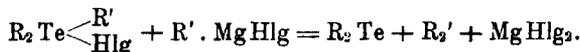


197. Karl Lederer: Über Phenyl-*o*-tolyl-tellurverbindungen.

(Eingegangen am 29. Juli 1920.)

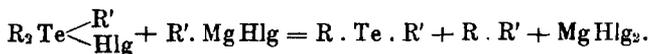
Bei der Einwirkung von Grignard-Lösungen auf Diaryl-tellurioniumdihalogenverbindungen gelangt man zu Triaryl-telluroniumsalzen, die von einem Überschuß an Grignard-Lösung zu Telluriden reduziert werden. Diese Reduktion kann zu drei verschiedenen Ergebnissen führen:

1. Die Triaryl-telluroniumverbindung wird zum einfachen Tellurid reduziert:



Ich habe bereits zu wiederholten Malen gezeigt, daß Diaryl-telluroniumdibromide<sup>1)</sup> als auch die entsprechenden Dijodide<sup>2)</sup> von überschüssigem Methylmagnesiumjodid zu einfachen Telluriden reduziert werden, und diese Tatsache zur Reinigung von Telluriden ausgenützt.

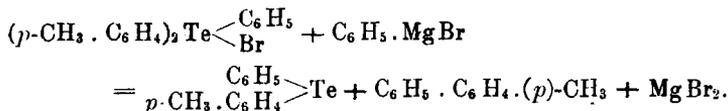
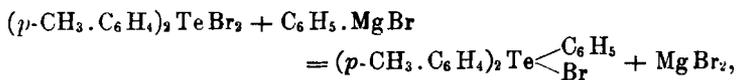
2. Bei der Reduktion erhält man ein gemischtes Tellurid:



Auf diese Weise gelang es mir vor einigen Jahren, das Phenyl-*p*-tolyl-tellurid darzustellen<sup>3)</sup>.

3. Beide Reaktionen verlaufen nebeneinander. Die vorliegende Abhandlung beschäftigt sich mit einer derartigen Reaktion.

Bei meinen Untersuchungen über die organischen Tellurverbindungen habe ich das bereits erwähnte Phenyl-*p*-tolyl-tellurid durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Di-*p*-tolyl-telluroniumdibromid erhalten. Vorerst bildet sich die Di-*p*-tolyl-phenyl-telluroniumverbindung, und letztere wird dann von weiterem Phenylmagnesiumbromid zum gemischten Tellurid reduziert:



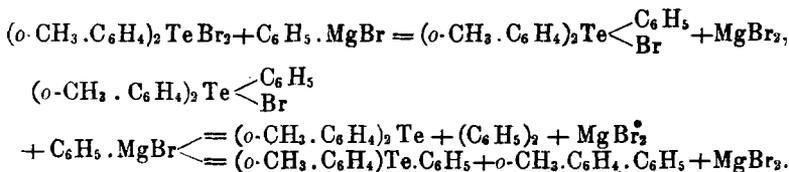
Der *p*-Tolylrest wurde in dem hier erwähnten Fall durch die Phenylgruppe verdrängt, das kohlenstoffreichere Radikal mußte also dem kohlenstoffärmeren weichen.

<sup>1)</sup> B. 49, 334—344, 345—349, 1076—1082, 1071—1076, 1615—1622, 2532—2538, 2663—2666 [1916]; 52, 1989—1992 [1919]; 53, 712—716 [1920].

<sup>2)</sup> B. 49, 238—243 [1916].

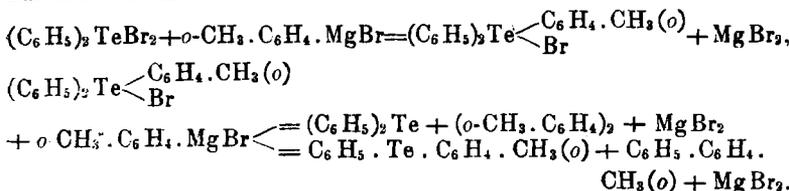
<sup>3)</sup> B. 49, 1615—1622 [1916].

Durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Di-*o*-tolyl-telluroniumdibromid erhält man das einfache und das gemischte Tellurid, wobei als Zwischenprodukt die Di-*o*-tolyl-phenyl-telluronium-Verbindung entsteht, die allerdings nicht isoliert wurde:

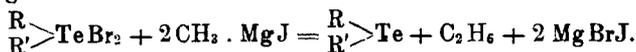


Die Methylgruppe in *ortho*-Stellung verleiht dem Radikal eine gewisse Festigkeit, denn trotzdem es sich um ein kohlenstoffreicheres Radikal handelt, ist die Phenylgruppe nicht imstande, das *o*-Tolyl vollständig zu verdrängen.

Die Einwirkung von *o*-Tolylmagnesiumbromid auf Diphenyl-telluroniumdibromid verläuft analog: auch hier erhielt ich beide Telluride nebeneinander. In diesem Falle ist das kohlenstoffreichere Radikal imstande, vermöge der Methylgruppe in *ortho*-Stellung das kohlenstoffärmere Phenyl zu verdrängen: allerdings verläuft die Reaktion nur teilweise in diesem Sinne:



Das Gemisch der Telluride wurde wie üblich mit Brom versetzt, wodurch sich beide Telluride in die Dibromide verwandelten; diese wurden dann durch fraktionierte Krystallisation getrennt, und das Tellurid aus dem Dibromid durch Reduktion mittels Methylmagnesiumjodids gewonnen:



Das neue Tellurid vereinigt sich mit Chlor, Brom und Jod zu gut krystallisierenden Salzen. Sein Dibromid geht, mit Ammoniak behandelt, in das Oxyd über; auch ein gut krystallisierendes Quecksilberjodid-Doppelsalz des Tellurides wurde dargestellt. Das gemischte Tellurid vereinigt sich langsam, aber quantitativ mit Jodmethyl zum Methyl-phenyl-*o*-tolyl-telluroniumjodid. Letztere Verbindung krystallisiert gut und scheint deshalb zu einer Zerlegung in ihre optisch-aktiven Komponenten geeignet zu sein. Ich werde meine Untersuchungen nach dieser Richtung hin fortsetzen.

## Versuche.

Einwirkung von *o*-Tolylmagnesiumbromid auf Diphenyl-telluroniumdibromid.

In eine aus 193.65 g *o*-Brom-toluol (5 Mol.) und 28.3 g Magnesium (5 Mol.) bereitete Grignard-Lösung wurden langsam unter Kühlung 100 g Diphenyl-telluroniumdibromid (1 Mol.) eingetragen. Das Dibromid geht unter Wärmeentwicklung in Lösung. Nach halbstündigem Kochen am Wasserbade wurde die Grignard-Lösung mit einer konzentrierten Ammoniumchlorid-Lösung unter guter Kühlung zersetzt. Der Äther, das gebildete Toluol und eventuell noch vorhandenes Brom-toluol wurden bei normalem Druck in einer Kohlensäure-Atmosphäre abdestilliert. Bei der Destillation im Vakuum (18 mm) geht zwischen 181—210° ein Gemisch von Diphenyltellurid und des gesuchten Tellurides über, allerdings stark mit Kohlenwasserstoffen verunreinigt. Das Gemisch wurde in  $\frac{1}{2}$  l Äther gelöst und unter Kühlung mit Brom versetzt. Vorerst scheidet sich das Dibromid des Diphenyltellurids aus, während das Dibromid des gesuchten Tellurides zunächst gelöst bleibt. Das ausgeschiedene Dibromid wurde abgesaugt und schmilzt zwischen 196—197° unter Erweichen von 190° ab, nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform oder aus Schwefelkohlenstoff schmilzt es zwischen 203—204°, wie es von Krafft und Lyons<sup>1)</sup> angegeben und von mir bereits bestätigt wurde<sup>2)</sup>.

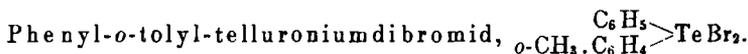
Die nach dem Absaugen des Diphenyl-telluroniumdibromids verbleibende ätherische Lösung wurde sich selbst überlassen. Beim langsamen Verdunsten des Äthers schied sich dann das Dibromid des gesuchten Tellurides aus. Die ersten Anteile desselben schmelzen zwischen 102—103° unter Sintern von 80° ab. Beim weiteren Verdunsten des Äthers fiel ein immer stärker verunreinigtes Bromid aus. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 20.5 g. Nach dem vollständigen Verdampfen des Äthers hinterblieb ein rotbraunes Harz, das wiederholt mit kochendem Wasser extrahiert wurde. Beim Versetzen der wäßrigen Lösungen mit Natriumbisulfit schied sich das Tellurid aus, das durch Schütteln mit Äther dem Wasser entzogen wurde. Nach dem Trocknen mit festem Kaliumhydroxyd wurde die ätherische Lösung stark eingeeßigt und unter Kühlung mit Brom versetzt. Auf diese Weise wurden noch 5—6 g Dibromid erhalten.

Ähnlich verläuft die Reaktion zwischen Phenylmagnesiumbromid und Di-*o*-tolyl-telluroniumdibromid. Beide Telluride wurden in die Dibromide verwandelt und durch fraktionierte Krystallisation aus

<sup>1)</sup> B. 27, 1770 [1894].

<sup>2)</sup> A. 391, 334 [1912].

einem Gemisch von Chloroform und Alkohol voneinander getrennt. In den Mutterlaugen bleibt fast reines Dibromid des gemischten Tellurids zurück. Aus 100 g Di-*o*-tolyl-telluroniumdibromid gelang es auf diese Weise, fast 19 g des neuen Dibromides zu erhalten, das zwischen 112—113° schmolz unter Sintern, von 107—108° ab.



Das bei der Einwirkung von *o*-Brom-toluol auf Diphenyl-telluroniumdibromid erhaltene Dibromid wurde in Chloroform gelöst. Aus der konzentrierten Lösung scheidet sich ein anscheinend krystallinisches Produkt neben einem Öl aus, welches ersteres sich nach dem Trocknen nicht pulverisieren läßt und nach zweimaliger Krystallisation aus Alkohol bei 140° zu erweichen beginnt und zwischen 147—148° schmilzt. Nochmals aus etwas Toluol umkrystallisiert, erweicht das Dibromid zwischen 150—151° und schmilzt zwischen 154—155°. In Alkohol löst es sich langsam, aber in reichlicher Menge und krystallisiert beim Erkalten in breiten Nadeln, die, unter dem Mikroskop betrachtet, die Formen langgestreckter, sechseckiger Täfelchen aufweisen. Neben der angeführten Form sieht man vierseitige Säulen, die beiderseitig von Domen begrenzt werden; aus Toluol krystallisiert das Bromid nur in Form der bereits erwähnten Säulen, die jedenfalls dem monoklinen System angehören. Das aus dem Di-*o*-tolyl-telluroniumdibromid erhaltene Dibromid wurde durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt und erwies sich mit dem bereits erwähnten Dibromid identisch. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol müssen die Mutterlaugen wiederholt eingeengt werden, da das Bromid in Alkohol auch bei gewöhnlicher Temperatur nicht unbeträchtlich löslich ist. Das Bromid löst sich leicht beim Erwärmen in Benzol, Toluol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. In siedendem Kohlenstofftetrachlorid ist es gleichfalls leicht löslich. In Methyl- und Äthylalkohol löst es sich langsam, aber in reichlicher Menge; in Benzin ist es nur sehr wenig löslich. In Wasser löst es sich sehr schwer mit saurer Reaktion.

0.2160 g Subst.: 0.2140 g AgBr.

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{TeBr}_2$ . Ber. Br 35.12. Gef. Br 34.90.

Phenyl-*o*-tolyl-tellurid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Te} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3(o)$ .

In eine aus 20 g Jodmethyl (etwas mehr als 3 Mol.) und 3.51 g Magnesium (etwas mehr als 3 Mol.) bereitete Grignard-Lösung werden langsam 20 g Phenyl-*o*-tolyl-telluroniumdibromid (1 Mol.) eingetragen. Das Dibromid geht unter lebhaftem Aufsieden des Äthers in Lösung. Nach halbstündigem Kochen am Wasserbade wurde die

Lösung unter guter Kühlung mit einer konzentrierten wäßrigen Ammoniumchlorid-Lösung zersetzt, die ätherische Schicht abgehoben und die wäßrige Schicht mit Äther ausgeschüttelt; die ätherischen Lösungen wurden vereinigt und über festem Natriumhydroxyd getrocknet. Schließlich wurde der Äther bei gewöhnlichem Druck in einer Kohlen-säure-Atmosphäre abdestilliert. Bei 22 mm geht das Tellurid zwischen 212—213° als schwach orangegelb gefärbtes Öl über. Der Vorlauf war gering; die Ausbeute betrug etwas über 10 g.

0.2780 g Subst.: 0.5350 g CO<sub>2</sub>, 0.1060 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>Te. Ber. C 52.79, H 4.06.

Gef. > 52.48, > 4.23.

#### Phenyl-*o*-tolyl-telluroniumdichlorid.

Wird das gemischte Tellurid in Äther gelöst und in diese Lösung ein trockner Chlorstrom eingeleitet, so fällt das Chlorid krystallinisch aus. Beim langsamen Verdunsten des Äthers scheidet sich noch etwas Chlorid aus. Das Rohprodukt erweicht gegen 155° und schmilzt zwischen 162—163°. Diese Substanz ist in Benzol, Toluol, Xylol, Schwefelkohlenstoff und in Kohlenstofftetrachlorid leicht löslich; in Chloroform löst sie sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur spielend leicht; in Methyl- und in Äthylalkohol löst sie sich sehr schwer. Das einmal krystallisierte Chlorid ist in Äther und in Benzin kaum löslich; in Wasser löst es sich sehr schwer mit saurer Reaktion. Aus einer konzentrierten Toluol-Lösung krystallisiert das Phenyl-*o*-tolyl-telluroniumdichlorid in kleinen vierseitigen Säulen, die beiderseits von Domen begrenzt sind, und in Form kleiner sechseitiger Tafelchen. Die Krystalle dürften dem monoklinen System angehören; sie haben mitunter das Aussehen kleiner Rhomboeder. Diese so umkrystallisierte Substanz erweicht bei 176° und schmilzt zwischen 179—180° zu einer farblosen Flüssigkeit. Wird eine Lösung des Chlorides in Toluol mit Benzin versetzt, so krystallisiert das Chlorid in kleinen, vierseitigen Tafelchen mit schief abgeschnittenen Kanten und zwei gegenüberliegenden abgestumpften Ecken. Neben diesen Krystallen sieht man die bereits erwähnten monoklinen Säulen. Diese so umkrystallisierte Substanz erweicht bei 166° und schmilzt bei 170°. Die aus Toluol umkrystallisierte Substanz wurde bei 125° getrocknet und analysiert.

0.2000 g Subst.: 0.1550 g AgCl.

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>TeCl<sub>2</sub>. Ber. Cl 19.35. Gef. Cl 19.15.

#### Phenyl-*o*-tolyl-telluroniumdijodid.

2 g Tellurid wurden in etwas Äther gelöst und mit 1.80 g in Äther gelöstem Jod versetzt. Das Dijodid scheidet sich vorerst in

rotbraunen Körnern aus, später in Form roter Nadeln. Das Rohprodukt erweicht bei 146° und schmilzt zwischen 160—161°. Das Jodid löst sich leicht in Benzol, Toluol, Xylol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff; in Kohlenstofftetrachlorid, wie auch in Methyl- und Äthylalkohol löst es sich sehr schwer; in Äther und in Benzin ist es nur in sehr geringer Menge löslich, in Wasser so gut wie unlöslich. Aus einer konzentrierten Toluol-Lösung erhält man das Jodid in kleinen granatroten Krystallen. Unter dem Mikroskop sieht man kleine, vierseitige, beiderseits von Domen begrenzte Säulen, die dem monoklinen System angehören dürften; mitunter haben die Krystalle das Aussehen rhombischer Säulen. Aus Alkohol krystallisiert das Jodid in kleinen, sechsseitigen Täfelchen. Das umkrystallisierte Jodid erweicht beim mäßig raschen Erhitzen gegen 169° und schmilzt zwischen 172—173° zu einem dunkelroten Öl. Zur Analyse wurde es bei 120° getrocknet.

0.2520 g Sbst.: 0.2130 g AgJ.

$C_{13}H_{12}TeJ_2$ . Ber. J 46.13. Gef. J 45.63.

Phenyl-*o*-tolyl-telluroniumoxyd,  $C_6H_5 \cdot TeO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  (*o*).

1 g Dibromid wurde mit Ammoniak übergossen und am Wasserbade erwärmt; seine gelbe Farbe geht dabei rasch in weiß über. Nach halbstündigem Erwärmen wurde das Oxyd abgesaugt und getrocknet. Es ist in Benzol äußerst schwer löslich; in Xylol löst es sich etwas leichter und krystallisiert daraus beim Erkalten in kleinen farblosen Körnern; unter dem Mikroskop lassen sich die eng aneinander gepreßten Spitzen kleiner Prismen erkennen. Das Oxyd erweicht bei 214° und schmilzt zwischen 216—217° zu einem trüben Öl, das bei 218° klar und durchsichtig wird.

0.2350 g Sbst.: 0.4270 g CO<sub>2</sub>, 0.0740 g H<sub>2</sub>O.

$C_{13}H_{12}TeO$ . Ber. C 50.08, H 3.85.

Gef. » 49.55, » 3.49.

Quecksilberjodid-Doppelsalz des Phenyl-*o*-tolyl-tellurids,



Äquimolekulare, in Alkohol gelöste Mengen Quecksilberjodid und Tellurid wurden kochend heiß vereinigt. Beim Erkalten krystallisiert das Doppelsalz aus genügend großen Mengen Alkohol in Form schöner, kleiner, gelber Nadelchen. Unter dem Mikroskop sieht man, neben vierseitigen, beiderseits durch Domen begrenzten Säulen, recht ungleichartig treppenförmig verwachsene Krystalle. Dieses Doppelsalz erweicht gegen 123° und schmilzt zwischen 133—134° zu einem orangerot gefärbten Öl. Es scheint mit Alkohol zu krystallisieren und wurde nicht analysiert.

Methyl-phenyl-*o*-tolyl-telluroniumjodid,  
 $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)(o\text{-CH}_3, \text{C}_6\text{H}_4)\text{Te.J.}$

Wird 1 g Phenyl-*o*-tolyl-tellurid in 10 ccm Jodmethyl gelöst, so haben sich nach 2—3 Tagen reichliche Mengen kleiner, sternförmig vereinigter Nadelchen ausgeschieden. Nach 8 Tagen wurde das Ganze mit absolutem Äther übergossen, 48 Stunden sich selbst überlassen, dann abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Das Jodid ist in Chloroform bereits bei gewöhnlicher Temperatur spielend leicht löslich, in Äther ist es so gut wie unlöslich. Es erweicht beim mäßig raschen Erhitzen zwischen 116—117° und schmilzt zwischen 119—120° unter Schäumen zu einem gelben Öl, das nicht mehr erstarrt. Das Schmelzen erfolgt unter Zerfall in die beiden Komponenten; im übrigen ist die Substanz jedoch ziemlich beständig und erscheint demgemäß zu einer Zerlegung in ihre optisch-aktiven Komponenten geeignet. Über das Ergebnis dieser Untersuchung werde ich später berichten.

0.1950 g Sbst.: 0.2770 g CO<sub>2</sub>, 0.0580 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>TeJ. Ber. C 38.40, H 3.42.

Gef. » 38.74, » 3.30.

Prag, 26. Juli 1920.

198. Robert Schwarz und Otto Liede: Über eine neue  
 Bildungsform der Kieselsäure.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 7. August 1920.)

Die bisherigen Untersuchungen über den Auflösungsprozeß der hydratischen Kieselsäure in wäßrigem Ammoniak haben ergeben, daß das Verhalten der durch Hydrolyse von Siliciumfluorid, -chlorid, Monosilan und aus Natriumsilicat entstehenden Produkte identisch ist<sup>1)</sup>, sofern nur in allen Fällen eine bestimmte Menge hydratischen Wassers vorhanden ist, und andere Faktoren, wie die Alterung<sup>2)</sup>, in Betracht gezogen werden.

Wir haben uns nun weiterhin die Frage gestellt, ob unter allen Umständen bei der Hydrolyse der geeigneten Siliciumverbindungen dieselben Kieselsäure-hydrate entstehen oder ob irgend welche äußeren Bedingungen bei der Entstehung zu andersartigen Produkten führen könnten. Zur Beantwortung dieser Frage haben wir zunächst über den Einfluß der Temperatur des üblichen Zersetzungsmittels,

<sup>1)</sup> B. 53, 1 [1920].    <sup>2)</sup> B. 53, 1509 [1920].