. Da die Röhren keinen Druck auszuhalten haben, kann man mindestens je 25 g Quecksilberdiphenyl und 17.5 g Tellur in einem Rohr allmählich bis auf 230° erhitzen und dann noch etwa 4—5 Stunden bei dieser, oder einer nur wenig höheren Temperatur belassen. Enthält das Product noch Spuren von Quecksilberdiphenyl, das sich bei der Vacuumdestillation aus den letzten Tropfen in feinen Nadeln ausscheidet, so kann man dasselbe durch nochmaliges Erhitzen mit wenig Tellur leicht entfernen. Nach zwei- bis dreimaliger Rectification erscheint das Diphenyltellurid als helles Oel, das unter 10 mm gegen 174° , unter 16.5 mm bei 182 bis 183° übergeht. Unter gewöhnlichem Druck siedet das Tellurid unter Zersetzung bei $312-320^\circ$, indem Benzol und eine hellglänzende Krystallmasse entstehen. Das spec. Gewicht des Diphenyltellurids ergab sich zu $D_0 = 1.5741$; $D_{15.2} = 1.5558$. Der Geruch des Tellurids ist bei seiner geringen Flüchtigkeit nur schwach und keineswegs sonderlich unangenehm, wie das schon früher für reines Phenylselenid und -sulfid hervorgehoben wurde.

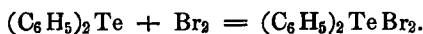
Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}Te$

Procente: C 51.62, H 3.58, Te 44.80.

Gef. » » 51.52, » 3.76, » 45.16.

Phenyltelluridbromid, $(C_6H_5)_2TeBr_2$, und Phenyltelluroxyd,
 $(C_6H_5)_2TeO$.

Nachdem ein Versuch gezeigt hatte, dass Phenyltellurid in ätherischer Lösung sich mit Brom zu einem citronengelben Krystallpulver vom Schmelzpunkt 203^0 verbindet, wurden zu einer ätherischen Lösung von 2 g Phenyltellurid unter Eiskühlung ca. 1.1 g Brom tropfenweise zugefügt, entsprechend der Gleichung:



Der alsbald unter energischer Einwirkung ausgeschiedene citronengelbe, prismatisch krystallinische Niederschlag wurde abfiltrirt, mit wenig Aether gewaschen und getrocknet. Nach dem Trocknen wog er 3.1 g und schmolz bei $202.5-203.5^0$. Aus viel Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt, bildet das Phenyltelluridbromid kleine glänzende prismatische Krystalle mit schiefen Endflächen, ähnlich der analogen orangerothen Selenverbindung, und schmolz unverändert bei 203.5^0 .

Analyse: Ber. für $(C_6H_5)_2TeBr_2$

Procente: C 32.83, H 2.28.

Gef. » » 32.63, » 2.92.

Bringt man die gelben Krystalle des Phenyltelluridbromids unter dem Mikroskop mit 5 procentiger Natronlauge zusammen, dann lässt sich deutlich beobachten, wie die Krystalle allmählich und anscheinend ohne Formveränderung in das farblose Diphenyltelluroxyd $(C_6H_5)_2TeO$ übergehen. Damit die Umwandlung vollständig sei, erscheint es zweckmässig, das Telluridbromid fein zu pulvern und mit der Natronlauge auf 50^0 zu erwärmen; das Bromid geht dann vollständig in das Telluroxyd über. Nach Beendigung der Umsetzung trennt man letzteres von der wässrigen Lösung durch Absaugen, scharfes Auspressen und Trocknen im Vacuumexsiccator; schliesslich löst man in heissem Xylol, filtrirt zur Beseitigung des noch anhaftenden Natriumsalzes, verjagt das Xylol grösstentheils und trocknet die ausgeschiedenen und abgepressten Krystallnadeln wieder im Vacuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz. Das Präparat schmolz oberhalb 185^0 unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für $(C_6H_5)_2TeO$

Procente: C 48.81, H 3.39.

Gef. » » 48.58, » 3.77.

Diphenylselenid aus Quecksilberdiphenyl und Selen.

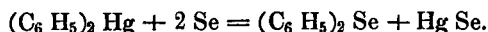
Obwohl die unlängst (diese Berichte 26, 2817) mitgetheilte Methode zur Darstellung von Diphenylselenid, aus Sulfobenzid und Selen, ebenso einfach als ergiebig ist, wird sie doch in Folge der nothwendigen hohen Temperatur für die Gewinnung mancher anderer Selenverbindungen oft nicht brauchbar sein. Nachdem nun Diphenyltellurid sich leicht aus Quecksilberdiphenyl und Tellur hatte gewinnen

lassen, schien es von Interesse, zu sehen, ob die schon bei etwa 220° erfolgende Umsetzung der Quecksilberverbindungen allgemeiner zur Bereitung von Selen-, eventuell auch von Schwefelverbindungen verwertbar sei. Der Versuch zeigte, dass dieses der Fall ist.

Aus 4 g Quecksilberdiphenyl und 1.79 g Selen konnten nach vierstündigem Erhitzen auf 220° in einem mit Kohlendioxyd gefüllten Einschmelzrohr etwa 2.2 g richtig siedendes, nur noch schwach gelb gefärbtes Diphenylselenid (also 85 pCt. der theoretischen Ausbeute) gewonnen werden. Bei der nochmaligen Rectification über etwas Kupferpulver ging dasselbe unter 12 mm bei 160—162° als farbloses Oel über.

Das zur Identificirung des Diphenylselenids dargestellte Bromadditionsproduct hatte die Eigenschaften des schon beschriebenen Diphenylselenidbromids, $(C_6H_5)_2SeBr_2$, und schmolz, rasch erhitzt, wie jenes gegen 145° unter Zersetzung. Das durch successive Einwirkung von Salpetersäure und Salzsäure gewonnene, gleichfalls sehr charakteristische Selenidchlorid, $(C_6H_5)_2SeCl_2$, schmolz, wie früher, bei 181—182°.

Die Wechselwirkung zwischen Quecksilberdiphenyl und Selen bei ca. 220° verläuft mithin nach der Gleichung:



Auch der Schwefel setzt sich bei etwa sechsständigem Erhitzen auf 220—230° mit Quecksilberdiphenyl in ganz derselben Weise um: bei Einwirkung von 2.5 g Schwefel auf 12 g Quecksilberdiphenyl konnten trotz der im kleinen Maassstabe verhältnissmässig grossen Verluste über zwei Drittel der theoretischen Ausbeute von Phenylsulfid, Sdp. 292—294°, gewonnen werden. Uebrigens haben E. Dreher und R. Otto bereits vor 25 Jahren (diese Berichte 2, 543 [1869]) die Einwirkung des Schwefels auf Quecksilberphenyl einer flüchtigen Prüfung unterworfen und dabei »in der Glühhitze« ausser Phenylsulfid auch Phenylsulphydrat erhalten; um die Bildung des letzteren zu erklären, nehmen sie gleichzeitige Entstehung von »Phenylen« oder dessen Umsetzungsproducten an, wofür ein Nachweis jedoch nicht erbracht wurde. Die Bildung des Phenylsulphydrats lässt sich nun, wie wir leicht zeigen könnten, in viel ungezwungenerer Weise deuten; am besten ist aber, man vermeidet sie ganz und arbeitet bei der von uns, anfänglich ohne Kenntniss jenes älteren Versuchs, ermittelten relativ niedrigen Temperatur.

Die Quecksilberverbindungen werden dann zu einem ganz allgemeinen Ausgangsmaterial für die Darstellung von Tellur-, Selen- und Schwefelverbindungen. Hr. F. Zeiser hat u. A. in dieser Richtung auch die Quecksilberditolylole bereits untersucht und wird darüber später berichten.

Ueber die Aehnlichkeit von Schwefel-, Selen- und Tellurverbindungen.

Methyl- und Aethylverbindungen des Selens und Tellurs wurden von Wöhler und anderen Chemikern dargestellt, in rein chemischer Richtung näher untersucht und mit den analogen Schwefelverbindungen verglichen. Von den physikalischen Eigenschaften der zuerst genannten Substanzen weiss man dagegen sehr wenig und kennt davon kaum mehr als den Siedepunkt eines Alkyltellurids mit Sicherheit. Die Analogieen zwischen schwefel-, selen- und tellurhaltigen Kohlenstoffverbindungen in schärferer Weise studiren zu können, wie das ja für analoge Chlor-, Brom- und Jodverbindungen in sehr zahlreichen Fällen möglich ist, wäre aber vom Standpunkte des periodischen Systems aus von bedeutendem Interesse. Nachdem nun die aromatischen Selen- und Tellurverbindungen, nicht minder wie diejenigen des Schwefels, durch die in dieser und den vorausgehenden Mittheilungen gemachten Angaben leicht zugänglich geworden sind, wird sich der Vergleich von Phenylverbindungen der Schwefelgruppe durchführen lassen, bei welchen man zudem die höchst unangenehmen physiologischen Eigenschaften der leicht flüchtigen Alkylverbindungen nicht, oder nur in sehr geringem Maasse antrifft. Es ergibt sich die Möglichkeit solcher vergleichenden Studien schon aus den bisherigen Beobachtungen zur Genüge.

	Phenylsulfid, (C ₆ H ₅) ₂ S		Phenylselenid, (C ₆ H ₅) ₂ Se		Phenyltellurid, (C ₆ H ₅) ₂ Te
Sdp. b. 16.5 mm	157°	- Diff. 10 -	167°	- Diff. 15 -	182—183°
» » 760 »	292°	- Diff. 10 -	302°	- Diff. ca. 18 -	ca. 320°
Spec. Gew. D ₀	1.1300	- Diff. 0.2412 -	1.3712	- Diff. 0.2029 -	1.5741
» » D _{15.2}	1.1175	- Diff. 0.2386 -	1.3561	- Diff. 0.1997 -	1.5558

Wie man aus der vorstehenden Tabelle auf den ersten Blick sieht, steigen die Siedepunkte und specifischen Gewichte mit dem wachsenden Atomgewicht des Elements der Schwefelgruppe, genau so, wie das in der Gruppe der Halogene der Fall ist.

Für diese letzteren hat man die Zusammenstellung:

	Phenylchlorid, C ₆ H ₅ Cl	Phenylbromid, C ₆ H ₅ Br	Phenyljodid, C ₆ H ₅ J
Siedep. bei 760 mm.	132°	- Diff. 33 -	155° - 188°
Spec. Gew. bei 0°	1.128	- Diff. 0.392 -	- Diff. 0.338 - 1.858

Gegenüber den Differenzen in der Gruppe der Schwefel-, Selen- und Tellurverbindungen beobachtet man sofort eine ungefähre Verdoppelung der Differenzen zwischen den Eigenschaften der Halogenverbindungen. Es wird das ohne Weiteres verständlich, wenn man erwägt, dass in den Molekülen der ersten Gruppe sich je zwei Phenyle, in den Molekülen der zweiten Gruppe dagegen nur je ein Phenyl vorfindet, so dass im letzteren Falle der Einfluss, den die verschiedenartigen Atome auf das Gesamtmolekül ausüben, stärker hervortreten muss, wie bei den Verbindungen der Schwefelgruppe.

Ebenso gross, wie zwischen den Sulfiden und Seleniden, ist auch die Aehnlichkeit zwischen Bisulfiden und Biseleniden:

Phenylbisulfid, $(C_6H_5)_2S_2$, Schmp. 60° , Sdp. $187-189^\circ$ (13 mm).

Phenylbiselenid, $(C_6H_5)_2Se_2$, Schmp. 63.5° , Sdp. 202.3° (11 mm).

Das Phenylsulfhydrat ist ein Oel vom Sdp. 172° und dem spec. Gewicht 1.078 bei 24° ; das gleichfalls ölförmige Phenylselenhydrat siedet bei 183° und hat das spec. Gewicht 1.4865 bei 15° ; da beide Moleküle nur eine Phenylgruppe enthalten, ist hier die Differenz der spec. Gewichte von derselben Ordnung, wie diejenige zwischen Phenylchlorid und Phenylbromid.

Die Uebereinstimmung im Verhalten der Schwefel-, Selen- und Telluratome lässt sich übrigens auch für complicirtere Verbindungen derselben leicht feststellen. Vergleicht man beispielsweise die Halogensubstitutionsproducte des Phenylsulfids und Phenylselenids in Bezug auf die Schmelztemperaturen, dann findet man sehr regelmässige Differenzen:

$(C_6H_4Cl)_2S$ — Schmp. $88-89^\circ$. $(C_6H_4Cl)_2Se$ — Schmp. $95-96^\circ$.

$(C_6H_4Br)_2S$ — Schmp. 109.5° . $(C_6H_4Br)_2Se$ — Schmp. 115.5° .

Auch für die Schmelzpunkte von Diphenylsulfoxyd, -selenoxyd und -telluroxyd nimmt man ein Steigen mit den Atomgewichten wahr:

$(C_6H_5)_2SO$ — Schmp. 70.5° . $(C_6H_5)_2SeO$ — Schmp. 114° .

$(C_6H_5)_2TeO$ — Schmp. ca. 185° .

So unvollständig in mancher Beziehung die vorliegenden Daten erscheinen, so zeigen sie doch, wie sehr die aromatischen Verbindungen des Schwefels, Selens und Tellurs dazu geeignet sind, die Kenntniss dieser drei, bisher im Vergleich mit den Halogenen etwas vernachlässigten Elemente zu fördern.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.