

B. Der Rückstand der Wasserdampf-Destillation des Rohprodukts, etwa 6 g einer schwarzbraunen, klebrigen Masse, ist in verd. Schwefelsäure größtenteils löslich. Diese Lösung wurde mit Tierkohle gekocht, filtriert und mit Ammoniak versetzt, wobei 3.7 g einer hell gelbbraunen, flockigen Masse ausfielen. Aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umgelöst, wird das *N,N'*-Tetraäthyl-benzidin in fast farblosen Krystallen vom Schmp. 89.5–90° erhalten. Der in der Literatur angegebene Schmelzpunkt von 86° trifft nicht für reine Präparate zu. Der Misch-Schmelzpunkt wurde geprüft.

76. R. E. Lyons und E. D. Scudder: Über die Darstellung von Telluro-ketonen.

(Eingegangen am 13. Dezember 1930.)

Die Methode von Lyons und Bradt¹⁾ zur Darstellung von Selenoketonen ist auf die Herstellung einiger Repräsentanten der bisher noch unbekanntem Klasse der Telluro-ketone ausgedehnt worden, wobei gleichzeitig die Arbeiten über die Gewinnung von Thio-, Seleno- und Telluro-ketonen abgerundet und Daten zur weiteren vergleichenden Untersuchung organischer Verbindungen der Elemente Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur nachgetragen wurden.

Die Synthese der Telluro-ketone wurde durch Einwirkung von Tellurwasserstoff, aus Aluminiumtellurid und Salzsäure, auf ein gekühltes Gemisch des entsprechenden Ketons mit konz. Salzsäure erreicht.

Beschreibung der Versuche.

Herstellung von Aluminiumtellurid.

Selen-freies Tellurdioxyd wurde in einem mit Deckel versehenen Schmelztiegel aus Ton mit durchgeseibtem (20 Maschen)²⁾ Aluminium erhitzt. Die Reaktion kann folgendermaßen ausgeführt werden: die Gesamtmenge des Aluminiums wird, mit einem kleinen Teil des Tellurdioxyds vermischt, bis zum Schmelzen erhitzt, dann in kleinen Portionen der Rest des Tellurdioxyds zugesetzt und schließlich die ganze Masse stärker erhitzt, bis die Reaktion vollständig verlaufen ist. Das Aluminiumtellurid setzt sich beim Erkalten als sehr harte Masse ab und sollte deshalb am besten aus dem Tiegel entfernt werden, solange die Masse noch rotglühend ist.

Die Reaktion verläuft ebenso, wenn die ganze Menge des Tellurdioxyds zunächst mit einem Teil des Aluminiums vermischt und dann allmählich während des Reaktionsverlaufs Aluminium zugesetzt wird.

Beide Verfahren sind langwierig und erfordern zum Schluß sehr starkes Erhitzen, um vollständige Überführung in das Tellurid zu erreichen.

Die folgende Methode führt schneller zum Ziel und gewährleistet vollständige Überführung des Dioxyds in Tellurid: Der Schmelztiegel wird mit einer kleinen Menge eines Gemisches aus Aluminium (20 Maschen) und etwa 1% Überschuß an Tellurdioxyd beschickt und der Inhalt mit einer Schicht von gekörntem Aluminium bedeckt. Zunächst wird erhitzt, bis die Reaktion in Gang gekommen ist, dann die Flamme entfernt und

¹⁾ Lyons u. Bradt, B. 60, 824 [1927].

²⁾ Bei Verwendung von gepulvertem Aluminium verläuft die Reaktion sehr heftig und ist schwer zu kontrollieren.

die Reaktion durch die entwickelte Wärme zu Ende gebracht. Der Überschuß an Aluminium in der oberen Schicht ist dann geschmolzen und kann, sobald die Reaktion beendet ist, ausgeschüttet, vor dem völligen Erkalten gepulvert und für die nächste Beschickung aufbewahrt werden. Das Aluminiumtellurid muß, bevor es zu hart wird, aus dem Tiegel entfernt werden und zur Entwicklung von Tellurwasserstoff in grobe Klumpen von etwa $\frac{1}{2}$ Zoll (1.27 cm) Durchmesser gebrochen werden. Gepulvertes Aluminiumtellurid ist weniger vorteilhaft.

Entwicklung von Tellurwasserstoff.

Moser und Ertl³⁾ stießen auf Schwierigkeiten, als sie die Ausbeute der Gasentwicklung aus Aluminiumtellurid und Salzsäure messen wollten, und empfehlen deshalb allmähliches Zufügen von gepulvertem Tellurid zur Säure. Uns gelang es, durch Vermischen des fein gepulverten Tellurids mit der gleichen Menge Bimsstein und durch sorgfältige Regulierung des Säure-Zuflusses⁴⁾ aus einem Scheidetrichter zu dem Gemisch die Reaktion richtig zu leiten. Wenn das Tellurid in Form von groben Stücken angewandt wird, hat der Bimsstein keine Wirkung und ist unnötig zur Regulierung der Gasentwicklung.

Der Apparat besteht aus 4 braunen $\frac{1}{2}$ -Liter-Glaskolben, diese sind mit paraffin-getränkten Korkstopfen versehen und miteinander durch Glasröhren (unter Ausschluß von Kautschuk⁵⁾) verbunden. Der Gas-Entwicklungskolben, der mit den Aluminiumtellurid-Stücken beschickt und mit einem Scheidetrichter ausgerüstet ist, wurde in ein Bad von fließendem kaltem Wasser eingetaucht; der zweite und der dritte Kolben enthielten Glaswolle bzw. wasser-freies Calciumchlorid; in dem vierten wurde das Reaktionsgemisch aus Keton und konz. Salzsäure aufgefangen. Ferner wurde, um die Zersetzung des Tellurwasserstoffs zu verhindern, zu Beginn des Versuchs die Luft aus der ganzen Apparatur durch Stickstoff vertrieben, ehe die Säure in den Gas-Entwicklungskolben eintropfte.

Dimethyl-telluroketon (Telluro-aceton), $\text{CH}_3 \cdot \text{CTe} \cdot \text{CH}_3$.

Tellurwasserstoff wurde 24 Stdn. in ein Gemisch von gleichen Teilen trocknen Acetons und konz. Salzsäure, das auf einer Temperatur von 20–25° gehalten wurde, eingeleitet. Ein öliges Produkt, das in geringer Menge in der ersten halben Stunde auf der Oberfläche des Gemisches und an den Wänden des Auffangegefäßes bemerkbar war, vermehrte sich allmählich während der Operation. Das Reaktionsgemisch wurde mit 2 Tln. Wasser verdünnt, das Öl mit Äther extrahiert und unter vermindertem Druck destilliert. Versuche, das Öl durch Ausfrieren oder durch Einwirkung von Brom abzuscheiden, waren erfolglos. Nach Vertreibung von Äther und Aceton ging unter einem Druck von 10–13 mm bei 55–58° ein ganz hell bernsteinfarbenes Öl von stechendem, aber nicht unangenehmem Geruch über; $d_4^{15} = 0.8578$, $n_D^{25} = 1.48825$. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in 95-proz. Alkohol, leicht löslich in Äther.

³⁾ L. Moser u. K. Ertl, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 118, 269–283 [1921].

⁴⁾ Konz. Salzsäure und Wasser 1:1, die zum Vertreiben der Luft gekocht und vor dem Gebrauch auf Zimmer-Temperatur abgekühlt wird.

⁵⁾ Tellurwasserstoff zersetzt sich bei Berührung mit Kautschuk.

Zur Analyse wurde die Verbindung in einem Cariuschen Rohr oxydiert und das Tellur mit Schwefeldioxyd und Hydrazin-Hydrochlorid⁶⁾ ausgefällt. 0.1740 g Sbst.: 0.1253 g Te. — 0.1744 g Sbst. in 22.272 g Benzol: $\Delta = 0.23^\circ$.

C_3H_4Te . Ber. Te 75.22, Mol.-Gew. 169.75. Gef. Te 72.01, Mol.-Gew. 170.22.

Äthyl-methyl-telluroketon, $C_2H_5.CTe.CH_3$.

Tellurwasserstoff wurde in ein Gemisch von gleichen Teilen trocknen Äthyl-methyl-ketons und konz. Salzsäure unter den oben angegebenen Bedingungen eingeleitet. Das aus dem Reaktionsgemisch isolierte Öl destillierte unter einem Druck von 9–10 mm bei 63–66° über; $d_4^{15} = 0.8711$, $n_D^{20} = 1.5055$. Die Farbe ist etwas dunkler gelb und der Geruch weniger stechend als der des Dimethyl-telluroketons.

0.1124 g Sbst.: 0.0729 g Te. — 0.1126 g Sbst. in 20.3120 g Benzol: $\Delta = 0.155^\circ$.
 C_4H_8Te . Ber. Te 68.45, Mol.-Gew. 183.58. Gef. Te 64.95, Mol.-Gew. 177.41.

Diäthyl-telluroketon, $C_2H_5.CTe.C_2H_5$.

Tellurwasserstoff wurde mit Diäthylketon in Gegenwart von konz. Salzsäure unter den beschriebenen Bedingungen zur Reaktion gebracht. Das entstandene braune Öl destillierte bei einem Druck von 8–11 mm bei 69–72° über; $d_4^{15} = 0.8821$, $n_D^{20} = 1.5480$. Unlöslich in Wasser, löslich in 95-proz. Alkohol, leicht löslich in Äther.

0.1420 g Sbst.: 0.0868 g Te. — 0.1432 g Sbst. in 15.6421 g Benzol: $\Delta = 0.245^\circ$.
 $C_3H_{10}Te$. Ber. Te 64.46, Mol.-Gew. 197.605. Gef. Te 61.12, Mol.-Gew. 186.86.

Dipropyl-telluroketon, $CH_3.CH_2.CH_2.CTe.CH_2.CH_2.CH_3$.

Einleiten von Tellurwasserstoff in ein Gemisch von gleichen Teilen Dipropylketon und konz. Salzsäure führte, wie in den vorhergehenden Versuchen, zur Bildung eines in Äther löslichen Öles. Bei der Destillation unter 4 mm Druck zersetzte sich das entstandene Telluroketon vollständig unter Bildung eines tellur-freien Destillats. Eine Methode zur Reinigung ist bis jetzt noch nicht gefunden worden.

Versuche, aus Benzil und Benzophenon durch Reaktion mit Tellurwasserstoff in Gegenwart von Salzsäure die entsprechenden Telluroketone herzustellen, waren erfolglos.

Indiana University, Bloomington, Indiana, U.S.A.

⁶⁾ Lenher u. Homberger, Journ. Amer. chem. Soc. 30, 387 [1908].