

3a.12a-Dihydroxy-7-oxo-cholansäure-3.12-dinitrat (IV): Einer Lösung von 12 g III in 350 ccm Eisessig läßt man im Laufe von 45 Min. bei 5–10° unter Rühren eine Lösung von 24 g CrO_3 in 100 ccm Eisessig zutropfen. Bei Zimmertemperatur wird noch 2–3 Stdn. weiter gerührt. Dann gießt man in etwa 2.5 l Wasser, filtriert den Niederschlag, wäscht mit Wasser und trocknet an der Luft. Schmp. 217–218° (Zers.) (aus Eisessig)⁴⁾. $[\alpha]_D^{25}$: +66.6° (in Dioxan). Ausb. 89% d. Th.

$C_{24}H_{36}N_2O_9$ (496.5) Ber. N 5.64 Gef. N 5.42

Methylester: Durch Kochen mit 5% Chlorwasserstoff enthaltendem Methanol. Schmp. 155–156° (aus Methanol)⁴⁾. $[\alpha]_D^{25}$: +65.7° (in Dioxan).

$C_{25}H_{38}N_2O_9$ (510.5) Ber. N 5.49 Gef. N 5.33

Oxim des Methylesters: Schmp. 178–179° (aus Methanol)⁴⁾.

$C_{25}H_{39}N_3O_9$ (525.6) Ber. N 8.00 Gef. N 8.28

Desoxycholsäure (V): 1 g IV wird mit 2 ccm Hydrazinhydrat und Natriumammonium, man aus 1 g Na und 30 ccm absol. Äthanol herstellt, 8 Stdn. bei 175° im Einschlußrohr erhitzt. Der vereinigte Inhalt dreier Einschlußrohre wird mit 200 ccm Wasser verdünnt, auf dem Wasserbad auf ca. $\frac{1}{3}$ des Anfangsvolumens eingeengt, mit Wasser wieder auf das ursprüngliche Vol. gebracht, filtriert und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Nach 3 Stdn. wird der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Dann kristallisiert man 2 mal aus etwas Eisessig um und trocknet i. Vak. bei 100°. Schmp. 168–169°. Der Misch-Schmp. mit der aus Galle isolierten Desoxycholsäure ist ohne Depression. $[\alpha]_D^{25}$: +50.6° (in Dioxan). Ausb. 72% d. Th.

GERALDO VICENTINI

Eine allgemeine Methode zur Darstellung organischer Telluride, II¹⁾

Gemischte Telluride²⁾

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

(Eingegangen am 27. Januar 1958)

Nach der in der I. Mitteil.²⁾ beschriebenen Methode zur Darstellung aromatischer Telluride durch Umsetzung von Organo-quecksilberhalogeniden mit Organo-tellurtrihalogeniden in siedendem Dioxan werden gemischte Telluride gewonnen.

Nur drei gemischte Telluride wurden bis heute in der Literatur beschrieben.

a) G. T. MORGAN und H. D. K. DREW³⁾ gewannen Methyl-[4-methoxy-phenyl]-tellurid durch Reduktion von Methyl-[4-methoxy-phenyl]-tellur-dijodid mit Kaliumpyrosulfit; das

1) I. Mitteil.: H. RHEINOLDT und G. VICENTINI, Chem. Ber. **89**, 624 [1956].

2) Teil der Dissertat. (São Paulo 1957), ausgeführt unter der Leitung des verstorbenen Prof. Dr. HEINRICH RHEINOLDT.

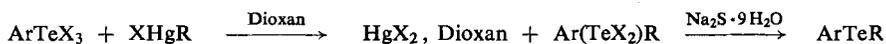
3) J. chem. Soc. [London] **127**, 2307 [1925].

Dijodid hatten sie bei der Umsetzung von Bis-[4-methoxy-phenyl]-ditellurid mit überschüssigem Methyljodid neben Dimethyl-[4-methoxy-phenyl]-telluronium-jodid erhalten. L. REICHEL und E. KIRSCHBAUM⁴⁾ isolierten Methyl-[4-methoxy-phenyl]-tellurid neben Dimethyltellurid, als sie Dimethyl-[4-methoxy-phenyl]-telluronium-jodid mit geschmolzenem Natriumsulfid-nonahydrat behandelten. Beide Autoren erwähnten nichts über ihre Ausbeute.

b) H. H. GLAZEBROOK und T. G. PEARSON⁵⁾ synthetisierten *Methyl-phenyl-tellurid*, indem sie „eine feste Lösung von Tellur und Jod“ zu einer Lösung fügten, die sie durch Umsetzung äquimolarer Mengen von Jodbenzol und Methyljodid mit Magnesium in Äther erhalten hatten. Aus dem Reaktionsgemisch, das Dimethyltellurid, Diphenyltellurid, Diphenyl-ditellurid und Methyl-phenyl-tellurid enthielt, wurde letzteres durch Destillation in 40-proz. Ausbeute abgetrennt.

c) K. BOWDEN und E. A. BRAUDE⁶⁾ erhielten durch Einwirkung von Äthyljodid auf das Reaktionsprodukt aus 25.6 g elementarem Tellur und Phenylmagnesiumbromid 20 g (42.7% d. Th.) *Äthyl-phenyl-tellurid*.

Es wurde nun gefunden, daß die Umsetzung von Alkyl- oder Cycloalkyl-queck-silberhalogeniden mit Aryl-tellurtrichloriden in siedendem Dioxan zu Alkyl-aryl- oder Cycloalkyl-aryl-tellur-dichloriden führt. Diese können mittels geschmolzenen Natriumsulfid-nonahydrats zu den entsprechenden Telluriden reduziert werden⁴⁾.



Die so bereiteten Telluride sind mit zwei Ausnahmen stabil und dismutieren nicht zu symmetrischen Telluriden.

Das Benzyl-[4-methoxy-phenyl]-tellurid ist gegen Luftfeuchtigkeit oder in Berührung mit wasserhaltigen Lösungsmitteln ziemlich instabil. Das Benzyl-naphthyl-(2)-tellurid ist etwas beständiger; es kann sogar aus Methanol und Wasser umkristallisiert werden. In diesen beiden Fällen konnte die Bildung von Bis-[4-methoxy-phenyl]-ditellurid bzw. Di-naphthyl-(2)-ditellurid und auch von Benzaldehyd nachgewiesen werden.

Im folgenden werden die Dichloride, Dibromide und Dijodide aller synthetisierten Telluride beschrieben. Die Dihalogenide des Äthyl-[4-methoxy-phenyl]- und des Cyclohexyl-naphthyl-(2)-tellurids wurden durch Behandeln der Telluride mit Sulfuryl- oder Thionylchlorid, Brom oder Jod in den entsprechenden Lösungsmitteln bereitet. Die Dihalogenide des Benzyl-[4-methoxy-phenyl]- und des Benzyl-naphthyl-(2)-tellurids können nicht direkt aus den Telluriden gewonnen werden, da bei ihrer Behandlung mit den Sulfuryl- oder Thionylchloriden, Brom oder Jod die Tellur-Benzyl-Bindung gespalten wird unter Bildung der entsprechenden Aryl-tellurhalogenide und Benzylhalogenide, die heftigen Tränenreiz hervorrufen. Sämtliche Dijodide wurden aus den Dichloriden durch Umsetzung mit Kaliumjodid, die Dibromide entsprechend durch Umsetzung der Dijodide mit Silberbromid jeweils in Methanol oder Äthanol gewonnen.

Der Autor dankt Herrn Dr. ERNESTO GIESBRECHT für die Durchsicht des Originalmanuskriptes, ferner dem CONSELHO NACIONAL DE PESQUISAS für eine Studienbeihilfe und der ROCKEFELLER FOUNDATION für eine Sachbeihilfe zur Ausführung dieser Arbeit.

⁴⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 76, 1105 [1943].

⁵⁾ J. chem. Soc. [London] 1939, 589. ⁶⁾ J. chem. Soc. [London] 1952, 1068.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Telluride wurden nach der l. c.¹⁾, S. 628, gegebenen Arbeitsvorschrift dargestellt. Im folgenden werden daher nur die Mengen eingesetzten Ausgangsmaterials und eventuelle Abweichungen von dieser Vorschrift angegeben.

Äthyl-[4-methoxy-phenyl]-tellurid: Aus 8 g (0.03 Mol) *Äthyl-quecksilberchlorid* und 10.2 g (0.03 Mol) *[4-Methoxy phenyl]-tellurtrichlorid*⁷⁾ in 45 ccm Dioxan. Es wurde 24 Stdn. gekocht und nach Kühlung in 150 ccm 1-proz. Salzsäure eingegossen. Das erst ölige, dann krist. Produkt wurde mit Petroläther (Sdp. 50–70°) extrahiert und dessen Rückstand in 70 g Natriumsulfid-nonahydrat eingetragen. Ausb. 2.4 g (30% d. Th.) hellgelbes Öl vom Sdp.₁ 120°.

$C_9H_{12}OTe$ (263.8) Ber. Te 48.37 Gef. Te 48.65

Cyclohexyl-naphthyl-(2)-tellurid: Aus 7.3 g (0.02 Mol) *Cyclohexyl-quecksilberbromid* und 7.2 g (0.02 Mol) *Naphthyl-(2)-tellurtrichlorid*¹⁾. Hellgelbe Flüssigkeit vom Sdp._{0,024} 190°. Ausb. 4 g (59% d. Th.).

$C_{16}H_{18}Te$ (337.9) Ber. Te 37.76 Gef. Te 37.57

Die *Äthyl-[4-methoxy-phenyl]-* und *Cyclohexyl-naphthyl-(2)-tellur-dihalogenide* wurden durch Behandeln der Telluride in Petroläther in äquimolaren Lösungen von Sulfuryl- oder Thionylchlorid, Brom oder Jod in Petroläther oder Benzol mit quantitativen Ausbeuten dargestellt (s. Tabelle).

Übersicht über die dargestellten
Äthyl-[4-methoxy-phenyl]- und Cyclohexyl-naphthyl-(2)-tellur-dihalogenide

Dihalogenide	Schmp. bzw. Zers.-P.	Aussehen	Summenformel	Mol.- Gew.	Analysen Te	
					Ber.	Gef.
Äthyl-[4-methoxy-phenyl]-tellur-dichlorid	80–81°	weiße Blättchen (aus Petroläther (Sdp. 50–70°))	$C_9H_{12}Cl_2OTe$	334.7	38.12	38.08
-dibromid	107–108°	hellgelbe Blättchen (aus Petroläther (Sdp. 50–70°))	$C_9H_{12}Br_2OTe$	423.6	30.12	30.21
-dijodid	135° (Zers.)	rote Blättchen (aus Benzol und Petroläther (Sdp. 50–70°))	$C_9H_{12}J_2OTe$	517.6	24.65	24.57
Cyclohexyl-naphthyl-(2)-tellur-dichlorid	140–141°	farbl. Prismen (aus Benzol und Petroläther)	$C_{16}H_{18}Cl_2Te$	408.8	31.21	31.28
-dibromid	157°	gelbe Prismen (aus Benzol und Petroläther)	$C_{16}H_{18}Br_2Te$	497.8	25.63	25.78
-dijodid	139° (Zers.)	Blättchen (nicht umkristallisiert)	$C_{16}H_{18}J_2Te$	591.8	21.56	21.38

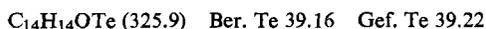
Benzyl-[4-methoxy-phenyl]-tellur-dichlorid: 9.9 g (0.03 Mol) *Benzyl-quecksilberchlorid* und 10.2 g (0.03 Mol) *[4-Methoxy-phenyl]-tellurtrichlorid* wurden nach l. c.¹⁾ in 45 ccm Dioxan

⁷⁾ G. T. MORGAN und R. E. KELLET, J. chem. Soc. [London] 1926, 1084; L. REICHEL und E. KIRSCHBAUM, Liebigs Ann. Chem. 523, 218 [1936].

30 Min. erwärmt und wie dort aufgearbeitet. Das aus 150 ccm 1-proz. Salzsäure angefallene hellgelbe Öl kristallisierte später zu einer gelblich-weißen Masse. Ausb. 12 g (quantitat.). Weiße Nadeln vom Schmp. 126–127.5° (aus Benzol und Petroläther).



Benzyl-[4-methoxy-phenyl]-tellurid: 7.9 g (0.02 Mol) des vorstehenden *Dichlorids* wurden, wie l. c.¹⁾ beschrieben, mit 72 g geschmolzenem *Natriumsulfid-nonahydrat* erwärmt. Das erhaltene Öl kristallisierte nach Zusatz von Wasser und Eis. Ausb. 6.5 g (quantitat.). Dreimaliges Umkristallisieren aus Petroläther (Sdp. 50–70°) (Kühlung mit Eis/Kochsalz) lieferte weiße, leicht rötliche Nadeln vom Schmp. 36–38°, die unmittelbar nach der Reinigung analysiert wurden. Sie erwiesen sich als unbeständig an der Luft, besonders in Berührung mit wasserhaltigen Lösungsmitteln. Es war der Geruch von Benzaldehyd wahrnehmbar (s. S. 805), und nach einiger Zeit wurde das Produkt immer rötlicher, wobei Bis-[4-methoxy-phenyl]-ditellurid vom Schmp. 88–88.5° (Lit.⁴⁾: 88°) entstand.



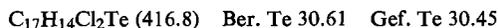
Benzyl-[4-methoxy-phenyl]-tellur-dijodid: Einer Lösung von 1 g (0.0025 Mol) *Benzyl-[4-methoxy-phenyl]-tellur-dichlorid* in möglichst wenig Äthanol wurde eine konz. wäßrige Lösung von 2 g *Kaliumjodid* zugefügt. Ein jodähnlicher Niederschlag wurde abfiltriert. Das *Dijodid* wurde mit Benzol in der Kälte extrahiert und durch Petrolätherzusatz (Sdp. 50–70°) ausgefällt. Ausb. 1.1 g (75.8% d. Th.) Blättchen von jodähnlichem Aussehen, die sich bei 133° zersetzen.



Benzyl-[4-methoxy-phenyl]-tellur-dibromid: 1.16 g (0.002 Mol) des vorstehenden *Dijodids* wurden in der Kälte mit 1.2 g *Silberbromid* in 30 ccm Äthanol behandelt. Man rührte 1 Stde. und gab anschließend einige Tropfen 40-proz. Bromwasserstoffsäure zu. Der dabei erhaltene gelbliche Niederschlag wurde abfiltriert und in der Kälte mit Benzol extrahiert. Durch Petrolätherzusatz (Sdp. 50–70°) wurden 0.75 g (77.4% d. Th.) *Dibromid* ausgefällt und in möglichst wenig heißem Äthanol gelöst. Bei Zusatz von einigen Tropfen 40-proz. Bromwasserstoffsäure und Kühlung kristallisierte das Produkt in gelblichen Blättchen vom Zers.-P. 153°.



Benzyl-naphthyl-(2)-tellur-dichlorid: Aus 7.2 g (0.02 Mol) *Naphthyl-(2)-tellurtrichlorid* und 6.6 g (0.02 Mol) *Benzyl-quecksilberchlorid* in 30 ccm Dioxan durch 30 min. Erwärmen. Das nach l. c.¹⁾ beim Eingießen in 100 ccm 1-proz. Salzsäure ausgeschiedene gelbliche Ölerstarre beim Abkühlen zu einer blaßgelben Kristallmasse. Ausb. 6.7 g (80% d. Th.). Es wurde in möglichst wenig heißem Äthanol gelöst und das *Dichlorid* durch Zusatz von 5 ccm 10-proz. Salzsäure und Kühlen ausgefällt. Durch Umkristallisieren aus Chloroform und Petroläther (Sdp. 30–50°) erhielt man farbl. Nadelchen vom Schmp. 128.5–130°.

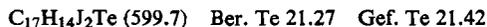


Benzyl-naphthyl-(2)-tellurid: Das vorstehende *Dichlorid* wurde in üblicher Weise mit geschmolzenem *Natriumsulfid-nonahydrat* behandelt. In quantitativer Ausb. wurde ein blaßgelbes festes Produkt erhalten, das aus Methanol und Wasser in weißen Blättchen vom Schmp. 58–59° kristallisierte. Das Produkt war an der Luft unbeständig, besonders wenn es unrein war und bei längerer Berührung mit wasserhaltigen Lösungsmitteln, wobei Di-naphthyl-(2)-ditellurid vom Schmp. 123°⁸⁾ und Benzaldehyd (s. S. 805) entstanden.

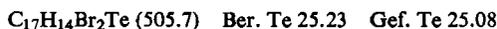


⁸⁾ H. RHEINOLDT und G. VICENTINI in *Methoden d. organ. Chemie* (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. IX, S. 1107, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

Benzyl-naphthyl-(2)-tellur-dijodid: Die Suspension von 1 g (0.0024 Mol) des *Dichlorids* wurde in der Kälte 1 Stde. mit 2 g *Kaliumjodid* in 20 ccm Methanol gerührt. Dann ließ man — geschützt vor Licht — 12 Stdn. stehen. Aus dem abfiltrierten roten Niederschlag wurde das *Dijodid* mit Benzol extrahiert und mit Petroläther (Sdp. 30—50°) ausgefällt. Ausb. quantitativ. Tiefrote Blättchen vom Zers.-P. 144°.



Benzyl-naphthyl-(2)-tellur-dibromid: Durch 1¹stdg. Rühren einer Suspension von 1.2 g (0.002 Mol) *Dijodid* und 1.2 g *Silberbromid* in 20 ccm Methanol in der Kälte. Der dabei gebildete gelbliche Niederschlag wurde mit Benzol in der Kälte extrahiert und das *Dibromid* durch Petrolätherzusatz (Sdp. 30—50°) ausgefällt. Ausb. 0.8 g (80% d. Th.) gelbe Blättchen vom Zers.-P. 149° (aus Eisessig).



Nachweis von Benzaldehyd bei der Zersetzung von Benzyl-[4-methoxy-phenyl]- und von Benzyl-naphthyl-(2)-tellurid: Die erstere Verbindung wurde in Äthanol 24 Stdn. an der Luft, die letztere mehrere Tage, auch in Äthanol, unter den gleichen Bedingungen gehalten. Danach wurde der Alkohol in beiden Fällen dekantiert und mit einer Lösung von 2.4-Dinitrophenylhydrazin, bereitet nach VOGEL⁹⁾ (Methode 1), versetzt. Der nach einiger Zeit ausfallende hellgelbe Niederschlag wurde mit wenig Äthanol gewaschen und getrocknet. Die in beiden Fällen erhaltenen Produkte schmolzen zwischen 229 und 235°. Schmp. des *Benzaldehyd-2.4-dinitro-phenylhydrazons* 237°⁹⁾.

Alle beschriebenen Telluride sind in der Kälte gut löslich in Benzol, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Schwefelkohlenstoff, Aceton und Dioxan, wenig löslich in kaltem, gut in warmem Methanol und Äthanol.

Die Dihalogenide sind in der Kälte gut löslich in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Dioxan, wenig löslich selbst in warmem Methanol und Äthanol, mit Ausnahme der Äthyl-[4-methoxy-phenyl]-tellur-dihalogenide und des Cyclohexyl-naphthyl-(2)-tellur-dichlorids, welche in der Wärme löslich sind.

⁹⁾ A. I. VOGEL, A Text-Book of Practical Organic Chemistry, 723, 1060, 1061, 3rd ed., Longmans, Green & Co., New York.