

348. F. Zeiser: Ueber einige schwefel-, selen- und tellurhaltige Ditolyverbindungen.

(Eingegangen am 9. Juli.)

In einer Mittheilung über Diphenyltellurid, $(C_6H_5)_2Te$, haben F. Krafft und R. E. Lyons¹⁾ gezeigt, dass es ein Leichtes ist, in Quecksilberverbindungen das Metall direct durch Schwefel, Selen oder Tellur zu ersetzen. Für Telluride insbesondere ist durch diese Beobachtung die weitaus bequemste Bereitungsart angegeben worden. Nachstehend erlaube ich mir die Beschreibung einiger schon damals angekündigten Ditolyderivate.

Diorthotolytellurid, (*o*-CH₃.C₆H₄)₂Te.

Quecksilberdiorthotolyl vom Schmp. 107°, das, wie ich fand, unter 14 mm bei 219° vollständig überdestillirte, zersetzte sich nahezu glatt mit Tellur im Sinne der Gleichung: $(C_7H_7)_2Hg + 2Te = (C_7H_7)_2Te + HgTe$, wenn man beide Substanzen im geschlossenen Rohr mit einander erhitzt. Angewandt werden auf je 8 Theile Quecksilberverbindung 5.6 Theile Tellur, die Luft durch Kohlendioxyd aus dem Einschmelzrohr verdrängt und dasselbe zweckmässig während ca. 12 Stunden auf 225—235° (Luftbadtemperatur) erhitzt, wobei die Endtemperatur 5—6 Stunden einzuhalten ist. Das Tellurid entzieht man dem Reaktionsgemisch mit Aether, verjagt letzteren und rectificirt wiederholt unter vermindertem Druck. Dabei resultirt ein krystallinisch erstarrendes, kaum mehr gelbstichiges Product, das sich aus schwachem Weingeist umkrystallisiren lässt und dann in kleinen rechteckigen Tafeln anschiesst. Gereinigt schmilzt das Diorthotolytellurid bei 37—38° und siedet unter 16 mm bei 202.5°.

Analyse: Ber. für C₁₄H₁₄Te

Procente: C 54.72, H 4.56, Te 40.72.

Gef. » » 54.85, » 5.38, » 40.94.

Zur Darstellung eines Diorthotolytelluridbromids, (*o*-CH₃.C₆H₄)₂TeBr₂, wurde das Tellurid in wenig Aether gelöst, gut gekühlt und aus einem Tropftrichter abgekühltes Brom in berechneter Menge langsam zugegeben. Dabei scheiden sich kleine hellgelbe Prismen mit schiefen Endflächen aus, die nach dem Waschen mit wenig kaltem Aether sofort rein sind und bei 182° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: Br 34.27.

Gef. » » 34.41.

Diparatolytellurid, (*p*-CH₃.C₆H₄)₂Te.

Quecksilberdiparatolyl vom Schmp. 238°, das im luftverdünnten Raum unterhalb seines Schmelzpunktes sublimirt, setzt sich ebenso

¹⁾ Diese Berichte 27, 1768.

leicht wie das Quecksilberdiorthotolyl mit Tellur um, wenn man die hochschmelzende Quecksilberverbindung fein pulvert, mit Tellur auf's Innigste verreibt und beide Substanzen im geschlossenen Rohr erhitzt. Angewandt wurden wiederum auf je 8 Theile Quecksilberverbindung 5.6 Theile Tellur, etwa 3—4 Theile Benzol zugefügt und das Gemenge in einer Kohlendioxydatmosphäre ca. 15 Stunden auf 225—230° erhitzt. Das Tellurid wurde nach dem Erkalten der Masse durch Extraction mit Aether isolirt, dieser verdunstet und das Tellurid wiederholt unter vermindertem Druck rectificirt, wobei es, wenn rein, kaum mehr gelblich gefärbt ist und krystallinisch erstarrt. Das reine Diparatolytellurid schmilzt zwischen 63 und 64° und siedet unter 16 mm bei 210°. Aus schwachem Weingeist umkrystallisirt, schießt es in blendend-weißen, kleinen, flachen Prismen an.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{14}Te$

Procente: C 54.72, H 4.56, Te 40.72.

Gef. » » 54.44, » 4.31, » 40.87.

Zur Darstellung eines Diparatolytelluridbromids, ($p\text{-CH}_3 \cdot C_6H_4$)₂TeBr₂, wurde zu dem Tellurid in ätherischer Lösung die berechnete Brommenge vorsichtig zugefügt. Sofort schieden sich hellgelbe, glänzende, dünne, langgestreckte, rhombische Tafeln aus, die nach dem Waschen mit Aether bei 201° schmolzen.

Analyse: Ber. Procente: Br 34.27.

Gef. » » 34.52.

Diorthotolylselenid, ($o\text{-CH}_3 \cdot C_6H_4$)₂Se.

Auch Selen tritt mit Quecksilberdiorthotolyl in Reaction nach der Gleichung: $(C_7H_7)_2Hg + 2Se = (C_7H_7)_2Se + HgSe$, wenn man beide Körper, innig gemengt, im geschlossenen Rohr, das mit Kohlendioxyd gefüllt ist, erhitzt, wobei es sich jedoch empfiehlt, Selen in geringem Ueberschuss (5 pCt. über die berechnete Menge) anzuwenden und höchstens 12 Stunden auf 220°, sodann kurze Zeit auf 235—240° zu erhitzen. Angewandt wurden auf 12 Theile Quecksilberverbindung 5.2 Theile Selen, dieses Gemisch, wie oben erwähnt, in der Hitze behandelt, das Selenid extrahirt und mehrmals unter vermindertem Druck destillirt. Schon nach der dritten Rectification erhielt ich ein blendend weißes, krystallinisches Product, das aus starkem Weingeist umkrystallisirt kleine rechteckige Tafeln zeigte. Das Diorthotolylselenid schmilzt bei 61—62° und siedet bei 186° unter 16 mm.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{14}Se$

Procente: C 64.37, H 5.36, Se 30.27.

Gef. » » 64.07, » 6.05, » 30.17.

Mit Brom vereinigt sich das Diorthotolylselenid, wie zu erwarten, zu einem Selenidbromid; dies Additionsproduct, welches bei der unten zu erwähnenden Paraverbindung ebenso charakteristisch ist wie das Diphenylselenidbromid von Krafft und Vorster (diese Berichte 26,

2819), hat sich indessen im vorliegenden Falle wegen seiner grossen Zersetzlichkeit einstweilen noch nicht rein erhalten lassen. Zwar fällt beim Zufügen der theoretischen Menge Brom zu einer äusserst concentrirten ätherischen Lösung des Selenids sofort ein tief braunrother Niederschlag in Form kleiner glänzender Nadelchen aus, der aber den auffallend tiefen Zersetzungspunkt 84° hat. Es besitzt dieses Product auch annähernd die richtige Zusammensetzung, wie die Analyse zeigt:

Ber. Procente:	Br	38.00
Gef.	»	» 37.82

(die zur Analyse verwandte Probe wurde sofort nach dem Fällen, Waschen mit Aether und Verdunsten desselben abgewogen); allein schon bald tritt der Geruch nach freiem Brom auf, das Product wird theilweise ölig, und man erblickt unter dem Mikroskop nur undeutlich krystallinische Concretionen.

Beim Eintragen des Diorthotolylselenids in Salpetersäure vom spec. Gew. 1.4 erfolgt Oxydation und in der Lösung befindet sich das Nitrat des Diorthotolylselenoxyds. Fügt man starke Salzsäure zu, dann fällt ein weisser Niederschlag, der nach einigem Stehen deutlich krystallinische Structur erkennen lässt und sowohl seinen Eigenschaften nach, als auch nach der Analogie mit dem Diphenylselenidchlorid (diese Berichte 26, 2820) Diorthoselenidchlorid, $(o\text{-CH}_3\text{.C}_6\text{H}_4)_2\text{SeCl}_2$, ist. Derselbe schmilzt ziemlich scharf zwischen 152 und 153° unter Zersetzung.

Das Diorthotolylselenidbromid ist infolge des so leicht eintretenden Verlustes von Brom zur Gewinnung eines Selenoxyds wohl weniger geeignet als das Selenidchlorid. Aus letzterem Salz wird die freie Base abgeschieden, wenn man es mit gut gekühlter und mässig verdünnter Natronlauge vorsichtig verreibt und dann ganz kurz auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Das durch Absaugen, Auspressen und Umkrystallisiren aus Benzol gereinigte Diorthotolylselenoxyd bildet glasglänzende Blättchen und schmilzt exsiccator trocken nicht ganz scharf gegen 116° .

Analyse: Ber. für $(\text{C}_{14}\text{H}_{14})_2\text{SeO}$

Procente: C 60.65, H 5.05.

Gef. » » 60.82, » 5.50.

In Wasser löst sich das Selenoxyd, wahrscheinlich unter Hydratbildung, besonders beim Erwärmen ziemlich reichlich auf und wird aus dieser Lösung durch starke Salzsäure in Form des Selenidchlorids wieder ausgefällt.

Diparatolylselenid, $(p\text{-CH}_3\text{.C}_6\text{H}_4)_2\text{Se}$.

Im Quecksilberdiparatolyl ersetzt Selen das Metall ebenfalls ganz leicht, wobei es jedoch zweckmässig erscheint, nur die berechnete Menge Selen anzuwenden und das Erhitzen nicht länger als 12 Stun-

den bis auf 225° fortzusetzen; am Schlusse kann man noch kurze Zeit die Temperatur auf 230° steigern. Ich wandte auf 10 Th. Quecksilberverbindung 4.2 Th. Selen an, die, fein gepulvert und innig gemengt, sodann noch mit 2 Th. Benzol als Lösungsmittel versetzt wurden; das in der bekannten Weise erhitzte und aus dem Reactionsgemisch ausgezogene Selenid wurde wiederholt unter vermindertem Druck rectificirt und schooss, aus ziemlich starkem Weingeist umkrystallisirt, in langen, säulenförmigen, wenn rein, farblosen, sonst schwach gelbstichigen Krystallen an. Gereinigt schmilzt das Diparatolylselenid, bei 69—69.5° und siedet unter 16 mm bei 196—196.5°.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{14}Se$

Procente: C 64.37, H 5.36, Se 30.27.

Gef. » » 64.47, » 6.10, » 29.92.

Die Darstellung des

Diparatolylselenidbromids, $(p-CH_3 \cdot C_6H_4)_2SeBr_2$,

gelingt ohne Schwierigkeit, wenn man die berechnete Menge Brom auf eine conc. ätherische Lösung des Diparatolylselenids wirken lässt und für gute Kühlung sorgt. Auf diese Weise erhielt ich sofort einen Niederschlag, der, mit wenig kaltem Aether gewaschen, rein war und unter dem Mikroskop gelbrothe lange Prismen mit schief aufgesetzten Endflächen (ähnlich den nur intensiver gefärbten Prismen des Diphenylselenidbromids) zeigte, die bei 162° unter Zersetzung schmolzen.

Analyse: Ber. Procente: Br 38.00.

Gef. » » 37.77.

Zur Darstellung des Diparatolylselenidchlorids wurde in gleicher Weise wie bei der Orthoverbindung verfahren und ein schön weisser Niederschlag erhalten, dem nach der Reinigung zweifellos die Formel $(p-CH_3 \cdot C_6H_4)_2SeCl_2$ zukommt und der ziemlich scharf unter Zersetzung bei 177—178° schmilzt.

Unter denselben Vorsichtsmaassregeln wie bei der isomeren Verbindung, die indessen auch hier die allerdings nur spurenweise erfolgende Rückbildung freien Selenids nicht ganz zu verhindern scheinen, erhält man aus dem oben genannten Selenidchlorid mit verdünnter Natronlauge das Diparatolylselenoxyd. Analysirt wurde ein aus Benzol in glänzend weissen, feinen Nadelchen krystallisirtes und bei ungefähr 90° schmelzendes Product.

Analyse: Ber. für $(C_{14}H_{14})SeO$

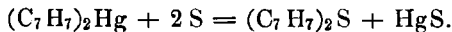
Procente: C 60.65, H 5.05.

Gef. » » 60.91, » 5.48.

Auch dieses Selenoxyd löst sich in Wasser ziemlich leicht auf, bläut in dieser Lösung Lackmuspapier deutlich und zeigt wie die andern Körper analoger Zusammensetzung das Verhalten einer mässig starken Base.

Diorthotolylsulfid, (*o*-CH₃.C₆H₄)₂S.

Zur Darstellung dieses Körpers liess ich in der Einschlussröhre, aus der durch Kohlendioxyd die Luft verdrängt war, ein inniges Gemenge von 5 Th. Quecksilberverbindung und 0.8 Th. fein gepulvertem Stangenschwefel ca. 12 Stunden bei einer Temperatur von 225—230° (zuletzt 4 Stunden bei 235°) auf einander einwirken; die Umsetzung verlief glatt nach der Gleichung:



Aus dem Reaktionsgemisch wurde das Diorthotolylsulfid mit Aether ausgezogen, mehrmals unter vermindertem Druck destillirt, wobei es glänzend-weiss krystallinisch erstarrte, und endlich aus starkem Alkohol umkrystallisirt. Das Sulfid krystallisirt hieraus in blendend-weissen, durchsichtigen, rechtwinkligen Tafeln, schmilzt bei 64° und siedet unter 16 mm bei 175°.

Analyse: Ber. für (C₁₄H₁₄)S

Procente: C 78.50, H 6.54.

Gef. » » 78.39, » 6.15.

Zum Vergleiche füge ich bei, dass ein Präparat des bereits bekannten Diparatolylsulfids, das ich der Freundlichkeit des Hrn. E. Bourgeois verdanke, nach dessen Mittheilung, die ich nur bestätigen kann, bei 57.3° schmilzt und unter 16 mm bei 186° siedet. Stellt man diesen Körper mit den in Vorstehendem neu beschriebenen Substanzen tabellarisch zusammen, so zeigt sich, wie mit der Zusammensetzung auch die Eigenschaften in regelmässiger Weise sich ändern.

	Schmelzpunkte:		Siedepunkte unter 16 mm:	
	Diorthotolyl-	Diparatolyl-	Diorthotolyl-	Diparatolyl-
Sulfid	64°	57°	175°	186°
Selenid	62°	69°	186°	196.5°
Tellurid	38°	64°	202°	210°

Bei der Gelegenheit mag noch darauf hingewiesen werden, dass in allen diesen Verbindungen einzelne Eigenschaften bei Ersatz des Orthotolyls durch Paratolyl einer grösseren Aenderung unterworfen sind, als beim Eintritt von Selen oder Tellur an die Stelle des Schwefels; beispielsweise krystallisiren die drei Diorthotolylverbindungen aus Weingeist in durchaus ähnlichen, scharf begrenzten, rechteckigen Blättchen, während die drei Diparaverbindungen in gleicher Uebereinstimmung aus dem genannten Lösungsmittel in langen, feinen Prismen erhalten werden.

Die benutzte Reaction, Ersatz von Quecksilber durch Schwefel, Selen oder Tellur, ist natürlich von noch allgemeinerer Anwendbarkeit und vollzieht sich oft auch bei wesentlich tieferen Temperaturen.

So kann man zum Beispiel aus Quecksilberäthyl leicht das Aethyltellurid gewinnen, für das ich in Uebereinstimmung mit Michaelis (diese Berichte 21, 2045) den Siedepunkt 137° beobachtete.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

349. Georg W. A. Kahlbaum: Werden mit der dynamischen Methode die normalen Siedepunkte oder abnorme Kochpunkte überhitzter Flüssigkeiten gemessen?

(Eingegangen am 15. Juli.)

In den Beiblättern zu Wiedemann's Annalen berichtet C. G. Schmidt¹⁾: »Bei den Kahlbaum'schen Zahlen muss ferner in Betracht gezogen werden, dass dieselben nicht die normalen Siedetemperaturen, sondern vielfach die Kochpunkte überhitzter Flüssigkeiten darstellen.«

Zwar handelt es sich hier nur um einen Bericht, doch ist der Ausdruck so gewählt, dass nicht gezweifelt werden kann, der Erstatte theile die Ansicht und bestätige, dass meine Zahlen, weil an überhitzten Flüssigkeiten gemessen, thatsächlich zu hoch gefunden seien.

An anderer Stelle²⁾ sagt derselbe C. G. Schmidt: »Der Apparat von Kahlbaum ist nicht einwandfrei; die wahren Siedepunkte sind in allen Fällen höher als die beobachteten u. s. w.«

Hier wird also behauptet, meine Zahlen seien zu niedrig gefunden.

Die Berechtigung meiner Methoden ist von mir und meinen Schülern durch vergleichende Zusammenstellung eigener und fremder Messungen wiederholt nachgewiesen worden. Der Berichterstatte nimmt jedoch davon keine Notiz und verkündet urbi et orbi, meine Zahlen seien falsch, also werthlos! —

Bei dem mit Recht maassgebenden Einfluss, dessen sich die »Beiblätter« erfreuen, sei es mir gestattet, das absolut Unberechtigte jener Kritik durch eine erneute Prüfung meiner Zahlen nachzuweisen; ich verwende dazu selbstverständlich nur neues, bisher nicht veröffentlichtes Zahlenmaterial.

Ich messe in zwei verschiedenen Apparaten, erstens, indem ich direct überdestillire und nach jeder Bestimmung die Destillation unter-

¹⁾ Beiblätter zu den Ann. d. Physik 19, 1895, S. 321.

²⁾ Zeitschr. f. physikal. Chem. 7, 438.