

88. Heinrich Rheinboldt^{*)} und Geraldo Vicentini: Eine allgemeine Methode zur Darstellung organischer Telluride, I. Mittel.: Symmetrische und unsymmetrische Diaryl-telluride

[Aus dem Departamento de Química der Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras der Universität São Paulo, Brasilien]

(Eingegangen am 11. Oktober 1955)

Es wird eine allgemeine Methode zur Darstellung organischer Telluride beschrieben, die auf der Umsetzung von Organo-quecksilberhalogeniden mit Organo-tellurtrihalogeniden in siedendem Dioxan beruht. Die Methode wird in dieser I. Mittelteil durch die Herstellung von β,β -Dinaphthyl-tellurid und einer Reihe unsymmetrischer Diaryl-telluride belegt.

Es ist noch keine Methode allgemeinen Charakters zur Darstellung aromatischer Telluride bekannt.

Gewisse symmetrische Diaryl-telluride erhält man nach der Methode von K. Lederer¹⁾ in mäßiger Ausbeute durch Umsetzung von Aryl-magnesiumhalogeniden mit sogenannten „Tellur-dihalogeniden“ in Äther oder nach der Methode von F. Krafft²⁾ durch Erhitzen von Quecksilber-diarylen mit Tellur. Die Mehrzahl der bekannten Diaryl-telluride wurde nach ersterer Methode hergestellt³⁾. Die Reaktion von Diazoniumsalzen mit Alkali-telluriden ist dagegen noch nicht zu einer brauchbaren Herstellungsmethode von Diaryl-telluriden ausgestaltet worden⁴⁾.

Wir haben in der Umsetzung von Aryl-quecksilberchloriden in siedendem Dioxan mit Aryl-tellurtrichloriden, die entweder durch Kondensation spezieller aromatischer Verbindungen mit Tellur(IV)-chlorid oder allgemein durch dessen Kondensation mit Aryl-quecksilberchloriden leicht zugänglich sind, eine allgemeine Methode zur Darstellung von Diaryl-telluriden aufgefunden, die diese mit guten Ausbeuten zugänglich macht:



Hierbei scheidet sich das gebildete Quecksilber(II)-chlorid als schwerlösliche Molekelverbindung mit Dioxan⁵⁾ aus, und das entstandene, in Lösung bleibende Diaryl-tellur-dichlorid wird, nach Ausfällen mittels verd. Salzsäure zum Tellurid reduziert, am besten mit geschmolzenem Natriumsulfid-9-hydrat⁶⁾.

^{*)} Herr Prof. H. Rheinboldt ist am 5. Dezember 1955 gestorben.

¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **48**, 1345 [1915].

²⁾ F. Krafft u. R. E. Lyons, Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 1769 [1894]; F. Zeiser, ebenda **28**, 1670 [1895]; R. E. Lyons u. G. C. Bush, J. Amer. chem. Soc. **30**, 834 [1908].

³⁾ K. Lederer, Ber. dtsch. chem. Ges. **48**, 1347, 2051, 2052 [1915], **49**, 335, 341, 345, 1072, 1078, 2002, 2003, 2533, 2664 [1916], **50**, 238 [1917], **52**, 1989 [1919], **53**, 712 [1920]; G. T. Morgan u. F. H. Burstall, J. chem. Soc. [London] **1930**, 2600; E. Krause u. G. Renwanz, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 1713 [1929], **65**, 782 [1932].

⁴⁾ F. P. Mazza u. E. Melchionna, Rend. Accad. Sci. fisiche mat., Napoli [3a] **34**, 54 [1928], C. **1929** I, 1825; W. V. Farrar, Research **4**, 178 [1951].

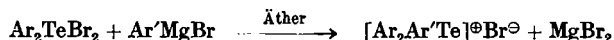
⁵⁾ H. Rheinboldt, A. Luyken u. H. Schmittmann, J. prakt. Chem. [2] **149**, 42 [1937].

⁶⁾ L. Reichel u. E. Kirschbaum, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 1106 [1943].

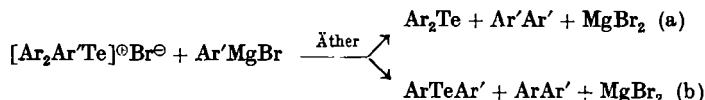
Auf diese Weise läßt sich das nach den bisherigen Methoden nicht zugängliche β, β -Dinaphthyl-tellurid mit einer Ausbeute von 92% erhalten.

In erster Linie interessierten uns jedoch unsymmetrische Diaryl-telluride, da über diese Verbindungsklasse sehr wenig bekannt ist und nur eine einzige Methode prinzipiell allgemeiner Natur, tatsächlich jedoch nur beschränkter Anwendbarkeit, zu ihrer Herstellung vorliegt.

Diese Methode beruht auf dem Erhitzen eines symmetrischen Diaryl-tellur-dibromids (1 Mol.) mit einem großen Überschuß (etwa 5 Moll.) einer ätherischen Lösung eines Arylmagnesiumbromids mit einem von ersteren verschiedenen Arylrest. Hierbei bilden sich zunächst gemischte Triaryltelluronium-bromide:



die durch das überschüssige Grignard-Reagens in Diaryl-telluride und Diaryle gespalten werden. Diese Spaltung kann jedoch entweder nach (a) zu einem symmetrischen oder nach (b) zu einem unsymmetrischen Tellurid oder zur gleichzeitigen Bildung beider führen, und es ist nicht vorauszusehen, welchen Weg sie in einem speziellen Falle nimmt:



Während bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Di-*p*-tolyl-tellur-dibromid nach (b) nur Phenyl-*p*-tolyl-tellurid entsteht, das (in Form des Dibromids) mit einer Rohausbeute von 77.9% erhalten wurde⁷⁾, bildet sich bei der Reaktion von Phenylmagnesiumbromid mit Di-*o*-tolyl-tellur-dibromid bzw. von *o*-Tolylmagnesiumbromid mit Diphenyl-tellur-dibromid nach (a) und (b) ein Gemenge von Phenyl-*o*-tolyl-tellurid und Di-*o*-tolyl-tellurid bzw. Diphenyl-tellurid, aus dem sich das Dibromid des unsymmetrischen Tellurids durch fraktionierte Kristallisation der Telluriddibromide mit schlechter Rohausbeute (etwa 19.5% bzw. 24.7%, Schmp. 112–113° bzw. 102–103°; Schmp. des reinen Telluriddibromids 154–155°!) gewinnen ließ⁸⁾.

Ein offensichtlicher Nachteil dieser somit sehr beschränkten Methode ist ferner der, daß als Ausgangsmaterial das symmetrische Tellurid zur Verfügung stehen muß.

Unsere Methode hat sich zur Herstellung verschiedener Typen unsymmetrischer Diaryl-telluride als allgemein geeignet erwiesen (s. Tafel 1). Die Ausbeuten sind durchweg gut und lassen sich bei der Umsetzung größerer Mengen zweifellos noch verbessern. Alle dargestellten Telluride wurden durch ihre Dichloride, Dibromide und Dijodide charakterisiert (s. Tafel 2), aus denen sich die Telluride durch Reduktion unverändert zurückgewinnen lassen, ohne daß bei den unsymmetrischen Verbindungen eine Dismutation in ein Paar der symmetrischen Telluride beobachtet wurde.

Zur Darstellung der Dichloride ist die Behandlung der Telluride mit Sulfurylchlorid oder Thionylchlorid eine bequemere und vorteilhaftere Methode als die bisher übliche mit Chlor.

Wir danken der Rockefeller Foundation in New York für eine Sachbeihilfe zur Ausführung der Versuche.

⁷⁾ K. Lederer, Ber. dtach. chem. Ges. **49**, 1617 [1916].

⁸⁾ K. Lederer, Ber. dtach. chem. Ges. **53**, 1076 [1920].

Tafel I. Unsymmetrische Diaryl-telluride

| Nr. | Hergestelltes Tellurid | Ausgangsstoffe: | | Ausbeute % | Schmp. | Sdp. | Aussehen | Formel | Mol.-Gew. | Te Ber. | Te Uef. |
|-----|--|---------------------------------|-------------------------------------|------------|--------------|----------------------|---|-------------------------------------|-----------|---------|---------|
| | | ArHgCl | Ar'TeCl ₃ | | | | | | | | |
| 1 | Phenyl-[4-methoxy-phenyl]-tellurid | Phenyl-quecksilberchlorid | [4-Methoxy-phenyl]-tellurtrichlorid | 87 | 60.5 - 61.5° | | gelbstichige Nadeln (aus Äthanol) | C ₁₃ H ₁₂ OTe | 311.8 | 40.93 | 40.91 |
| 2 | Phenyl-[4-phenoxy-phenyl]-tellurid | Phenyl-quecksilberchlorid | [4-Phenoxy-phenyl]-tellurtrichlorid | 70 | | 177°/0.03 Torr | gelbliches Öl | C ₁₈ H ₁₄ OTe | 373.9 | 34.12 | 34.32 |
| 3 | Phenyl-naphthyl-(1)-tellurid | Naphthyl-(1)-quecksilberchlorid | Phenyl-tellurtrichlorid | 80.3 | | 147 - 148°/0.01 Torr | hellgelbes Öl | C ₁₉ H ₁₂ Te | 331.9 | 38.45 | 38.38 |
| 4 | Phenyl-naphthyl-(2)-tellurid | Naphthyl-(2)-quecksilberchlorid | Phenyl-tellurtrichlorid | 75.5 | 49 - 50° | | weiße Blättchen (aus Methanol) | C ₁₉ H ₁₂ Te | 331.9 | 38.45 | 38.26 |
| 5 | [4-Methoxy-phenyl]-naphthyl-(1)-tellurid | Naphthyl-(1)-quecksilberchlorid | [4-Methoxy-phenyl]-tellurtrichlorid | 95 | 72 - 72.5° | | weiße Blättchen (aus Äthanol) | C ₂₁ H ₁₄ OTe | 361.9 | 35.26 | 35.42 |
| 6 | [4-Methoxy-phenyl]-naphthyl-(2)-tellurid | Naphthyl-(2)-quecksilberchlorid | [4-Methoxy-phenyl]-tellurtrichlorid | 83.5 | 87 - 88° | | glänzende, gelbliche Blättchen (aus Methanol) | C ₂₁ H ₁₄ OTe | 361.9 | 35.26 | 35.46 |
| 7 | [4-Phenoxy-phenyl]-naphthyl-(1)-tellurid | Naphthyl-(1)-quecksilberchlorid | [4-Phenoxy-phenyl]-tellurtrichlorid | 70 | 71 - 72° | | weiße Blättchen (aus Methanol) | C ₂₃ H ₁₆ OTe | 424.0 | 30.10 | 30.22 |
| 8 | [4-Phenoxy-phenyl]-naphthyl-(2)-tellurid | Naphthyl-(2)-quecksilberchlorid | [4-Phenoxy-phenyl]-tellurtrichlorid | 87.2 | 69 - 70° | | weiße Blättchen (aus Methanol) | C ₂₃ H ₁₆ OTe | 424.0 | 30.10 | 29.95 |
| 9 | Naphthyl-(1)-naphthyl-(2)-tellurid | Naphthyl-(1)-quecksilberchlorid | Naphthyl-(2)-tellurtrichlorid | 91.5 | 93 - 94° | | weiße Blättchen (aus Methanol) | C ₂₀ H ₁₄ Te | 381.9 | 33.41 | 33.33 |

Tafel 2. Dihalogene der unsymmetrischen Diaryl-telluride

| Nr. | Tellurid | Dichloride | | | Dibromide | | | Mol.-Gew. | Ber. Te | Gef. Te | | |
|-----|-------------------------------|----------------|---|-----------|-----------|---------|----------------|--|---|---------|--------|-------|
| | | Schmp. | Formel | Mol.-Gew. | Ber. Te | Gef. Te | Aussehen | | | | Formel | |
| 1 | Phenyl-[4-methoxy-phenyl]-... | 114 - 115° | C ₁₃ H ₁₀ OCl ₂ Te | 362.7 | 33.34 | 33.29 | 146.5 - 149.5° | gelbstichige Nadeln (Benzol-Petroläther) | C ₁₃ H ₁₂ OBr ₂ Te | 471.7 | 27.05 | 27.21 |
| 2 | Phenyl-[4-phenoxy-phenyl]-... | 128.5 - 129.5° | C ₁₈ H ₁₄ OCl ₂ Te | 444.8 | 28.69 | 28.50 | 156.5 - 158° | gelbe Blättchen (Chloroform-Petroläther) | C ₁₈ H ₁₄ OBr ₂ Te | 533.7 | 23.91 | 24.03 |
| 3 | Phenyl-naphthyl-(1)-..... | 202.5 - 203.5° | C ₁₉ H ₁₂ Cl ₂ Te | 402.8 | 31.98 | 31.50 | 180.5 - 182° | glänzende gelbe Nadelchen (Benzol-Petroläther) | C ₁₉ H ₁₂ Br ₂ Te | 491.7 | 26.95 | 26.02 |

| | | | | | | | | | | | | | |
|---|---------------------------------|--------------|---|-------|-------|-------|----------|--|---|--|-------|-------|-------|
| 4 | Phenyl-naphthyl-(2)..... | 171.5—172.5° | C ₁₀ H ₁₂ Cl ₂ Te | 402.8 | 31.68 | 31.85 | 186 | 187° | zitronengelbe Nadelchen (Eisessig) | C ₁₀ H ₁₂ Br ₂ Te | 491.7 | 25.95 | 26.07 |
| 5 | [4-Methoxy-phenyl]-naphthyl-(1) | 219—220° | C ₁₁ H ₁₀ OCl ₂ Te | 432.8 | 29.14 | 29.42 | 220—222° | glänzende hellgelbe Blättchen (Benzol-Petroläther) | (C ₁₁ H ₁₀ O)Br ₂ Te | 521.7 | 24.46 | 24.35 | |
| 6 | [4-Methoxy-phenyl]-naphthyl-(2) | 129.5—130.5° | C ₁₁ H ₁₄ OCl ₂ Te | 432.8 | 29.48 | 29.28 | 183—164° | hellgelbe Nadelchen (Eisessig) | (C ₁₁ H ₁₄ O)Br ₂ Te | 521.7 | 24.46 | 24.30 | |
| 7 | [4-Phenoxy-phenyl]-naphthyl-(1) | 175—176° | C ₂₂ H ₁₆ OCl ₂ Te | 484.9 | 25.78 | 25.81 | 189—190° | glänzende hellgelbe Blättchen (Benzol-Petroläther) | C ₂₂ H ₁₆ O)Br ₂ Te | 583.8 | 21.56 | 22.02 | |
| 8 | [4-Phenoxy-phenyl]-naphthyl-(2) | 138—139° | C ₂₂ H ₁₆ OCl ₂ Te | 494.9 | 25.78 | 25.58 | 146—147° | hellgelbe Blättchen (Eisessig) | C ₂₂ H ₁₆ O)Br ₂ Te | 583.8 | 21.86 | 21.74 | |
| 9 | Naphthyl-(1)-naphthyl-(2)..... | 232—233° | C ₂₀ H ₁₄ Cl ₂ Te | 452.8 | 28.18 | 28.02 | 215—217° | gelbe Blättchen (Benzol-Petroläther) | C ₂₀ H ₁₄ H ₂ Te | 541.7 | 23.58 | 23.76 | |

Fortsetzung der Tafel 2

| Nr. | Tellurid | Zersp. | Diiodide Aussehen | Formel | Mol.- Gew. | Ber. To | Gef. Te |
|-----|---------------------------------|------------|--|--|---------------|------------|------------|
| 1 | Phenyl-[4-methoxy-phenyl]-... | 168 167° | hell-kupferrote Nadelchen (Benzol-Petroläther) | C ₁₃ H ₁₂ OJ ₂ Te | 565.7 | 22.56 | 22.66 |
| 2 | Phenyl-[4-phenoxy-phenyl]-... | 184.5° | glänzende kupferrote Blättchen (Eisessig) | C ₁₉ H ₁₄ OJ ₂ Te | 627.7 | 20.33 | 20.23 |
| 3 | Phenyl-naphthyl-(1)..... | 212° | kupferrote Blättchen (Eisessig) | C ₁₆ H ₁₂ J ₂ Te | 595.7 | 21.79 | 21.85 |
| 4 | Phenyl-naphthyl-(2)..... | 182° | hellrote Nadelchen wie Nr. 1 (Eisessig) | C ₁₆ H ₁₂ J ₂ Te | 585.7 | 21.79 | 21.86 |
| 5 | [4-Methoxy-phenyl]-naphthyl-(1) | 189° | glänzende phosphorrote Blättchen (Benzol-Petroläther) | C ₁₇ H ₁₄ OJ ₂ Te | 615.7 | 20.73 | 20.71 |
| 6 | [4-Methoxy-phenyl]-naphthyl-(2) | 173—173.5° | glänzende zinnoberrote Nadelchen (Eisessig) | C ₁₇ H ₁₄ OJ ₂ Te | 615.7 | 20.73 | 20.76 |
| 7 | [4-Phenoxy-phenyl]-naphthyl-(1) | 183—184° | glänzende jodähnliche Blättchen (Benzol-Petroläther) | C ₂₃ H ₁₆ OJ ₂ Te | 677.8 | 18.83 | 18.79 |
| 8 | [4-Phenoxy-phenyl]-naphthyl-(2) | 204—206° | glänzende phosphorrote Blättchen (Kohlensäure/dialdehyd-Petroläther) | C ₂₃ H ₁₆ OJ ₂ Te | 677.8 | 18.83 | 18.92 |
| 9 | Naphthyl-(1)-naphthyl-(2)..... | 205° | hellrote Nadelchen wie Nr. 1 (Benzol-Petroläther) | C ₂₀ H ₁₄ J ₂ Te | 635.8 | 20.07 | 20.12 |

Beschreibung der Versuche

Die Tellurbestimmungen werden so ausgeführt, daß etwa 0.1–0.2 g der Substanz etwa 10 bis 15 Min. mit einem Gemisch von 4 cem konz. Schwefelsäure und 1 cem 70-proz. Überchlorsäure in einem Kjeldahl-Kölbchen durch vorsichtiges Erhitzen digeriert wird. Dann erhitzt man etwa 30 Min. stärker bis zur Entfernung der Überchlorsäure, setzt nach dem Abkühlen 1 cem konz. Salpetersäure zu, erhitzt bis zu deren vollständiger Entfernung, filtriert nach dem Abkühlen und Verdünnen mit Wasser, füllt das Filtrat mit Wasser auf 400–500 cem auf, macht durch Zusatz von konz. Ammoniak schwach alkalisch, gibt etwa 50 cem konz. Salzsäure hinzu, erhitzt dann fast zum Sieden und leitet durch die Lösung, nach Zusatz von etwas Hydrazinsulfat, solange

Schwefeldioxyd hindurch, bis die Flüssigkeit vollkommen klar geworden ist. Das ausgefallene Tellur wird in einem Glasfritten-Tiegel abfiltriert und nach dem Auswaschen mit heißem Wasser, Trocknen bei 105° im Exsiccator gewogen. Diese Methode gibt bei viel kürzerer Dauer des Aufschließens der Substanz als mit Schwefelsäure-Salpetersäure bei aromatischen Tellurverbindungen sicherere und gut übereinstimmende Resultate.

1. Allgemeine Arbeitsmethode zur Herstellung von Diaryl-telluriden: Man erhitzt z. B. je 0.02 Mol des Aryl-tellurtrichlorids und des Aryl-quecksilberchlorids in 30 ccm Dioxan unter Schutz gegen Zutritt der Luftfeuchtigkeit etwa 90 Min. zum lebhaften Sieden. Dann kühlt man das Gemisch unter Schütteln mit fließendem Leitungswasser ab, wobei sich die Molekelverbindung von Quecksilber(II)-chlorid und Dioxan kristallin ausscheidet. Man filtriert diese ab, wäscht sie mit wenig gekühltem Dioxan aus und gießt die Dioxan-Lösung in etwa 100 ccm gekühlte etwa 1-proz. Salzsäure ein. Die sich meist als gelbliche bis bräunliche Öle ausscheidenden rohen Tellurid-dichloride erstarren beim Verreiben unter der Flüssigkeit leicht zu einer gelblich- oder schmutzig-weißen Kristallmasse. Man saugt diese scharf ab, wäscht sie mit Alkohol aus und trägt sie dann in kleinen Anteilen unter Umrühren in 72 g geschmolzenes und auf etwa 90–95° erhitztes Natriumsulfid-9-hydrat ein, worin man sie unter fortwährendem Umrühren etwa 10 Min. beläßt. Dann verdünnt man mit etwa 50–100 ccm Wasser und kühlt mit Eiswasser ab; feste Telluride werden abfiltriert und durch Umkristallisieren, flüssige durch Ausschütteln in Petroläther aufgenommen und durch Destillation gereinigt. Bei dieser Reduktion der rohen Tellurid-dichloride wird zugleich etwa beigemengtes, unverbrauchtes Aryl-quecksilberchlorid durch Umwandlung in Quecksilbersulfid entfernt, während aus unverbrauchtem Aryl-tellurtrichlorid entstandenes, evtl. beigemengtes Aryl-telluroxochlorid zum Ditellurid reduziert wird. Sollte das rohe Tellurid daher durch dessen Beimengung rötlich oder gar rot gefärbt sein, so empfiehlt es sich, dieses in Benzol aufzunehmen und durch Behandeln mit Sulfurylchlorid (vergl. 4.) nochmals in das Dichlorid zu verwandeln, durch Auswaschen mit kaltem Alkohol das gleichzeitig aus dem Ditellurid gebildete Aryl-tellurtrichlorid zu entfernen und das so gereinigte Tellurid-dichlorid erneut zu reduzieren.

2. β , β -Dinaphthyl-tellurid: Das zur Darstellung des Tellurids erforderliche β -Naphthyl-tellurtrichlorid wurde durch 2stdg. Erhitzen von 14.4 g (0.04 Mol) β -Naphthyl-quecksilberchlorid und 10.8 g (0.04 Mol) Tellur(IV)-chlorid in 80 ccm Dioxan unter Rückfluß erhalten. Nach dem Abkühlen des Gemisches auf etwa 10° wurde von der auskristallisierten Molekelverbindung von Quecksilber(II)-chlorid und Dioxan abfiltriert, die mit wenig kaltem Dioxan ausgewaschen wurde; die Dioxan-Lösung wurde unter vermindertem Druck eingedampft und der Rückstand nach Verreiben mit Kohlenstofftetrachlorid abfiltriert, Ausb. 12.2 g (85.2%). Aus Benzol umkristallisiert, bildet die Verbindung gelbe Nadeln, die in der Kapillare bei langsamem Erhitzen bei 197–199° auf der Heizplatte bei 200–202° unter Zersetzung schmelzen; momentaner Zersp. 215°.

$C_{10}H_7Cl_3Te$ (361.1) Ber. Te 35.34 Gef. Te 35.27

Das Tellurtrichlorid ist unlöslich in heißem Petroläther, sehr wenig löslich in heißem Kohlenstofftetrachlorid, wenig löslich in heißem Chloroform und Eisessig, wenig löslich in kaltem, besser in heißem Benzol und sehr leicht löslich in kaltem Methanol, Äthanol, Aceton und Dioxan.

Durch Umsetzung von je 7.2 g (0.02 Mol) β -Naphthyl-tellurtrichlorid und β -Naphthyl-quecksilberchlorid in 30 ccm Dioxan wurden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (vergl. 1.) 7.0 g (91.9%) rohes β , β -Dinaphthyl-tellurid vom Schmelzintervall 137–143° erhalten, das nach 2maligem Umkristallisieren aus Petroläther (50 bis 70°) glänzende weiße Blättchen vom Schmp. 144–145° lieferte.

$C_{20}H_{14}Te$ (381.9) Ber. Te 33.41 Gef. Te 33.25

Das Tellurid löst sich wenig in heißem Petroläther, Methanol und Äthanol, relativ wenig in kaltem, aber gut in heißem Kohlenstofftetrachlorid und Benzol und ist leicht löslich in Chloroform.

β , β -Dinaphthyl-tellur-dichlorid: Das durch Behandeln des Tellurids mit Sulfurylchlorid in Benzol (vergl. 4.) und Zusatz von Petroläther mit quantitativer

Ausbeute erhaltene, bei 236–244° schmelzende Produkt gab nach dem Umkristallisieren aus heißem Eisessig weiße mikroskopische Rhomboeder, die bei 245–247° unzersetzt schmelzen.

$C_{20}H_{14}Cl_2Te$ (452.8) Ber. Te 28.18 Gef. Te 28.20

β, β -Dinaphthyl-tellur-dibromid: Das nach Vereinigung einer Lösung von 0.38 g Tellurid in 10 ccm mit Eiswasser gekühltem Benzol mit einer Lösung von 0.16 g Brom in 5 ccm Benzol durch Versetzen mit 20 ccm Petroläther in quantitativer Ausbeute auskristallisierte Produkt vom Schmp. 250–253° gab durch Zusatz von wenig Petroläther zu dessen Auflösung in heißem Chloroform beim Abkühlen hellgelbe Prismen vom Schmp. 253–255° (ohne Zers.).

$C_{20}H_{14}Br_2Te$ (541.7) Ber. Te 23.56 Gef. Te 23.63

β, β -Dinaphthyl-tellur-dijodid wurde nach Vereinigung der Lösung von 0.38 g Tellurid in 10 ccm Benzol mit einer Lösung von 0.25 g Jod in 10 ccm Benzol durch wenig Petroläther als orangefarbene Kristallmasse (0.6 g, 94.8% d. Th.) ausgefällt und durch Zusatz von wenig Petroläther zu der Lösung des Produktes (Schmp. 216–219°) in heißem Chloroform in Form hell bräunlicher Prismen erhalten, die auf der Heizplatte bei 217 bis 220°, bei langsamem Erhitzen in offener Kapillare bei 214–218° unter Zers. schmelzen; momentaner Zersp. im geschlossenen Röhrchen 233°.

$C_{20}H_{14}J_2Te$ (635.8) Ber. Te 20.07, Gef. Te 19.92

Die Tellurid-dihalogenide sind praktisch unlöslich in heißem Petroläther, Methanol und Äthanol, kaum löslich in heißem Eisessig, wenig löslich in heißem Kohlenstofftetrachlorid, Aceton und Kohlenstoffdisulfid, wenig löslich in kaltem, gut in heißem Chloroform und Benzol und leicht löslich in kaltem Dioxan.

3. Unsymmetrische Diaryl-telluride: Die in Tafel I zusammengestellten Verbindungen wurden nach der allgemeinen Arbeitsmethode (vergl. I.) hergestellt. Das verwendete 4-Methoxy-phenyl- bzw. 4-Phenoxy-phenyl-tellurtrichlorid wurde durch Kondensation von Tellur(IV)-chlorid mit Anisol⁹⁾ bzw. Diphenyloxyd¹⁰⁾ in siedendem Kohlenstofftetrachlorid, Phenyl-tellurtrichlorid aus Phenyl-quecksilberchlorid und Tellur(IV)-chlorid in siedendem Dioxan¹¹⁾ erhalten. Über die Darstellung von Naphthyl-(2)-tellurtrichlorid vergl. 2.

Die Telluride wurden mit einer Ausnahme aus den durch Reduktion der Kondensationsprodukte der Aryl-tellurtrichloride und Aryl-quecksilberchloride gebildeten Rohprodukten direkt rein erhalten; bei den festen Telluriden war in jedem Falle zweimaliges Umkristallisieren dieser zur Erzielung analysenreiner Substanzen ausreichend. Nur das Tellurid Nr. 7 ließ sich nicht unmittelbar rein erhalten, da bei wiederholten Versuchen bei der Reduktion des Kondensationsproduktes ein nicht kristallisierbares rotes Öl entstand; dieses wurde daher, wie bei 1. angegeben, mit Sulfurylchlorid behandelt und das mit Alkohol ausgewaschene Reaktionsprodukt lieferte bei erneuter Reduktion das kristallisierte [4-Phenoxy-phenyl]-naphthyl-(1)-tellurid. Die flüssigen Telluride Nr. 2 und 3 ließen sich auch durch Reduktion der reinen Tellurid-dichloride nicht kristallin erhalten.

Alle Telluride schmelzen ohne Zersetzung. [4-Phenoxy-phenyl]-naphthyl-(2)-tellurid (Nr. 8) ist dimorph; die aus Methanol kristallisierenden Blättchen schmelzen bei 56–57°, die Schmelze erstarrt jedoch unmittelbar wieder zu weißen Nadeln, die bei 69–70° schmelzen; wird die Substanz im Röhrchen bei 65° in das Heizbad eingeführt, so schmilzt sie sofort, erstarrt unmittelbar darauf und schmilzt erneut bei 70°.

Alle Telluride lösen sich in der Kälte in Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Äther, Aceton, Benzol, Dioxan, Kohlenstoffdisulfid und, mit Ausnahme von Nr. 9, in Petroläther. Wesentliche Unterschiede der Löslichkeit zeigen sich nur gegenüber Methanol und Äthanol, in denen die Telluride Nr. 1 bis 5 in der Kälte wenig, in der Hitze leicht löslich sind, während sich die Telluride Nr. 6 bis Nr. 9 auch in der Hitze wenig lösen.

⁹⁾ G. T. Morgan u. R. E. Kellert, J. chem. Soc. [London] 1926, 1084; L. Reichel u. E. Kirschbaum, Liebigs Ann. Chem. 523, 218 [1936].

¹⁰⁾ H. D. K. Drew, J. chem. Soc. [London] 1926, 226.

¹¹⁾ W. V. Farrar, Research 4, 179 [1951].

4. Tellurid-dihalogenide (vergl. Tafel 2): Zur Darstellung der Tellurid-dichloride empfiehlt sich, an Stelle der bisher ausschließlich üblichen Behandlung der Telluride mit Chlor in einem inerten Lösungsmittel, folgendes Verfahren: Man versetzt eine ziemlich konzentrierte Lösung des Tellurids in Benzol oder Chloroform unter guter Kühlung mit Eiswasser und Umschütteln allmählich mit einer Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge Sulfurylchlorid in demselben Lösungsmittel und fällt nach beendeter Schwefeldioxyd-Entwicklung das Reaktionsprodukt durch Zusatz von Petroläther aus. Die Ausbeuten sind quantitativ. Bei Verwendung von Thionylchlorid an Stelle von Sulfurylchlorid erfolgt die Chlorierung wesentlich langsamer, aber die Tellurid-dichloride werden in besonders gut ausgebildeten Kristallen erhalten.

Alle Tellurid-dichloride sind farblos und schmelzen ohne Zersetzung. Die Verbindung Nr. 2 wurde durch Umkristallisieren aus Chloroform-Petroläther als weiße Blättchen, Nr. 6 aus Eisessig als weiße doppelbrechende Nadelchen, Nr. 1 und Nr. 7 aus Benzol-Petroläther als farblose doppelbrechende Nadeln erhalten; alle anderen Dichloride bilden, aus Benzol-Petroläther umkristallisiert, glänzende weiße, doppelbrechende Blättchen. Die Verbindung Nr. 9 ist dimorph; bei langsamem Erhitzen schmilzt sie bei 233° unter Änderung der Kristallform bei 205–209°; im Röhrchen bei 210° in das Heizbad eingeführt, schmilzt die Substanz vollkommen durch, kristallisiert dann wieder, um bei 232 bis 233° erneut zu schmelzen.

Die Dichloride sind alle mehr oder weniger leicht löslich in kaltem Chloroform oder Dioxan und praktisch unlöslich in Petroläther; in Eisessig lösen sie sich wenig in der Kälte, aber gut in der Hitze. In Kohlenstofftetrachlorid lösen sich die Verbindungen Nr. 2, 7, 8 leicht in der Kälte, Nr. 1 und 6 wenig in der Kälte, aber gut in der Hitze; Nr. 3, 4, 5, 9 sind auch in der Hitze schwer löslich. In kaltem Aceton sind die Dichloride Nr. 1, 2, 4, 6, 7, 8 leicht löslich, Nr. 3 weniger, aber gut in der Hitze, Nr. 5 und 9 sind auch in der Hitze wenig löslich. In Benzol lösen sich in der Kälte leicht Nr. 1, 4, 6, 7, 8, dagegen wenig, aber gut in der Hitze Nr. 2, 3, 5, 9. In kaltem Kohlenstoffdisulfid sind Nr. 1, 2, 6, 7, 8 leicht, Nr. 4 weniger, aber leicht löslich in der Hitze; Nr. 3, 5, 9 lösen sich dagegen auch in der Hitze schwer. Nr. 1 und 6 lösen sich in kaltem Methanol oder Äthanol wenig, besser in der Hitze, während Nr. 2, 3, 4, 5, 7, 8, 9 darin auch in der Hitze schwer löslich sind.

Die Tellurid-dibromide wurden durch allmähliches Versetzen einer mit Eiswasser gekühlten Lösung des Tellurids in wenig Chloroform (Nr. 1 bis 3) oder meist in Benzol mit einer Lösung der äquimolaren Menge von Brom in demselben Lösungsmittel und Ausfällen der Reaktionsprodukte durch Zusatz von reichlich Petroläther hergestellt. Die Ausbeuten sind meist quantitativ und die Produkte praktisch rein. Die Dibromide lassen sich auch aus den Dichloriden durch kurzes Erhitzen mit konz. Bromwasserstoffsäure erhalten.

Alle Dibromide schmelzen ohne Zersetzung; Nr. 1 ist dimorph, schmilzt bei langsamem Erhitzen im Röhrchen teilweise bei 139° und vollkommen bei 148.5–149.5°; bei 140° in das Heizbad eingeführt, schmilzt das Dibromid sofort vollkommen durch, erstarrt beim Abkühlen und schmilzt dann erst bei 148.5–149.5°. Die Löslichkeiten der Dibromide gleichen etwa denen der Dichloride, doch sind sie allgemein geringer als die letzterer, so daß z. B. Nr. 3, 5, 6 in heißem Eisessig und Nr. 2, 7, 8 in kaltem Kohlenstofftetrachlorid wenig löslich sind.

Die Tellurid-dijodide wurden durch allmähliche Zugabe einer konz. Lösung von Jod in Chloroform (Nr. 1 und 2), Kohlenstoffdisulfid (Nr. 8) oder sonst in Benzol zu einer konz. Lösung der äquimolaren Menge des Tellurids in demselben Lösungsmittel, unter Schütteln und Kühlen mit Eiswasser, und Versetzen der entstandenen roten Lösungen mit wechselnden Mengen von Petroläther (entspr. der relativen Löslichkeit der Dijodide) hergestellt. Die Ausbeuten betragen 86–100% der Theorie. Die Produkte sind praktisch rein und bei langsamer Kristallisation bereits analysenrein (Nr. 5, 7, 8, 9). Alle Tellurid-dijodide zersetzen sich beim Erhitzen. Die in Tafel 2 angegebenen Zersetzungspunkte sind bei leicht zersetzlichen Verbindungen die der momentanen Zersetzung in geschlossenen Röhrchen; bei langsamem Erhitzen im offenen Röhrchen schmel-

zen die Verbindungen Nr. 2 bei 177–180°, Nr. 3 bei 192–194°, Nr. 4 bei 175–176°, Nr. 9 bei 184–186°, jeweils unter Zersetzung. Die Dijodide sind ebenfalls praktisch unlöslich in Petroläther, in den anderen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Kohlenstoffdisulfid, sind ihre Löslichkeiten verschieden von denen der Dibromide. In Dioxan lösen sich Nr. 1, 2, 4, 5, 6 leicht in der Kälte, die anderen weniger, aber leicht in der Hitze. In Eisessig ist Nr. 1 in der Kälte wenig, in der Hitze leicht löslich, während die anderen Dijodide auch in der Hitze wenig löslich sind. In kaltem Chloroform sind Nr. 1, 2, 4, 6, 7 leicht, Nr. 3, 5, 8, 9 schwerer, in der Hitze aber leicht löslich. In Kohlenstofftetrachlorid lösen sich Nr. 1 und 6 wenig in der Kälte und leicht in der Hitze, während die anderen auch in der Hitze wenig löslich sind. In kaltem Benzol lösen sich Nr. 4 und 6 leicht, Nr. 1, 2, 5, 7, 8, 9 wenig, doch leicht in der Hitze, Nr. 3 ist auch in heißem Benzol schwer löslich. In kaltem Aceton lösen sich Nr. 1 und 6 gut, Nr. 2 und 4 weniger, aber gut in der Hitze, während Nr. 3, 5, 7, 8, 9 auch in der Hitze wenig löslich sind. In heißem Methanol oder Äthanol sind alle Dijodide schwer löslich, Nr. 2, 3, 5, 7, 9 kaum löslich.

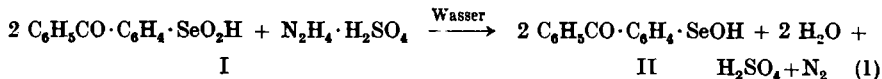
89. Heinrich Rheinboldt†*) und Ernesto Giesbrecht: Über Selenensäuren, IV. Mittel.¹⁾: 2-Benzoyl-benzol-selenensäure-(1)

[Aus dem Departamento de Química der Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras der Universität São Paulo, Brasilien]

(Eingegangen am 11. Oktober 1955)

Während bisher nur solche Selenensäuren der Benzolreihe bekannt geworden sind, die eine orthoständige Nitrogruppe besitzen, wird die Herstellung von 2-Benzoyl-benzol-selenensäure-(1) beschrieben, die sich durch geeignete Reduktion der entsprechenden Seleninsäure in quantitativer Ausbeute erhalten läßt.

Die bisher bekannten Selenensäuren der Benzolreihe enthalten alle eine Nitrogruppe in Orthostellung, und es war bisher nicht gelungen, andere Benzol-selenensäuren darzustellen^{1, 2, 3)}. Ausgehend von 2-Amino-benzophenon haben wir über 2-Cyanseleno-benzophenon durch Hydrolyse des aus diesem mittels Broms erhaltenen 2-Benzoyl-phenyl-selentribromids die 2-Benzoyl-benzol-seleninsäure-(1) (I) dargestellt. Auf Grund der Arbeitshypothese einer eventuellen Stabilisierung von Selenensäuren durch Chelatisierung mittels einer Wasserstoffbrücke reduzierten wir I mit Hydrazinsulfat zur 2-Benzoyl-benzol-selenensäure-(1), die, wie die 2-Nitro-benzol-selenensäuren-(1)²⁾, durch überschüssiges Hydrazinsulfat nicht weiter reduziert wird:



Das bei der Reduktion von I entwickelte Stickstoffvolumen entspricht dem nach Gl. (1) (vergl. Vers. 4a) berechneten.

Auch bei der Einwirkung von 2 Moll. Äthylmercaptan wird I, wie die 2-Nitro-benzol-seleninsäuren-(1)³⁾, quantitativ in die Selenensäure II verwan-

*) Herr Prof. H. Rheinboldt ist am 5. Dezember 1955 gestorben.

¹⁾ III. Mittel.: H. Rheinboldt u. E. Giesbrecht, Chem. Ber. 88, 1974 [1955].

²⁾ H. Rheinboldt u. E. Giesbrecht, Chem. Ber. 88, 666 [1955].

³⁾ H. Rheinboldt u. E. Giesbrecht, Chem. Ber. 88, 1037 [1955].