

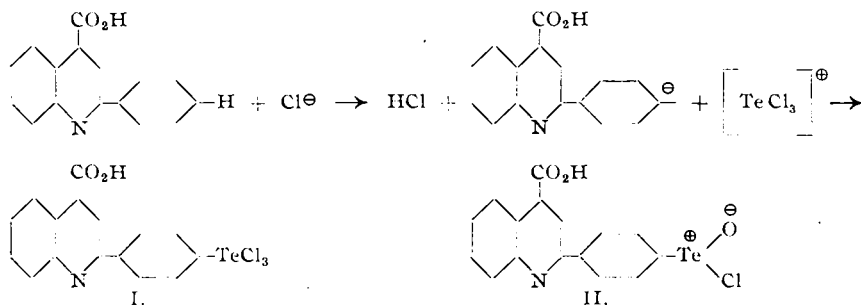
176. Ludwig Reichel und Karl Ilberg †: Über die Einwirkung von Tellurtetrachlorid auf Verbindungen mit cyclisch gebundenem Stickstoffatom. Organometallverbindungen, III. Mitteilung*).

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Karlsruhe u. d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Lederforsch., Dresden.]

(Eingegangen am 14. September 1943.)

In der vorliegenden Arbeit wurde geprüft, wie sich Verbindungen mit cyclisch gebundenem Stickstoff gegen Tellurtetrachlorid verhalten. Von nicht kondensierten und kondensierten 5-Ring-Systemen ergaben z. B. Tetraphenyl-pyrrol, Indol, 2-Phenyl- und 4-Phenyl-indol, Carbazol, Benzoyl-carbazol, Phenyl-carbazo-acridin gelbe bis gelbgrüne Molekülverbindungen, welche sich an feuchter Luft zersetzen. Diese Molekülverbindungen, wie auch die folgenden weiteren wurden nicht genauer untersucht.

Bei nicht kondensierten 6-Ring-Systemen bildeten z. B. Pyridin, 2-Phenyl- und 4-Phenyl-pyridin ebenfalls nur gelbe, unbeständige Molekülverbindungen. Von kondensierten Pyridinsystemen lieferten z. B. Chinolin, 8-Phenyl-chinolin, 8-Oxy-chinolin, 8-Oxy-6-methoxy-chinolin, 2-Oxy-chinolin-carbonsäure-(4), sowie deren Säurechlorid, Säureamid und das noch nicht beschriebene Diäthylamid wiederum unbeständige Molekülverbindungen. 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) (Atophan) reagierte dagegen unter Bildung des 4-[4-Carboxy-chinoly-(2)]-phenyltellurtrichlorids (I). Im Atophan ist demnach der Wasserstoff einer CH-Gruppe so beweglich, daß bei der Einwirkung des Tellurtetrachlorids das Chloranion der polaren Struktur $[\text{TeCl}_3]^{\oplus}\text{Cl}^{\ominus}$ dem C-Atom ein Proton entzieht. An das gebildete C-Anion lagert sich der positiv geladene Rest $[\text{TeCl}_3]^{\oplus}$ an:



Das Tellurtrichlorid wurde durch Wasser in das Oxochlorid II umgewandelt. Aus diesem konnte mit Natronlauge im Gegensatz zu Oxochloriden der aromatischen Reihe¹⁾ das Natriumsalz der entsprechenden Tellurinsäure nicht erhalten werden, da der Tellurrest sofort in Form von Natriumtellurit herausgespalten wird. Ebenso ging mit Kaliummetabisulfit kein Ditellurid¹⁾ hervor, sondern es wurde sofort elementares Tellur ausgeschieden und Atophan zurückgebildet.

Aus diesen Reaktionen ergibt sich, daß die Ladungsverteilung der C-Te-Bindung stark unsymmetrisch ist, so daß der Tellurrest leicht abgespalten werden kann.

Die Umsetzung von 2-Phenyl-4-amino-chinolin mit Tellurtetrachlorid führte zum 4-[4-Amino-chinoly-(2)]-phenyltellurtrichlorid. Aus dieser Ver-

*) II. Mitteil. voranstehend.

¹⁾ I. Mitteil.: A. 523, 211 [1936].

bindung spaltete bereits Wasser den Tellurrest heraus. Daraus folgt: Befindet sich in 2-Phenyl-chinolin an Stelle der Carboxylgruppe eine Aminogruppe, so bewirkt diese eine noch stärkere elektrische Unsymmetrie der C-Te-Bindung.

Von kondensierten mehrkernigen Pyridinsystemen lieferten Indeno-1':2':2.3-chinolin (Fluorencinolin), Acridin und 3.6-Diamino-10-methyl-acridiniumchlorid (Trypaflavin) Molekülverbindungen. 9-Phenyl-acridin ergab schon bei gewöhnlicher Temperatur unter lebhafter Reaktion die Tellurtrichlorid-Verbindung. Hier läßt sich also Wasserstoff einer CH-Gruppe, der vom Heteroatom durch mehrere C=C-Bindungen getrennt ist, gegen das TeCl_3 -Ion austauschen.

Aus 2-Phenyl-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4) („ α -Phenyl- β -naphthocinchoninsäure“) entstand ebenfalls die Tellurtrichloridverbindung. Aus den beiden letzten Verbindungen konnten die Oxochloride, aber nicht die Tellurinsäuren und die Ditelluride dargestellt werden.

Von den untersuchten Verbindungen lieferten mit Tellurtetrachlorid nur solche die entsprechenden Tellurtrichloridverbindungen, welche genügend beweglichen Wasserstoff enthalten. In sämtlichen gewonnenen Tellurverbindungen ist die C—Te-Bindung stark elektro-unsymmetrisch, so daß sie leicht aufgespalten werden kann. Wie die Elektronenbindungszustände durch das Heteroatom und Substituenten beeinflußt werden, soll im einzelnen erst näher diskutiert werden, wenn zu gegebener Zeit weiteres Versuchsmaterial vorliegt.

Beschreibung der Versuche.

1) 4-[4-Carboxy-chinoly-(2)]-phenyltellurtrichlorid: 5 g 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) werden mit 5 g Tellurtetrachlorid¹⁾ in 100 ccm trockenem Tetrachlorkohlenstoff 2 Stdn. am Rückflußkühler unter Ausschluß feuchter Luft auf dem Wasserbad erhitzt. Die Reaktion setzt sofort unter starker HCl-Entwicklung ein, und aus der Lösung scheiden sich schon während des Erhitzens gelbe Krystalle der Tellurverbindung aus. Diese werden abgesaugt und mit trockenem Tetrachlorkohlenstoff nachgewaschen. Ausb. 4.2 g (47.6% d. Th.). Zur weiteren Reinigung wird die Substanz aus Eisessig umkrystallisiert. Gelbe Nadeln vom Schmp. 237°.

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NCl}_3\text{Te}$ (482.1). Ber. C 39.84 H 2.07. Gef. (bei 95° im Vak. getrocknetes Präp.²⁾) C 39.58, H 2.09.

2) 4-[4-Carboxy-chinoly-(2)]-phenyltelluroxochlorid: 2 g von 1) werden in 10 ccm Wasser eingerührt, das sofort gebildete Oxochlorid abfiltriert und mit viel Wasser nachgewaschen. Ausb. quantitativ. Aus Eisessig weiße Nadeln vom Schmp. 179°.

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{NClTe}$ (437.2). Ber. C 44.94, H 2.34. Gef. C 44.78, H 2.60.

3) 4-[4-Amino-chinoly-(2)]-phenyltellurtrichlorid. In 60 ccm trockenem Tetrachlorkohlenstoff werden 3 g 4-Amino-2-phenyl-chinolin³⁾ und 2.7 g Tellurtetrachlorid eingetragen, wobei sich bereits in der Kälte Salzsäure abspaltet. Die Reaktion wird durch 2-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad zu Ende geführt. Das Produkt wird abgesaugt und mit etwas trockenem Tetrachlorkohlenstoff nachgewaschen. Ausb. 2.5 g (45.1% d. Th.). Aus Eisessig gelbe Nadeln, die sich bei 243° zersetzen.

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Cl}_3\text{Te}$ (453.1). Ber. C 39.80, H 2.43. Gef. C 39.95, H 2.66.

²⁾ Sämtliche weiteren Substanzen wurden so getrocknet.

³⁾ R. Pschorr, B. **31**, 1293 [1898].

4) 4-[Acridyl-(9)]-phenyltellurtrichlorid. Zu einer Lösung von 5 g 9-Phenyl-acridin⁴⁾ in 100 ccm trockenem Tetrachlorkohlenstoff werden 5 g Tellurtetrachlorid gefügt. Die Reaktion setzt sofort unter Wärmeentwicklung ein, und das ausgeschiedene Produkt wird nach 30 Min. abgesaugt. Aus Eisessig gelblichbraune Nadeln vom Schmp. 254°. Ausb. 6 g (63.0% der Theorie).

$C_{19}H_{12}NCl_3Te$ (488.1). Ber. C 46.7, H 2.46. Gef. C 46.36, H 2.90.

5) 4-[Acridyl-(9)]-phenyltelluroxochlorid. 2 g von 4) in 20 ccm Wasser suspendiert. Das Oxochlorid wird nach dem Absaugen mehrmals mit Wasser nachgewaschen. Nach dem Umlösen aus Eisessig gelblichweiße Nadeln. Schmp. 276° (Zers.). Ausb. 1.38 g (80% d. Theorie).

$C_{19}H_{12}ONClTe$ (433.2). Ber. C 52.70, H 2.77. Gef. C 52.62, H 2.50.

6) 4-[4-Carboxy-5.6-benzo-chinoly1-(2)]-phenyltellurtrichlorid: 5 g 2-Phenyl-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4)⁵⁾ und 4.5 g Tellurtetrachlorid werden mit 100 ccm trockenem Tetrachlorkohlenstoff 1½ Stdn. am Rückflußkühler auf dem Wasserbad erhitzt. Aus Eisessig gelbgrüne Würfel, die sich zwischen 276° und 280° zersetzen. Ausb. 2.75 g (38% d. Theorie).

$C_{20}H_{12}O_2NCl_3Te$ (532.1). Ber. C 45.10, H 2.26. Gef. C 44.90, H 2.37.

7) 4-[4-Carboxy-5.6-benzo-chinoly1-(2)]-phenyltelluroxochlorid: 2 g von 6) werden in 20 ccm Wasser eingetragen. Aus Eisessig gelbe Nadeln vom Schmp. 302°. Ausb. quantitativ.

$C_{20}H_{12}O_3NClTe$ (477.2). Ber. C 50.36, H 2.52. Gef. C 50.05, H 2.41.

8) 2-Oxy-chinolin-carbonsäure-(4)-diäthylamid: Zu einer Lösung von 5 g des Säurechlorids⁶⁾ in 20 ccm Pyridin werden 3 g Diäthylamin gefügt. Die Reaktion setzt unter starker Wärmeentwicklung und Salzsäureabspaltung ein. Nach dem Abkühlen scheidet sich eine braune Krystallmasse ab, aus der nach dem Umkrystallisieren aus Pyridin weiße Nadeln erhalten werden. Schmp. 325—326°. Ausb. quantitativ.

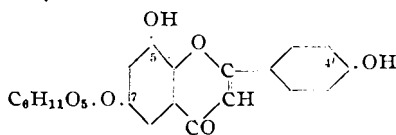
$C_{11}H_{16}O_2N_2$ (244.2). Ber. C 68.86, H 6.56. Gef. C 68.94, H 6.69.

177. Géza Zemplén und Loránd Farkas: Synthese des Genistins.

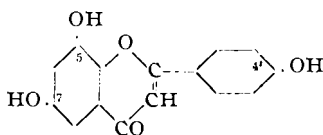
[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Universität Budapest.]

(Eingegangen am 20. August 1943.)

Aus den Kotyledonen der Soja hispida isolierte E. Walz¹⁾ ein Glykosid des Genisteins, das er Genistin nannte und sorgfältig untersuchte, mit dem Ergebnis, daß das Genistin mit 5.7.4'-Trioxy-isoflavon-glucosid-(7) (I) identifiziert wurde.



I, Genistin.



II, Genistein

⁴⁾ A. Bernthsen, A. **224**, 13 [1884].

⁵⁾ O. Döbner u. P. Kuntze, A. **249**, 129 [1888].

⁶⁾ O. Camps, Arch. Pharmaz. **237**, 688 [1899].

¹⁾ A. **489**, 118 [1931].