

Was die Constitution dieser Verbindungen betrifft, so geben wir obige Constitutionsformel zunächst unter Reserve. Da unter Anwendung von Benzophenon keine entsprechende Reaction erfolgt, so scheint jedenfalls der aliphatische Rest für die Entstehung derselben nöthig zu sein.

Rostock, October 1897.

#### 496. E. Rust: Ueber organische Tellurverbindungen.

[Aus dem chem. Institut der Universität Rostock; mitgetheilt von A. Michaelis.]

(Eingegangen am 23. November.)

Organische Tellurverbindungen sind bis jetzt nur in geringer Zahl bekannt. Wöhler<sup>1)</sup> stellte im Jahre 1840 zuerst das Telluräthyl,  $(C_2H_5)_2Te$ , dann in Verbindung mit Dean<sup>2)</sup> im Jahre 1855 das Tellurmethyl dar, von denen das erstere von Mallet<sup>3)</sup> und später von Marquardt<sup>4)</sup> genauer untersucht wurde. Das Tellurphenyl,  $(C_6H_5)_2Te$ , erhielten neuerdings F. Krafft und R. E. Lyons<sup>5)</sup> durch Einwirkung von Tellur auf Quecksilberdiphenyl; nach dieser interessanten Methode werden sich auch die Homologen dieser Verbindung erhalten lassen.

Die glatte Reaction des Selentetrachlorides mit verschiedenen organischen Verbindungen (s. die vorhergehende Abhandlung) machte es wahrscheinlich, dass sich das Tellurtetrachlorid in ähnlicher Weise verhalten würde. Die folgenden, auf Veranlassung von Hrn. Prof. Michaelis angestellten Versuche haben in der That ergeben, dass man so in sehr einfacher Weise eine grosse Zahl organischer Tellurverbindungen erhalten kann.

Das von mir angewandte Tellurtetrachlorid war nach der Methode von Michaelis<sup>6)</sup> dargestellt und durch mehrmalige Destillation völlig rein erhalten. Ich will hier noch bemerken, dass Tellurtetrachlorid aus einer Lösung in reinem Aether nicht als solches, sondern in Verbindung mit 1 Mol. Aether auskrystallisirt. Man erhält so lange gelbe Krystallnadeln, die rasch abgepresst und kurze Zeit über Schwefelsäure getrocknet wurden.

Analyse: Ber. für  $TeCl_4, (C_2H_5)_2O$ .

Procente: Cl 41.05.

Gef. » » 41.80.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 35, 111; 84, 69.      <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 93, 233.

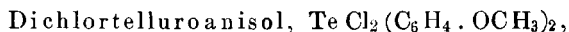
<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 97, 223.      <sup>4)</sup> Diese Berichte 21, 2042.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 27, 1768.      <sup>6)</sup> Diese Berichte 20, 1780.

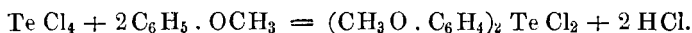
Die Verbindung ist stark hygroscopisch. Das Tellurtetrachlorid verhält sich also in dieser Beziehung wie das Titantetrachlorid, das ebenfalls mit 1 Mol. Aether krystallisirt.

#### Tellurtetrachlorid und Anisol.

Beide Verbindungen wirken lebhaft unter Erwärmung und Salzsäureentwicklung auf einander ein. Man wendet am besten reines, trocknes und unverdünntes Anisol an. Zu je 2 Mol. desselben, die in einem Erlenmeyer-Kölbchen enthalten sind, bringt man allmählich 1 Mol. Tellurtetrachlorid und unterstützt die Reaction durch Erwärmen auf dem Wasserbade. Nachdem letzteres so lange fortgesetzt worden ist, bis völlige Lösung erfolgt und alle Salzsäure vertrieben ist, lässt man erkalten und bringt den gebildeten Krystallbrei auf Thonplatten in den Exsiccator neben Natronkalk oder Aetznatron. Zuletzt wird die trockne Masse aus wasserfreiem Aether umkrystallisirt. Die Analyse ergab, dass ein



vorlag. Die Reaction verläuft also nach der Gleichung:



Sehr rein erhält man die Verbindung, indem man daraus zunächst das unten beschriebene Hydroxyd darstellt und dieses durch Salzsäuregas oder Auflösen in wässriger Salzsäure und Verdunsten wieder in das Chlorid überführt.

Analyse: Ber. Procente:	Te 30.99,	Cl 17.19.
Gef. » »	30.49, 30.69,	» 16.97, 17.02.
Analyse: Ber. Procente:	C 40.68,	H 3.39.
Gef. » »	40.18, 40.53,	» 3.47, 3.49.

Das Dichlortelluroanisol bildet kleine gelbe Krystallnadeln, welche bei 190° schmelzen. Es löst sich in wasserfreiem Aether, Chloroform und Benzol unverändert. Durch Wasser oder wasserhaltige Lösungsmittel erfolgt Zersetzung, indem sich weisse Flocken des Hydroxyds  $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2 \text{Te}(\text{OH})_2$  abscheiden. In Salzsäure sowie in Natronlauge löst es sich klar.

Das Platindoppelsalz,  $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2 \text{Te Cl}_2, \text{Pt Cl}_4$ , erhält man durch Auflösen des Chlorids in wässriger Salzsäure und Zusatz einer concentrirten Lösung von Platinchlorid. Beim Verdunsten im evacuirten Exsiccator erhält man braune Krystalle, die aus Alkohol umkrystallisirt werden.

Analyse: Ber. Procente:	Pt 25.90.
Gef. » »	» 26.08, 26.14.

Das Salz bildet gelbbraune Nadeln, die in Wasser und Alkohol löslich sind.

Dihydroxytelluroanisol,  $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Te}(\text{OH})_2$ .

Löst man Dichlortelluroanisol in verdünnter Natronlauge und versetzt die filtrirte Lösung mit Essigsäure in geringem Ueberschuss, so scheidet sich ein weisser Niederschlag ab, der zunächst mit Wasser, dann mit Alkohol und Aether ausgewaschen wird. Nach dem Trocknen ergab derselbe bei der Analyse Zahlen, die zu obiger Formel führten.

Analyse: Ber. Procente: Te 33.77, C 44.68, H 4.25.  
 Gef. » » 33.55, 33.60, » 44.37, 44.46, » 4.34, 4.33.

Das Dihydroxytelluroanisol bildet ein amorphes weisses Pulver, das sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen zersetzt. Es ist leicht löslich in Säuren und Alkalien, verhält sich also sowohl als Base wie auch als schwache Säure. Aus der sauren Lösung kann man durch Verdunsten die entsprechenden Salze erhalten, wie z. B. das Chlorid, Bromid, Jodid, Nitrat.

Bei vorsichtigem Erhitzen verliert das Hydroxyd zwar Wasser, doch gelingt es schwer, das reine Oxyd,  $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TeO}$ , zu erhalten. Bei dreistündigem Erhitzen auf  $115^\circ$  verlor es 2.3 pCt. an Gewicht, bei weiterem Erhitzen auf  $125^\circ$  noch 3.9 pCt., also im Ganzen 6.3 pCt., während das Entweichen von 1 Mol. Wasser einen Verlust von 5.2 pCt. bedingen würde. Es war also schon geringe Zersetzung eingetreten. Dementsprechend hatte der Rückstand auch eine bräunliche Farbe und löste sich nicht mehr völlig in Salzsäure.

Das Phenyltelluridibromid,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TeBr}_2$ , geht nach Krafft und Lyons<sup>1)</sup> durch Natronlauge nicht in ein Hydroxyd, sondern in ein Oxyd,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TeO}$ , über, das in Natronlauge unlöslich ist. Der Eintritt der elektro-negativen Gruppe  $\cdot\text{OCH}_3$  in das Phenyl hat also den sauren Charakter des Dihydroxytelluranisols bedingt.

Dibromtelluroanisol,  $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TeBr}_2$ .

Das Bromid wird am besten durch Auflösen des Hydroxyds in wässriger, warmer Bromwasserstoffsäure und Verdunsten der Lösung erhalten. Es hinterbleibt eine braune Masse, welche auf Thonplatten getrocknet und wiederholt aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wird.

Analyse: Ber. Proc.: C 33.46, H 2.78, Br 31.87.  
 Gef. » » 33.29, » 2.91, » 31.82, 31.94.

Auch durch Umsetzung des Chlorids in alkoholischer Lösung mit Bromkalium lässt sich die Verbindung erhalten.

Das Dibromtelluroanisol bildet gelbe Krystallnadeln, die bei  $183.5^\circ$  schmelzen und ist leicht löslich in Aether, absolutem Alkohol, Benzol, Petroläther.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1770.

Dijodtelluroanisol,  $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TeJ}_2$ .

Die Verbindung wird wie die vorige aus dem Hydroxyd mit wässriger Jodwasserstoffsäure oder aus dem Chlorid mit Jodkalium erhalten. Die Krystallisation erfolgt nur sehr langsam.

Ber. Procente: J 42.62.

Gef. » » 42.90, 42.72.

Das Jodid bildet rothbraune glänzende Blättchen, die bei  $170^\circ$  schmelzen.

Telluroanisolnitrat,  $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Te}(\text{NO}_3)_2$ .

Löst man Dihydroxytelluroanisol in warmer, verdünnter Salpetersäure und überlässt die Lösung im evacuirten Exsiccator der langsamen Verdunstung, so erhält man schwach gelb gefärbte Krystalle des Nitrats, die durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol farblos werden.

Analyse: Ber. Procente: N 6.01.

Gef. » » 6.24.

Das Telluroanisoldinitrat bildet farblose derbe Krystalle, welche bei  $127$ – $128^\circ$  schmelzen und in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind.

## Tellurtetrachlorid und Phenetol.

Dichlortellurophenetol,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TeCl}_2$ .

Die Verbindung wird ganz wie die des Anisols erhalten und gereinigt und aus wasserfreiem Aether umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: C 43.54, H 4.08, Cl 16.10, Te 29.02.

Gef. » » 43.39, » 4.17, » 15.92, 15.89, » 28.90, 28.77.

Das Dichlortellurophenetol bildet gelbe Krystallnadeln, welche bei  $185^\circ$  schmelzen und sich gegen Lösungsmittel wie die Anisolverbindung verhalten. Durch Erhitzen mit conc. Salzsäure wird die Verbindung unter Abspaltung von Phenetol zersetzt.

Ein Platindoppelsalz liess sich nur schwer erhalten.

Dihydroxytellurophenetol,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Te}(\text{OH})_2$ ,

wird ganz wie die Anisolverbindung erhalten und bildet wie diese ein amorphes weisses Pulver, das nicht ohne Zersetzung schmilzt und sowohl in Säuren wie in Alkalien löslich ist.

Analyse: Ber. Procente: Te 31.52, C 47.52, H 4.95,

Gef. » » 31.27, 31.40, » 47.41, 47.31, » 5.02, 5.17.

Durch Auflösen in Bromwasserstoffsäure und Umkrystallisiren des Verdampfungsrückstandes aus wasserfreiem Aether erhält man das Dibromtellurophenetol in rein gelben Krystallen, welche bei  $183^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: C 36.29, H 3.40, Br 30.24.

Gef. » » 36.10, » 3.46, » 30.22, 30.27.

Eine Dijodverbindung konnte nicht in analysenreinem Zustande erhalten werden. Das Nitrat,  $(C_2H_5O.C_6H_4)_2Te(NO_3)_2$ , durch Verdunsten der Lösung des Hydroxydes in Salpetersäure und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt, bildet bei  $120^\circ$  schmelzende farblose Blättchen, die sich an der Luft leicht gelb färben.

Analyse: Ber. Procente: N 5.66.  
Gef. » » 5.54.

Durch Einwirkung von Tellurtetrachlorid auf die Naphtholäther konnten keine krystallisirten Körper erhalten werden.

#### Tellurtetrachlorid und Phenole.

Bringt man 1 Mol. Tellurtetrachlorid und 2 Mol. Phenol, beide in ätherischer Lösung, zusammen, so färbt sich die Mischung gelb, ohne dass jedoch eine Gasentwicklung erfolgt. Nachdem eine Zeit lang am Rückflusskühler erwärmt und der Aether verdunstet war, hinterblieb eine gelbe, krystallinische Masse, die sich bei der Analyse als ein Additionsproduct von Tellurtetrachlorid und Phenol, entsprechend der Formel  $TeCl_4, 2C_6H_5.OH$  erwies.

Analyse: Ber. Procente: C 31.48, H 2.62, Cl 31.01.  
Gef. » » 31.47, » 2.83, » 31.32, 31.05.

Die Verbindung bildet eine gelbe, krystallinische Masse, welche sich bei  $182-183^\circ$  ohne zu schmelzen bräunt und an der Luft ziemlich beständig ist. Sie ist in Wasser, Alkohol, wässrigem Alkali leicht, in Benzol, Petroläther u. s. w. nicht löslich.

Erhitzt man Phenol und Tellurtetrachlorid direct mit einander, so erfolgt zwar Entwicklung von Salzsäure, aber unter gleichzeitiger Abscheidung von freiem Tellur.

Durch Einwirkung von Tellurtetrachlorid auf Naphtole, liessen sich krystallinische Verbindungen nicht erhalten, dagegen führte die Einwirkung dieses Chlorids auf Resorcin zu einem wohlcharakterisirten Substitutionsproduct.

Man bringt 2 Mol. Resorcin und 1 Mol. des Chlorides in ätherischer Lösung zusammen, erhitzt eine halbe Stunde am Rückflusskühler auf dem Wasserbade, wobei Salzsäure entweicht, und verdunstet den Aether im evacuirten Exsiccator. Es hinterbleibt alsdann ein gelber, krystallinischer Rückstand, der mit warmem Aether gewaschen und getrocknet wird. Die Analyse führte zu der Formel  $[C_6H_3(OH)_2]_2TeCl_2$ :

Analyse: Ber. Procente: C 34.61, H 2.40, Cl 16.86.  
Gef. » » 34.09, » 3.11, » 16.84, 16.30.

Das Dichlortelluroresorcin bildet kleine gelbe Krystalle, welche bei  $188-189^\circ$  schmelzen, in Benzol und Aether (einmal abgeschieden) nicht, in wässrigem Alkali leicht löslich sind.

Versetzt man eine solche alkalische Lösung mit Essigsäure bis zur sauren Reaction, so entsteht ein voluminöser, weisser Niederschlag.

der, nach dem Trocknen, bei der Analyse auf die Formel eines Dihydroxytelluroresorcins stimmende Zahlen gab:

Analyse: Ber. Procente: C 37.94, H 3.17.  
Gef. » » 37.82, » 3.23.

Durch Salzsäure lässt sich das Dichlortelluroresorcin zurückbilden.

#### Tellurtetrachlorid und Ketone.

Das Tellurtetrachlorid wirkt ebenso wie die entsprechende Selenverbindung auf Ketone ein, indem es damit wohlcharakterisirte Dichlortelluroverbindungen bildet. Mit gewöhnlichem Aceton gelang es jedoch nicht, ein solches Product zu erhalten.

#### Dichlortelluroacetophenon, $(C_6H_5.CO.CH_2)_2TeCl_2$ .

Giebt man zu zwei Mol. mit wasserfreiem Aether verdünnten Acetophenons ein Mol. Tellurtetrachlorid, so erfolgt eine langsam verlaufende Reaction, die durch vorsichtiges gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt wird. Beim Verdunsten des Aethers im Exsiccator hinterbleibt eine schwach grün gefärbte, krystallinische Masse, die auf Thonplatten getrocknet und mit Aether abgespült wird. Zuletzt wird der Rückstand aus Chloroform umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: C 43.94, H 3.21, Cl 16.24.  
Gef. » » 43.69, » 3.47, » 16.42.

Das Dichlortelluroacetophenon bildet feine gelbweisse Nadeln, die bei 186—187° unter Dunkelfärbung schmelzen und unlöslich in Aether, Benzol und Alkohol, leicht löslich in Chloroform, sowie in Aceton sind.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht tellurige Säure und Chloracetophenon. Dieser leicht an seinem Geruch erkennbare Körper zeigte mit Aether ausgeschüttelt den richtigen Schmp. 58—59°. Es war also der Tellurrest abgespalten und durch Chlor ersetzt worden.

Da dieses nun in den Methylrest eingetreten war, ist es wahrscheinlich, dass auch das Tellur dieselbe Stellung gehabt hat. Dementsprechend liess sich durch Einwirkung von Tellurtetrachlorid auf Bromacetophenon,  $C_6H_5.CO.CH_2Br$ , keine organische Tellurverbindung erhalten.

Ebenso wie das Acetophenon verhalten sich die ähnlich constituirten Ketone.

#### Dichlortelluro-*p*-Anisylmethylketon, $(CH_3O.C_6H_4.CO.CH_2)_2TeCl_2$ .

Das *p*-Anisylmethylketon wurde nach den Angaben von Gattermann<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Anisol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid erhalten und bildete weisse Krystalle, die bei 38—39° schmolzen. Zur Darstellung der Telluroverbindung ver-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 1199.

setzt man die Lösung von 2 Mol. dieses Ketons in wasserfreiem Aether mit 1 Mol. Tellurtetrachlorid und überlässt das Ganze in mit Chlorcalciumrohr versehenen, verschlossenen Gefässen einige Tage sich selbst. Es scheiden sich dann nadelförmige Krystalle aus, welche bald die ganze Gefässwandung bedecken und mit Aether abgewaschen aus Chloroform umkrystallisirt werden.

Analyse: Ber. Procente: C 43.63, H 3.63, Cl 14.14.

Gef. » » 43.39, » 3.73, » 14.21.

Dichlortelluro-*p*-Anisylmethylketon bildet rein weisse, leichte Nadelchen, welche bei 190° schmelzen. Sie lösen sich in Chloroform und Aceton. Mit Wasser gekocht scheint die Verbindung in das Hydroxylderivat überzugehen, welches bei der Behandlung mit Salzsäure wieder Dichlortelluro-*p*-Anisylmethylketon liefert.

Dichlortelluro-*p*-Tolylmethylketon,  $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_2)_2\text{TeCl}_2$ .

Die Verbindung wird ganz wie die vorhergehende unter Anwendung von *p*-Tolylmethylketon erhalten.

Analyse: Ber. Procente: C 46.65, H 3.87, Cl 15.11.

Gef. » » 46.72, » 3.94, » 15.24.

Sie bildet kleine weisse Nadeln, die bei 200° unter Grünfärbung schmelzen und verhält sich ganz analog dem Dichlortelluroacetophenon.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Rostock, den 16. October 1897.

#### 497. Carl Löloff: Ueber Antimonderivate des Anisols und Phenetols.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Rostock, mitgetheilt von A. Michaelis.]

(Eingegangen am 23. November.)

Michaelis und Weitz<sup>1)</sup> haben früher durch Wechselwirkung von *p*-Bromanisol, Arsenrichlorid und Natrium das Trianisylarsin,  $(\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4)_3\text{As}$ , erhalten, das sich durch besondere Krystallisationsfähigkeit auszeichnet. Es gelang ihnen auch, das entsprechende Stibin darzustellen, doch war die Menge desselben so gering, dass sie zu weiteren Untersuchungen nicht ausreichte. Ich habe nun die Untersuchung dieses Stibins wieder aufgenommen und die besten Bedingungen zur Darstellung desselben festgestellt.

Man kann dasselbe nach zwei Methoden erhalten und zwar entweder nach der Reaction von Michaelis und Reese oder durch Einwirkung von Bromanisol auf Antimonnatrium.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 48.