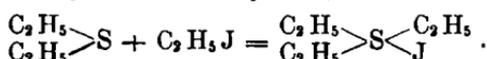


Mitteilungen.

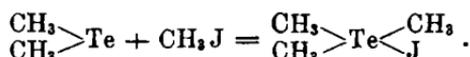
292. Charles Lederer: Darstellung rein aromatischer Telluroniumverbindungen mit gleichen Kohlenwasserstoffresten.

(Eingegangen am 19. Juni 1911.)

Im Jahre 1864 entdeckte von Oefele¹⁾ die Sulfoniumverbindungen; beim Kochen von Diäthylsulfid mit Jodäthyl und Wasser erhielt er das Triäthyl-sulfoniumjodid,

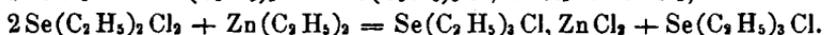


Hierdurch angeregt, studierte Cahours²⁾ die Einwirkung von Jodmethyl auf Dimethyltellurid und fand, daß sich beide Körper unter Wärmeentwicklung verbinden:



Pieverling³⁾ stellte auf dieselbe Weise das Triäthyl-selenoniumjodid her.

Rathke⁴⁾ fand, daß sich das Triäthyl-selenoniumchlorid resp. das Zinkdoppelsalz desselben durch Einwirkung von Selen-tetrachlorid oder Diäthylselenoniumdichlorid auf Zinkäthyl darstellen läßt:



Analoge Resultate erzielten Michaelis und Marquard⁵⁾ bei der Einwirkung von Tellurtetrachlorid auf Zinkäthyl.

Die rein aromatischen Sulfide vereinigen sich nicht mit Jodmethyl, auch kennt man die entsprechenden Sulfoniumverbindungen nicht⁶⁾. Zincke und seinen Mitarbeitern ist es in letzter Zeit gelungen, in vereinzelt Fällen aromatische Sulfoniumverbindungen darzustellen, die im Molekül neben einem aromatischen zwei aliphatische Kohlenwasserstoff-Radikale enthalten.

Es liegen auch keine Angaben über die Einwirkung von Halogenalkylen auf aromatische Selenide und Telluride vor. Ich fand, daß sich Diphenyltellurid mit Jodmethyl verbindet und werde nach dieser Richtung hin meine Untersuchungen fortsetzen. Rein aro-

¹⁾ A. 132, 82. ²⁾ C. r. 624. ³⁾ A. 185, 333. ⁴⁾ A. 152, 210.

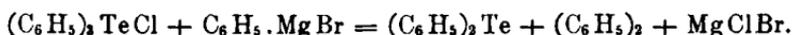
⁵⁾ B. 21, 2030 [1888].

⁶⁾ Meyer und Jacobson, Lehrbuch der org. Chemie II, 1, 130, 473.

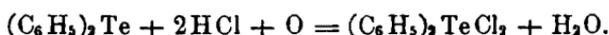
matische Selenonium-, Telluronium- und Sulfoniumverbindungen sind nicht bekannt, auch hat man keine Versuche gemacht, sie darzustellen. Michaelis und Marquard¹⁾ hatten vielleicht Triphenyl-telluroniumchlorid resp. das Bromid in unreinem Zustand erhalten. Als beide Forscher Tellurtetrachlorid mit Chlor- und Brombenzol in ätherischer Lösung mit Natrium kondensieren wollten, gewannen sie nämlich neben freiem Tellur eine harzige Masse, die nicht gereinigt werden konnte.

Mir ist es in letzter Zeit gelungen, rein aromatische Telluroniumverbindungen darzustellen. Bei der Einwirkung von Tellurtetrachlorid in ätherischer Lösung auf Grignard-Lösungen erhält man sie in bescheidener Ausbeute. Die gebildeten Chloride setzen sich dann mit dem Magnesiumbromid um. Es bilden sich die schwerer löslichen Bromide.

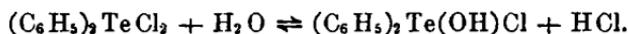
Endlich reagiert auch die Grignard-Lösung mit der Telluroniumverbindung. Es bildet sich das entsprechende Tellurid und der entsprechende Dikohlenwasserstoff:



Neben diesen Körpern erhält man manchmal geringe Mengen Diaryl-telluroniumdibromide. Bei allen Versuchen habe ich es vermieden, die Grignard-Lösung mit Salzsäure zu zersetzen, da diese namentlich bei Erwärmung und Luftzutritt mit den Telluriden reagiert:



Diese Dichloride zerfallen mit viel Wasser unter Bildung von basischen Chloriden:



Ich habe diese Reaktion näher studiert und werde das Ergebnis später mitteilen.

Bei der Darstellung der *ortho*-Tolylverbindung konnte ich kein Di-*o*-tolyl nachweisen, sondern es bildete sich hier ein hochsiedender Kohlenwasserstoff.

Bei Darstellung der *para*-Tolylverbindung wurde zwar Di-*p*-tolyl, aber keine Kohlenwasserstoffe, wie sie Weiler²⁾ bei der Fittigschen Synthese erhielt, nachgewiesen. Die den dargestellten Halogenverbindungen zugrunde liegende Base ist trotz dreier aromatischer Radikale von stark basischer Natur, ihr Jodid wird durch Kalilauge nicht zum Hydroxyd umgesetzt.

¹⁾ B. 21, 2046 [1888].

²⁾ B. 29, 111 [1896]; 32, 1056 [1899].

Bei der Einwirkung von Methyl- und Äthylmagnesiumjodid auf Tellurtetrachlorid konnten Telluroniumverbindungen nicht erhalten werden.

Experimenteller Teil.

Darstellung der Triphenyl-telluroniumverbindungen.

30 g Brombenzol (5 Mol.), 4.6 g Magnesiumband (5 Mol.) in 150 ccm Äther werden in Reaktion gebracht, event. ein Überschuß an Brombenzol zugefügt, um alles Magnesium zu lösen; dann wird diese Lösung rasch (in ungefähr einer halben Minute) zu 10 g in 100 ccm absolutem Äther gelöstes Tellurtetrachlorid (1 Mol.) gegossen. Der schwarze Niederschlag wird durchgerührt und ohne Rücksicht darauf, daß er mit der ätherischen Lösung reagiert, mit einem nicht zu großen Überschuß Eiswasser zersetzt. Von Anfang bis zu Ende ist für gute Kühlung mit Eiswasser zu sorgen.

Man trennt nun die flüssigen Bestandteile von den festen, wäscht erstere gut mit Äther und extrahiert sie mit Alkohol. Letzterer enthält neben Triphenyltelluroniumbromid und dem entsprechenden Chlorid in der Hauptsache noch Magnesiumsalze und manchmal etwas Diphenyltelluroniumjodid. ($\frac{1}{2}$ g Jod war dem Äther als Katalysator beigelegt worden.) Der alkoholische Rückstand wird in Wasser gelöst und mit Kaliumjodid versetzt, wobei sich das Telluroniumjodid abscheidet. Ausbeute 1.2—2 g. Der nicht in Wasser lösliche Rückstand wurde aus Chloroform umkrystallisiert; er erwies sich als Diphenyltelluroniumdijodid.

Den nach der Extraktion mit Alkohol verbleibenden Rückständen kann man mitunter durch Chloroform noch etwas Diphenyltelluroniumdibromid entziehen. Ausbeute an reduziertem Tellur 1—2 g. Den Rückstand habe ich mit verdünnter Salzsäure behandelt, um so das Tellur zu gewinnen.

Der Äther enthält manchmal etwas Chlorbenzol, neben Diphenyl 3.5—6 g und Diphenyltellurid 2—4 g. Man trennt beide durch Wasserdampf-Destillation. Diphenyl wird schnell übergetrieben, während das Diphenyltellurid erst nach langer Zeit mit Wasserdämpfen überdestilliert.

Triphenyl-telluroniumjodid, $(C_6H_5)_3TeJ$.

Das Rohprodukt wird in heißem Wasser gelöst. Es scheidet sich beim Erkalten in Form kleiner Nadeln ab. Es ist in Ligroin, Benzol und Äther unlöslich, schwer löslich in Alkohol, dagegen löst es sich sehr leicht in Chloroform. Bei schnellem Erhitzen sintert die Substanz bei 245° und schmilzt zwischen 247° und 249° .

I. 0.2076 g 0.1966 g 0.3120 g 0.2542 g 0.2368 g Sbst.:
 0.0994 » 0.0928 » 0.1498 » 0.1232 » 0.1136 » AgJ.

II. 0.1468 g, 0.1622 g Sbst.: 0.2406 g, 0.2664 g CO₂, 0.0392 g, 0.0424 g H₂O.

III. 0.4326 g, 0.3820 g Sbst.: 0.1138 g, 0.1012 g Tellur.

Ber. J 26.16, C 44.49,
 Gef. » 26.14, 26.53, 25.95, 26.17, 25.92, » 44.69, 44.79,
 Ber. H 3.09, Te 26.26.
 Gef. » 2.96, 2.40, » 26.30, 26.49.

Zur Analyse wurde das Salz bei 200° getrocknet. Die Tellurbestimmung wurde nach der Methode von Jannasch ausgeführt. Es ist zweckmäßig, das Tellur erst mit Wasser, dann mit Alkohol und schließlich mit Äther zu waschen. Hierauf trocknet man den Niederschlag im Vakuumexsiccator.

Triphenyl-telluroniumbromid, (C₆H₅)₃TeBr.

Dieses wird aus dem Jodid durch Kochen der wäßrigen Lösung mit Silberbromid erhalten. Man krystallisiert es am besten aus Wasser um, aus welchem es sich in Nadeln abscheidet, die unter dem Mikroskop als Prismen mit schiefen Endflächen erscheinen. Das Salz ist in Methylalkohol und Chloroform sehr leicht löslich, schwer in Alkohol, unlöslich in Benzol, Äther und Ligroin. Das gut umkrystallisierte Bromid schmilzt bei 259–260° ohne Zersetzung.

0.1824 g Sbst.: 0.3326 g CO₂, 0.0594 g H₂O. — 0.3560 g Sbst.: 0.1520 g AgBr.

Ber. C 49.49, H 3.61, Br 18.22.
 Gef. » 49.73, » 3.42, » 18.03.

Triphenyl-telluroniumchlorid, (C₆H₅)₃TeCl.

Das Chlorid wird aus dem Jodid durch Kochen mit Silberchlorid erhalten. Der nach dem Verdampfen der wäßrigen Lösung verbleibende Rückstand wird in absolutem Alkohol gelöst und mit Äther bis zur Trübung versetzt. So behandelt, scheidet sich das Chlorid in langen, feinen Nadeln ab. Es ist in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, Chloroform sehr leicht löslich, unlöslich in Äther, Toluol, Benzol und Ligroin. Das Salz schmilzt bei 244–245° ohne Zersetzung.

0.1672 g Sbst.: 0.3356 g CO₂, 0.0608 g H₂O. — 0.3480 g Sbst.: 0.1274 g AgCl.

Ber. C 54.82, H 3.80, Cl 8.99.
 Gef. » 54.74, » 4.04, » 9.05.

Verdünnte wäßrige Lösungen gaben Niederschläge mit HgCl₂: in heißem Wasser löslich, leicht in Alkohol; mit AuCl₃: desgleichen; mit SnCl₄: in heißem Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol; mit Pikrinsäure: in heißem Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol; mit Kalium-

chromat: in heißem Wasser löslich; mit Platinchloridchlorwasserstoffsäure: in heißem Wasser unlöslich, in Alkohol leicht löslich.

Bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Triphenyltelluroniumchlorid entsteht Diphenyltellurid neben Diphenyl.

Tri-*p*-tolyl-telluroniumverbindungen.

Sie werden genau so wie die entsprechenden Phenylverbindungen dargestellt. Das Bromid ist in Wasser sehr schwer löslich, namentlich in Gegenwart von Salzen. Daher sind größere Mengen Wasser notwendig, um die alkoholischen Rückstände zu lösen. Für 10 g angewandtes Tellurtetrachlorid sind ungefähr 2 l erforderlich. Ausbeute an umkrystallisiertem Produkt 6.2 g. Die Telluridverbindung wurde in das Dibromid übergeführt. Ausbeute 2.5 g.

Die Ausbeute an Di-*p*-tolyl betrug 2 g.

Tri-*p*-tolyl-telluroniumjodid, $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{TeJ}$.

Das Jodid wird aus Alkohol umkrystallisiert. Die Mutterlaugen müssen öfters eingeengt werden, da das Jodid in ihnen in nicht beträchtlicher Menge zurückbleibt. Unter dem Mikroskop erscheint das Salz in Form sechseitiger Tafeln, die büschelförmig mit einander vereinigt sind. Das Jodid schmilzt, schnell erhitzt, bei 232—233° unter Zersetzung. Es ist in Wasser so gut wie unlöslich, desgleichen in Benzol und Äther. Leicht löst es sich in Methylalkohol und Chloroform.

0.1792 g, 0.2390 g Sbst.: 0.3022, 0.4208 g CO₂, 0.0658, 0.084 g H₂O. — 0.2854 g Sbst.: 0.1274 g AgJ.

Ber. C 47.77, H 3.96, J 24.07.

Gef. » 47.51, 48.01, » 3.88, 3.9, » 24.10.

Tri-*p*-tolyl-telluroniumbromid, $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{TeBr}$.

Dieses Salz wird aus dem entsprechenden Chlorid durch Fällung mit Kaliumbromid erhalten oder aus dem Jodid durch Kochen mit Silberbromid. 2 g Jodid werden in 10 ccm Methylalkohol gelöst und diese Lösung mit 300—400 ccm Wasser versetzt. Zu der milchigen Trübung fügt man Silberbromid im Überschuß, kocht 1/2 Stunde und erhält dabei die Flüssigkeit auf demselben Volumen. Das Rohprodukt wird entweder aus Wasser umkrystallisiert oder in Alkohol gelöst und mit Äther bis zur Trübung versetzt. Das Bromid schmilzt bei 265—266° unter leichter Zersetzung. Es ist in Methyl-, Äthylalkohol und Chloroform leicht löslich, unlöslich in Benzol und Äther.

0.2122 g Sbst.: 0.4052 g CO₂, 0.0848 g H₂O.

Ber. C 52.44, H 4.37.

Gef. » 52.10, » 4.44.

Tri-*p*-tolyl-telluroniumchlorid, $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{TeCl}$.

Das Chlorid wird analog dem Bromid durch Kochen mit Silberchlorid erhalten. Beim Abdampfen der wäßrigen Lösung scheidet sich das Chlorid oft ölig ab, erstarrt aber beim Behandeln mit Äther zu einer weißen, krystallinischen Masse. Es ist in Wasser leicht löslich, sonst ist hier dasselbe wie für das Bromid zu sagen. Zur Reinigung wird das Salz in absolutem Alkohol gelöst und bis zur Trübung mit absolutem Äther versetzt. Setzt man viel Äther zu, so scheidet sich das Salz in langen, verfilzten Nadeln ab, beim langsameren Krystallisieren in Form kleiner Prismen. Das Salz schmilzt bei 260—261°. Damit man es in dieser Reinheit erhält, bedarf es einer dreimaligen Krystallisation.

0.1236 g Sbst.: 0.2624 g CO_2 , 0.0562 g H_2O . — 0.3604 g Sbst.: 0.1180 g AgCl.

Ber. C 57.80, H 4.80, Cl 8.10.

Gef. » 57.86, » 4.13, » 8.10.

Verdünnte Lösungen des Chlorids gaben Niederschläge mit HgCl_2 , SnCl_2 , AuCl_3 ; alle drei sind in heißem Wasser löslich, das Zinnchloriddoppelsalz am schwersten; dagegen lösen sich alle drei leicht in Alkohol. Pikrinsäure und Platinchloridchlorwasserstoffsäure geben gleichfalls Niederschläge. Das Pikrat ist in Alkohol sehr leicht löslich. Kaliumchromat gibt keine Fällung.

Tri-*o*-tolyl-telluroniumjodid, $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{TeJ}$.

Diese Verbindung wird genau so wie die vorhergehenden dargestellt. Das entsprechende Bromid, das nicht untersucht wurde, ist in Wasser scheinbar leicht löslich, das Jodid desgleichen. Mit diesem Umstande muß man bei der Darstellung dieses Körpers rechnen.

Das Jodid wird aus Wasser umkrystallisiert oder in Alkohol gelöst und mit absolutem Äther gefällt. Es scheidet sich in Form kleiner Krystalle aus, die unter dem Mikroskop als kleine, vierseitige Säulen erscheinen. Das Jodid schmilzt bei 195—196° ohne Zersetzung.

0.1400 g Sbst.: 0.2442 g CO_2 , 0.0512 g H_2O . — 0.2316 g Sbst.: 0.2316 g AgJ.

Ber. C 47.77, H 3.96, J 24.07.

Gef. » 47.57, » 4.06, » 24.22.

Verdünnte wäßrige Lösungen des Jodids geben mit Pikrinsäure ein schwer lösliches Pikrat.

Brüssel, Chemisches Laboratorium der Universität.