

**151. Erich Krause† und Gerhard Renwanz:
Neue Metallderivate des Thiophens, III. Mittel.: Germanium-,
Antimon-, Tellur- und Borthienyle.**

[Aus d. Anorgan.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 30. März 1932.)

In Fortführung unserer bisherigen Arbeiten¹⁾ berichten wir im folgenden über weitere Element-thienyle und beschreiben einige Reaktionen der früher behandelten Verbindungen.

Das Tetra- α -thienylgermanium, das sich in seinen Eigenschaften

(C ₆ H ₅ S) ₄ C	—	(C ₆ H ₅) ₄ C	282°	zwanglos zwischen die Silicium- und Zinn-
„ Si 135.5°		„ Si 233°		verbindung einfügt, ergänzt die Reihe der
„ Ge 149.5°		„ Ge 226°		Tetrathienylverbindungen der 4. Gruppe
„ Sn 156.0°		„ Sn 222°		so weit, daß man die Schmelzpunkte
„ Pb 154.5°		„ Pb 224°		miteinander vergleichen kann. Sie steigen,

wie die Tabelle zeigt, bis zur 4. Periode und fallen zur 5., während bei den Phenylverbindungen das Umgekehrte zu beobachten ist²⁾.

In den Thienylantimonverbindungen sind die organischen Liganden meist leichter als bei den Phenylverbindungen abspaltbar. So wird das Tri- α -thienylstibin, ähnlich der Wismutverbindung, durch Luft-Sauerstoff langsam in rein anorganisches Oxyd übergeführt. Mit Wasserstoffperoxyd entsteht nicht, wie bei der Phenylverbindung³⁾, Trithienylantimonoxyd, sondern es wird zumindest eine Thienylgruppe abgespalten. Jod wirkt im Gegensatz zur Phenylverbindung substituierend, während die Einwirkung von Chlor und Brom wohldefinierte Trithienylantimonidhalogenide ergibt. Das hieraus mit Kalilauge, nicht aber mit Silberoxyd, erhältliche Trithienylantimonoxyd ist, wenn auch schwächer als das reine Stibin, luft-empfindlich; auch hieraus ist das Dijodid bei Zimmer-Temperatur nicht erhältlich. Wir untersuchten in diesem Zusammenhang auch die Einwirkung von Halogenen auf das Tri- α -thienylwismut und fanden, daß hier alle Halogene nur substituierend wirken, während bei den Phenylverbindungen lediglich Jod nicht angelagert wird.

Mit Silbernitrat reagieren Trithienylantimon und -wismut, wie auch Tetrathienylzinn und -blei unter Bildung einer Organosilberverbindung (wahrscheinlich Silberthienyl-Silbernitrat⁴⁾). — Die Reaktion zwischen Quecksilberchlorid und Zinn- und Bleitetrathienyl liefert einen neuen Beitrag für die höhere Reaktionsfähigkeit der Bleiverbindungen; sie führt nur beim Blei zu einem völligen Austausch der Liganden. Aus Triphenylthienylzinn und -blei spaltet Quecksilberchlorid eine Phenylgruppe ab.

Unter den Derivaten des Di- α -thienyltellurids neigt das Additionsprodukt mit Jodmethan im Gegensatz zum ungemischten Trithienyltelluroniumjodid zum Zerfall in die Komponenten⁵⁾. Aus Dithienyltellurdijodid und Methyl-magnesiumjodid ließ es sich unter den üblichen Reaktionsbedingungen nicht erhalten; es erfolgte Reduktion zu Dithienyltellurid.

¹⁾ E. Krause u. G. Renwanz, B. **60**, 1582 [1927], **62**, 1710 [1929].

²⁾ vergl. A. v. Grosse, Ztschr. anorgan. Chem. **152**, 143 [1926].

³⁾ Hans Schmidt, A. **429**, 142 [1922].

⁴⁾ vergl. E. Krause u. M. Schmitz, B. **52**, 2150 [1919].

⁵⁾ Über ähnliche Verhältnisse bei den Phenylverbindungen vergl. K. Lederer, B. **44**, 2287 [1911]; A. **399**, 260 [1913].

Die Einwirkung von Borfluorid auf Thienylmagnesiumbromid führte praktisch nicht, wie beabsichtigt war, zum Tri- α -thienylbor, sondern zu einem in Äther unlöslichen Additionsprodukt noch unbekannter Zusammensetzung, aus dem beim Zersetzen mit Wasser Thienylborsäure erhalten wurde. Daß der Umsatz zur reinen Alkylverbindung überhaupt möglich ist, beweist die — allerdings nur bei einem Ansatz und in geringer Menge geglückte — Isolierung der Triverbindung. Wir verschieben indes die Mitteilung über das Trithienylbor, bis seine Darstellung reproduzierbar ist, obwohl wir die Konstitution durch Darstellung der Natriumverbindung, des ebenfalls luft-empfindlichen Ammoniakats und durch die Oxydation zu Thienylborsäure ziemlich sichergestellt haben.

Beschreibung der Versuche.

Bezüglich des als Ausgangsmaterial dienenden α -Brom-thiophens sei zu der früher⁶⁾ gegebenen Vorschrift bemerkt, daß man zum Extrahieren der essigsauren wäßrigen Schicht statt Äther besser Petroläther verwendet, weil ersterer zu viel Essigsäure löst. Vor dem Entsäuern mit Kaliumcarbonat empfiehlt sich ein Überdestillieren des mit Chlorkalzium getrockneten Rohproduktes im Vakuum bis 100° Badtemperatur, um der Entstehung schlammiger Produkte, die bisweilen die Trennung der Schichten im Scheidetrichter erschweren, vorzubeugen.

Tetra- α -thienylgermanium, $(C_4H_3S)_4Ge$.

Zur Darstellung läßt man, wie bei der entsprechenden Siliciumverbindung, die Grignard-Lösung im Überschuß und unter geeigneten Bedingungen⁷⁾ einwirken. In die Magnesiumverbindung aus 10 g α -Brom-thiophen in 50 ccm absol. Äther wurde eine Lösung von 1 g Germaniumtetrachlorid (30% d. theoret. Menge⁸⁾) in 20 ccm absol. Äther eingetropft. Nach Ablauf der ziemlich heftigen Einwirkung wurde die gelbe Lösung 1 Stde. unter Rückfluß im Sieden gehalten. Alsdann wurde der Äther abdestilliert, zu der hinterbleibenden Masse 40 ccm absol. Toluol⁹⁾ zugegeben und abermals 10 ccm Flüssigkeit (zum größten Teil Äther) abdestilliert. Die hinterbleibende Lösung wurde 10 Stdn. im Ölbad gekocht und nach dem Erkalten mit 20 ccm 0.5-proz. Salzsäure versetzt¹⁰⁾. Die Flüssigkeit wurde

⁶⁾ B. 62, 1710 [1929].

⁷⁾ Es ist hierbei wohl neben der Temperatur-Erhöhung die Begünstigung einer unlöslichen Abscheidung des Magnesiumhalogenids für den Ablauf der Reaktion wirksam. Ob die schwer verlaufende letzte Reaktionsphase auf diese Weise direkt zwischen Trithienyl-germaniumhalogenid und Thienylmagnesiumbromid erfolgt, oder ob das Dithienylmagnesium, das sich nach den neuesten Arbeiten von W. Schlenk sen. u. jun., B. 62, 920 [1929], 64, 734 [1931], sicherlich in der Lösung vorfindet, reaktionsfähiger ist, soll hier nicht entschieden werden.

⁸⁾ Auf 100% Ausbeute an reaktionsfähiger Magnesiumverbindung berechnet; die tatsächliche Ausbeute war geringer, lag aber meist über 80%. Hier, wie allgemein, scheint es für die Ausbeute an organischer Magnesiumverbindung vorteilhaft, dem Alkylhalogenid das Magnesium in einem gewissen Überschuß darzubieten, damit sich, besonders gegen Schluß der Einwirkung, infolge einer genügend großen Magnesium-Oberfläche die Hauptreaktion nicht durch schädliche Nebenreaktionen überholen läßt.

⁹⁾ vergl. Tabern, Orndorff u. Dennis, Journ. Amer. chem. Soc. 47, 2040 [1925].

¹⁰⁾ Die hierbei auftretende Entwicklung von Schwefelwasserstoff zeigte sich auch bei der Darstellung anderer Thienyl-elementverbindungen.

mit Benzol ausgeschüttelt; der dunkelgelbe Extrakt lieferte durch übliche Aufarbeitung eine gelbbraune, später grünliche, nach Dithienyl riechende Krystallmasse, die durch Lösen in wenig heißem Benzol und Einfiltrieren in die doppelte Menge Alkohol gereinigt wurde. Völlig farblos wurde das Produkt durch mehrfaches Umkrystallisieren unter Verwendung von Tierkohle erhalten. Ausbeute: 1.35 g (72% d. Th., bezogen auf GeCl_4).

0.1841 g Sbst.: 0.4092 g BaSO_4 . — 0.0965 g Sbst.: 0.2136 g BaSO_4 (nach Carius). — 0.1657 g Sbst.: 0.2841 g CO_2 , 0.0445 g H_2O (mit PbCrO_4 verbrannt). — 0.0831 g Sbst.: 0.0211 g GeO_2 (mit H_2SO_4 und HNO_3 abgeraucht und geglüht).

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{S}_4\text{Ge}$ (404.93). Ber. C 47.41, H 2.99, S 31.67, Ge 17.93.
Gef. „ 46.76, „ 3.00, „ 30.53, 30.40, „ 17.62.

Das Tetra- α -thienylgermanium krystallisiert in doppelbrechenden, langen, biegsamen Nadeln, die bei 146.5–147.5° (unkorr.), 149–150° (korr.) zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen. Leicht löslich in Benzol und Toluol, mäßig in Aceton, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, schwer in Äther, sehr schwer in Methanol und kaltem Äthanol, unlöslich in Petroläther und Wasser.

Tri- α -thienylantimon, $(\text{C}_4\text{H}_3\text{S})_3\text{Sb}$.

Wegen der Empfindlichkeit der Verbindung gegen Luft-Sauerstoff wurde die Darstellung unter Luft-Ausschluß durchgeführt, wobei die in früheren Arbeiten¹¹⁾ beschriebenen Methoden Anwendung fanden. — In die Magnesiumverbindung aus 10 g Brom-thiophen in 70 ccm absol. Äther wurde eine Lösung von 4.0 g Antimontrichlorid (86% d. ber. Menge) eingetropft. An der Einfallsstelle entstand eine weiße Trübung, die beim Umschütteln wieder verschwand. Zur Vervollständigung der lebhaften Umsetzung wurde 1½ Std. im Wasserbade gekocht, alsdann etwas mehr als die ausreichende Menge luft-freien Wassers zugegeben und die gelbe, ätherische Schicht in einen mit Stickstoff gefüllten Kolben auf Chlorcalcium gegossen. Der Äther wurde zur Hälfte abdestilliert und der Rest vom Chlorcalcium in einen kleineren Kolben abgegossen. Nach Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum krystallisierte das Trithienylantimon schon in gelben Nadeln aus, wurde aber noch bei 2.5 mm Druck im Stickstoffstrom destilliert. Sdp. 197–198° (unkorr.). Zur weiteren Reinigung des gelben Destillats wurde in Petroläther gelöst, mit gereinigter und entlüfteter Tierkohle 20 Min. zum Sieden erhitzt und — alles unter Luft-Ausschluß — durch einen Glasfiliertiegel an der Saugpumpe filtriert. Aus dem Filtrat schied sich sofort das Trithienylantimon als völlig farbloses Öl ab; nach kurzer Zeit krystallisierte es, wurde abgesaugt, im Vakuum getrocknet und zur Aufbewahrung in geschmolzenem Zustand auf Ampullen unter Stickstoff gefüllt. Ausbeute: 5.4 g (83% d. Th.).

0.5379 g Sbst.: 0.7594 g CO_2 , 0.1178 g H_2O . — 0.4797 g Sbst.: 0.6732 g CO_2 , 0.1328 g H_2O (beide mit PbCrO_4 verbrannt). — 0.2636 g Sbst.: 0.5005 g BaSO_4 (nach Carius, im Filtrat von Antimonoxyd gefällt). — 0.1895 g Sbst. verbrauchten nach Aufschluß 10.24 ccm n_{10} -Jodlsg.¹²⁾.

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{S}_3\text{Sb}$ (371.01). Ber. C 38.81, H 2.44, S 25.92, Sb 32.82.
Gef. „ 38.50, 38.27, „ 2.45, 3.10, „ 26.08, „ 32.90.

¹¹⁾ E. Krause u. P. Nobbe, B. **63**, 936 [1930]; E. Krause u. P. Dittmar, B. **63**, 2403 [1930]. ¹²⁾ Nach Sudhamoy Ghosh, C. **1929**, I 680.

Das Tri- α -thienylstibin bildet doppelbrechende Prismen und derbere Krystalle mit rhombischen Begrenzungs-Flächen. Es schmilzt bei 49–49,5° zur farblosen Flüssigkeit. Sehr leicht löslich in Äther, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, etwas weniger leicht in Benzol, Methanol, Äthanol und Petroläther. Das Stibin verursacht an empfindlichen Stellen der Haut Brennen und Rötung.

In ätherischer Lösung wird es durch längere Behandlung mit Luft in ein ätherunlösliches Oxydationsprodukt verwandelt, das keine organischen Bestandteile mehr enthält. — Eine benzolische Lösung von Trithienylantimon lieferte beim Schütteln mit 3-proz. Wasserstoffperoxyd ein weißes Produkt, das abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum über P_2O_5 getrocknet wurde. Im benzolischen Filtrat war Thiophen nachweisbar. Der Körper enthielt auch nach sehr reichlichem Waschen noch Wasserstoffperoxyd (Gelbfärbung mit Titanschwefelsäure). Mit konz. Halogenwasserstoffsäure bildeten sich Antimon(III)-halogenid und Halogen-thiophen. Das Produkt zersetzte sich bei 227,5° (unkorr.), 234° (korr.) explosions-artig; bei Zimmer-Temperatur war es nach 1 Jahr bis auf die schwächere Peroxyd-Reaktion und den etwas niederen Schmelzpunkt noch unverändert. In der Gasflamme blitzte es unter Entwicklung von Zwiebelgeruch ab. Die Analysen ergaben etwas vom Waschen abhängige Werte: für Sb 41.3, 40.47, 39.41, für S 18.2, 18.14, 18.54. Sie stimmen nicht ausreichend für einheitliche Stibinoxyde oder -peroxyde.

Tri- α -thienylantimondichlorid, $(C_4H_3S)_3SbCl_2$: Zu einer ätherischen Lösung von Trithienylantimon wurde die ber. Menge Chlor, in CCl_4 gelöst, zugegeben, worauf das Dichlorid alsbald auskrystallisierte. Es wurde in Benzol gelöst und durch Zusatz von Petroläther erneut zur Krystallisation gebracht.

0.2279 g Sbst.: 0.3558 g $BaSO_4$ (nach Carius). — 0.1563 g Sbst. verbrauchten nach Aufschluß 7.15 ccm n_{10}^{20} -Jodlsg.¹²⁾.

$C_{12}H_9Cl_2S_3Sb$ (441.92). Ber. S 21.76, Sb 27.55. Gef. S 21.44, Sb 27.85.

Das Trithienylantimondichlorid krystallisiert in langen, doppelbrechenden Nadeln (6-seitige Prismen). Es schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 222,5° (unkorr.), 229° (korr.) unt. Zers. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, ziemlich leicht in Aceton, umkrystallisierbar aus einer reichlichen Menge Alkohol, schwer löslich in Äther, sehr schwer in Petroläther. Wasser hydrolysiert teilweise.

Tri- α -thienylantimondibromid, $(C_4H_3S)_3SbBr_2$: Eine ätherische Lösung von Trithienylantimon wurde solange mit einer Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff versetzt, bis die Bromfarbe eben beständig blieb. Das rein weiß auskrystallisierende Dibromid wurde analog dem Dichlorid umkrystallisiert. Doppelbrechende, rechtwinklig begrenzte Blättchen. Schmp. 178,5° (unkorr.), 182,5° (korr.); von 210° ab braun, von 230° an stetige Zersetzung.

0.2345 g Sbst.: 0.2293 g CO_2 , 0.0379 g H_2O (mit $PbCrO_4$). — 0.2187 g Sbst.: 0.2814 g $BaSO_4$ (nach Carius).

$C_{12}H_9Br_2S_3Sb$ (530.84). Ber. C 27.13, H 1.71, S 18.12. Gef. C 26.67, H 1.81, S 17.67.

Einwirkung von Jod auf Trithienylantimon: Versetzt man eine ätherische Lösung von Trithienylstibin so lange mit ätherischer Jodlösung, bis die Jodfarbe eben bestehen bleibt, so erhält man in wenigen Sekunden einen zinnoberfarbenen Niederschlag, der sich als Antimontrijodid erweist; das Filtrat enthält, neben Spuren von SbJ_3 , Jod-thiophen. Auch die Verwendung der berechneten Menge Jod führte nicht zu dem gesuchten Dijodid.

Tri- α -thienylantimonoxyd wurde aus dem Bromid mit Kalilauge in heißer alkohol. Lösung als weißes Pulver erhalten, das nach dem Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Äther und Trocknen bei 211° (unkorr.), 217° (korr.) unt. Zers. schmolz. Im Verlauf eines Jahres verlor es an der Luft die organischen Bestandteile. Die benzolische Lösung lieferte beim Schütteln mit 10-proz. Chlor- oder 22.5-proz. Bromwasserstoffsäure wieder die Halogenide zurück. Beim Schütteln einer wäßrigen Suspension des Oxyds mit Jodwasserstoffsäure trat im ersten Augenblick Jodabscheidung ein; alsdann hellte sich die Farbe wieder auf, indem das Jod in dem oben angegebenen Sinne verbraucht wurde. — Die Umsetzung des Trithienylantimon-dihalogenids mit der berechneten Menge frisch gefällten Silberoxyds in wäßriger Suspension, die bei etwa 80° lebhaft einsetzte, führte nicht zum Trithienylantimonoxyd, sondern unter Abspaltung der organischen Liganden zu Antimonoxyd.

Einwirkung von Silbernitrat auf Trithienylantimon: Eine alkohol. Lösung von Trithienylantimon wurde mit wenig alkohol. Silbernitrat versetzt. Hierbei bildete sich zunächst nur eine weiße Trübung; nach wenigen Minuten aber schieden sich lange, rein weiße Krystalle ab, wahrscheinlich ein Additionsprodukt von Silbernitrat an Trithienylantimon. Auf Zusatz von weiterem Silbernitrat verschwanden die Krystalle unter Abscheidung hellgelber Flocken.

Die im folgenden beschriebenen Reaktionen des früher dargestellten

Wismuttri- α -thienyls

sollen hier nachgetragen werden, um einen Vergleich mit denen der Antimonverbindung zu ermöglichen.

Einwirkung von Sauerstoff: Während festes Trithienylwismut im Verlauf von etwa 2 Monaten in Wismutoxyd übergeht¹³⁾ und nach dieser Zeit nach Dithienyl riecht, gab eine benzolische Lösung von Trithienylwismut auch bei tagelangem Durchleiten von trockener Luft nur eine sehr geringe Trübung. Ebenso wurde die Lösung auch durch 40-stdg. Einwirkung von 3-proz. Wasserstoffperoxyd fast nicht verändert. Die benzolische Schicht wurde zwar dunkel gefärbt, doch wurde der weitaus größte Teil als unverändertes Trithienylwismut zurückgewonnen (Misch-Schmp.).

Einwirkung von Halogen: Eine Lösung von 1 g Trithienylwismut in 40 ccm CCl₄ wurde mit einer Lösung von Chlor (Brom, Jod) in CCl₄ versetzt. Hierbei fiel sofort ein flockiger, grauweißer (blaugrüner, dunkelbrauner) Niederschlag aus, der sich als fast frei von organischer Substanz erwies. Die Lösungen verbrauchten Halogen über die für das Trithienylwismutdihalogenid berechnete Menge hinaus. Die Thienylgruppen wurden als Halogen-thiophen abgespalten.

Einwirkung von Silbernitrat: Eine kalt gesättigte, alkohol. Lösung von Trithienylwismut gab mit alkohol. Silbernitrat-Lösung augenblicklich eine hochgelbe, flockige Fällung, die beim Kochen mißfarbig wurde.

Wir haben ferner unsere Versuche über die

Zinn- und Blei- α -thienyle

ergänzt: Alkohol. Silbernitrat-Lösung erzeugt mit einer benzol-alkohol. Lösung von Triphenyl-thienyl-zinn eine gelbe, zersetzliche Fällung, analog der früher¹⁴⁾ beschriebenen Reaktion mit der Bleiverbindung. Auch eine alkohol. Lösung von Tetrathienylblei gibt augenblicklich eine gelbe

¹³⁾ B. 62, 1713 [1929].

¹⁴⁾ B. 62, 1716 [1929].

Fällung, ebenso Tetrathienylzinn, sofern man mit heiß gesättigter Lösung arbeitet. In verd. Lösung bleibt mitunter die Fällung aus, wie wir früher¹⁵⁾ berichteten. — Heiße alkoholische Quecksilberchlorid-Lösung gibt mit heiß gesättigten, alkohol. Lösungen von Triphenyl-thienyl-zinn und -blei beim Erkalten eine reichliche Krystallisation von Phenyl-quecksilberchlorid, Schmp. 252°; bei der Bleiverbindung entsteht außerdem eine in Alkohol unlösliche Fällung. Tetrathienylzinn gibt eine allmähliche Krystallisation von Thienyl-quecksilberchlorid, Schmp. 183°. Tetrathienylblei erzeugt mit Quecksilberchlorid in heißer alkohol. Lösung augenblicklich eine Gelbfärbung, die nach wenigen Sekunden verschwindet, wobei sich Blei(II)-chlorid abscheidet. Gießt man die gelbe alkohol. Lösung unmittelbar nach ihrer Herstellung in Wasser, so bildet sich eine braune Suspension von Bleidioxid. Aus benzolischer Lösung erhält man mitunter als Fällung eine zartgelbe, brennbare, halogen-haltige Bleiverbindung, die sich in absol. Alkohol beim Erwärmen löst; nach wenigen Sekunden scheidet sich auch hier aus der heißen Lösung weißes Blei(II)-chlorid ab.

Di- α -thienyltellur. $(C_4H_3S)_2Te$,

ließ sich aus dem früher¹⁶⁾ beschriebenen Rohprodukt, einem gelben, später erstarrenden Öl, rein gewinnen durch Waschen der ätherischen Lösung mit wenig Wasser, Trocknen mit Chlorcalcium und längeres Kochen mit Tierkohle. Das Filtrat ergab beim Eindunsten fast farblose, doppelbrechende, zu strahligen Bündeln vereinigte Nadeln. Eine Reinigung durch fraktionierte Destillation erschien uns bei der geringen, zur Verfügung stehenden Menge nicht zweckmäßig.

0.1110 g Sbst.: 0.1750 g $BaSO_4$ (nach Carius).

$C_8H_6S_2Te$ (293.67). Ber. S 21.83. Gef. S 21.65.

Das Tellurdithienyl ist in den meisten organischen Medien, wie Äther, Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, auch Petroläther, leicht löslich; mäßig löslich in Aceton, Methanol, Äthanol; auf Zusatz von Wasser zu den letztgenannten Lösungsmitteln fällt es zunächst ölig aus. Es schmilzt bei 50.5° zu einer hellgelben Flüssigkeit, die von 190° an tiefbraun wird und sich gegen 220° völlig zersetzt. Die ätherische Lösung von Dithienyltellur wird beim Durchleiten von Luft trübe unter Bildung eines gelblichweißen Niederschlags. Mit 3-proz. Wasserstoffperoxyd entsteht nach kurzer Zeit eine weiße Fällung. Alkoholische Silbernitrat-Lösung gibt eine Ausscheidung weißer Krystalle, die sich beim Erhitzen auflösen und zersetzen. Beim Schütteln mit kalt gesättigter Quecksilberchlorid-Lösung gibt die ätherische Lösung von Tellurdithienyl einen gelben, in den gebräuchlichen Medien sehr schwer löslichen Niederschlag. Durch Lösen in viel siedendem Alkohol und Fällen mit Wasser erhält man citronengelbe Flocken, die sich beim Erhitzen zersetzen, ohne zu schmelzen. Die Analysenwerte stimmten nach dem S-Gehalt ziemlich gut auf ein Additionsprodukt $(C_4H_3S)_2Te:::HgCl_2$, ergaben aber für die Formel 4% zu viel Quecksilber.

Di- α -thienyltellur-Jodmethylat, $(C_4H_3S)_2Te:::CH_3J$, bildet sich bei mehrtägigem Aufbewahren einer Lösung von Tellurdithienyl in überschüssigem Methyljodid in verschlossenem Gefäß bei Zimmer-Temperatur.

¹⁵⁾ B. 60, 1583 [1927].

¹⁶⁾ B. 62, 1714 [1929].

Der gelbe Niederschlag wurde zur Entfernung etwa über die Formel hinaus addierten¹⁷⁾ Methyljodids einige Stunden mit Äther digeriert, dann abfiltriert und getrocknet. Orangefarbenes Pulver von intensivem Geruch, der sicherlich durch den Zerfall in die Komponenten bedingt ist. Im Zusammenhang damit erhält man je nach der Schnelligkeit des Erhitzens verschiedene Schmp. 106°, 111°, 115°. Unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln; bei langem Kochen tritt zwar teilweise Lösung, aber unter Spaltung in die Komponenten ein. So ergab die Extraktion mit siedendem Chloroform nur Dithienyltellur. Der Rückstand hiervon wurde noch 12 Stdn. mit Äther digeriert und dann analysiert.

0.2156 g Sbst.: 0.2314 g BaSO₄ (nach Carius).

C₈H₈JS₂Te (435.62). Ber. S 14.72. Gef. S 14.74.

Einwirkung von Dithienyltellurdijodid auf Methyl-magnesiumjodid: Beim Eintragen von 4 g fein gepulvertem Dithienyltellurdijodid in die Magnesiumverbindung aus 3 g Methyljodid in 30 ccm absol. Äther setzte sich das Dijodid unter lebhaftem Aufsieden des Äthers schnell zu einem löslichen Produkt um. Die klare Lösung wurde 2 Stdn. gekocht, dann mit 7 ccm Wasser versetzt und die ätherische Schicht durch ein mit Chlorcalcium gefülltes Filtergerät filtriert. Das Filtrat enthielt nur Tellurdithienyl. — Ebenfalls sehr leicht erfolgt die Reduktion der Dithienyltellurdihalogenide durch Schütteln mit Natriumthiosulfat in wäßrig-alkohol. Lösung bei Zimmer-Temperatur.

α -Thienylborsäure, (C₄H₃S)B(OH)₂ · H₂O.

Der im folgenden beschriebene Versuch sollte ursprünglich zur Darstellung von Tri- α -thienylbor dienen. In die Magnesiumverbindung aus 82 g (1/2 Mol.) α -Brom-thiophen in 250 ccm absol. Äther wurde eine Lösung von Borfluorid (aus 30 g KBF₄ · B₂O₃-Gemisch und 50 ccm konz. Schwefelsäure entwickelt) in 125 ccm absol. Äther eingetropft. Gegen Ende des Eintragens fiel unter starker Wärme-Entwicklung eine graue, krümelige Masse aus. Die überstehende, klare, gelbe ätherische Lösung, die nach 1 1/2 stdg. Kochen auf dem Wasserbade ohne vorherige Zugabe von Wasser unter Luft-Ausschluß abdekantiert wurde, enthielt keine nennenswerte Menge einer Borverbindung, obgleich Bortrithienyl nach anderen Versuchen in Äther sehr leicht löslich ist. Da eine Aufarbeitung der krümeligen Masse durch direkte Vakuum-Destillation kaum Erfolg versprach — die Kostbarkeit des Ausgangsmaterials verbot eine Verfolgung aussichts-ärmer Möglichkeiten —, wurde sie mit Äther übergossen und durch tropfenweise Zugabe von Wasser zerlegt (Schwefelwasserstoff-Entwicklung). Der Äther färbte sich goldgelb und hinterließ nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und Eindampfen im Vakuum eine gelbe, schmierige Masse von eigentümlichem Geruch. Aus ihr ließ sich durch Aufstreichen auf Ton ein festes, weißes Produkt gewinnen, das nach Umlösen aus Wasser (Eindunsten der kalt gesättigten Lösung im Vakuum-Exsiccator) Thienylborsäure-Monohydrat ergab.

0.1021 g Sbst.: 0.1659 g BaSO₄ (nach Carius).

C₄H₃O₃SB (145.93). Ber. S 21.97. Gef. S 22.32.

Die Thienylborsäure ist in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich; sauerstoff-haltige, wie Äther, Alkohol, Aceton, Dioxan, lösen leichter als sauerstoff-freie, wie Benzol, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff

¹⁷⁾ Im Hinblick auf die Phenylverbindung, bei der sich zunächst ein an Methyljodid reicheres Produkt bildet, vergl. Lederer, A. **399**, 260 [1913].

und Chloroform. Petroläther löst praktisch nichts. Aus Wasser krystallisiert die Säure mit 1 Mol. Krystallwasser in weißen, zu Sternchen vereinigten Nadeln, Schmp. 132° (unkorr.), 134° (korr.). Es ist schwierig, das Hydrat völlig einheitlich zu erhalten. Auch die gänzliche Entwässerung zum Thienylboroxyd stößt auf Schwierigkeiten; jedenfalls führt das Erhitzen in der Trockenpistole nicht zum Ziel, weil bei der notwendigen Temperatur von 100° schon teilweise Zersetzung eintrat (s. a. unten Versuch 6). — Beim Umkrystallisieren aus Benzol mit Zusatz von Petroläther erhält man eine wasser-ärmere, nicht einheitliche Säure von höherem, unscharfem Schmelzpunkt.

Die wäßrige Lösung von Thienylborsäure gab die folgenden Reaktionen: 1. Mit Salzsäure und Curcupapier Borsäure-Reaktion. — 2. Mit Mercurichlorid-Lösung fällt augenblicklich ein weißer Niederschlag von Thienyl-quecksilberchlorid, Schmp. 183° . — 3. Permanganat-Lösung wird sofort entfärbt. — 4. Silbernitrat-Lösung erzeugt zuerst eine milchige, im durchfallenden Licht gelbe Trübung. Auf Zusatz eines Tropfens Ammoniak fallen reichlich gelbe Flocken aus, die sich beim Kochen lösen und zersetzen. — 5. 3-proz. Wasserstoffperoxyd gibt erst beim Erwärmen Gelbfärbung unter Entwicklung eines charakteristischen Geruches (Oxy-thiophen?). — 6. Je 0.01 g Thienylborsäure wurden in 5 ccm Wasser gelöst und in 2 Reagensgläsern unter Durchleiten von Luft bzw. Stickstoff im Wasserbade auf etwa 90° erhitzt. Alle halbe Stunde wurde eine Probe mit Quecksilberchlorid durch Tüpfeln auf Thienylborsäure geprüft. Die Probe wurde in beiden Fällen nach etwa 6 Stdn. undeutlich und blieb bei längerem Erhitzen schließlich aus. Die eingedunstete Lösung ergab Borsäure.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sprechen wir für die Bewilligung von Mitteln unseren besten Dank aus.

152. O. Lutz und Br. Jirgensons: Über eine einfache Methode der Zuteilung optisch aktiver Oxy-säuren zur Rechts- oder Linksreihe, I. Mitteil.: Einbasische Säuren.

[Aus d. Laborat. für Landwirte u. Mediziner d. Lettländ. Universität zu Riga.]

(Eingegangen am 29. Februar 1932.)

Vor kurzem¹⁾ haben wir gezeigt, daß die natürlichen, optisch aktiven α -Amino-säuren zur Linksreihe gehören. Von den noch fehlenden, schwerer zugänglichen Verbindungen aus Eiweiß ist ein Teil bereits ebenfalls untersucht worden, und die Resultate sollen in Kürze mitgeteilt werden. Sie fallen mit den früher beschriebenen zusammen.

Schwieriger ist die einheitliche Bewertung der Oxy-säuren. Der Drehwert ist unter gewöhnlichen Bedingungen häufig sehr gering, wie bei der Milchsäure, Glycerinsäure und anderen, und auch wenig charakteristisch. Um sie zu charakterisieren, mußte nach besonderen Mitteln gesucht werden.

Bei den Amino-säuren liegen die Verhältnisse einfacher. Die Carboxyl- und Aminogruppe bilden zum Teil innere Salze von prägnantem Drehwert. Durch Säuren und Basen werden sie aufgespalten, und man erhält Salze von anderem Drehwert. Aus der Richtung und Art der Gesamtheit dieser Werte, graphisch dargestellt, erhält man Drehkurven, die einerseits für Linkssäuren und andererseits für die Rechtssäuren je von besonderer, charakteristischer Form sind.

¹⁾ B. 63, 448 [1930], 64, 1221 [1931]; vergl. a. B. 62, 1916 [1929].