

**167. Karl Freudenberg und Gertrud Uthemann:
Notiz über die Verwendbarkeit von Thallium bei organisch-
chemischen Arbeiten.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel und dem Organischen
Laboratorium der Technischen Hochschule Charlottenburg.]

(Eingegangen am 12. Mai 1919.)

Vor kurzem wurde gezeigt¹⁾, daß mit Hilfe von Thalliumhydroxyd aus den Abbauprodukten der Chebulinsäure ein krystallisierter Spaltgerbstoff und das ausgezeichnet krystallisierende Thalliumsalz einer der Gallussäure ähnlichen Oxsäure isoliert werden kann. Die durch Salzsäure in Freiheit gesetzte Säure ließ sich in wäßriger Acetonlösung, in der das Thallochlorid unlöslich ist, leicht von Thallium befreien.

Auch Gallussäure bildet, in verdünnter Lösung mit 1 Mol. Thalliumhydroxyd versetzt, ein schön krystallisierendes Thalliumsalz. Mit überschüssigem Thalliumhydroxyd liefert Gallussäure dagegen einen sehr schwer löslichen, amorphen Niederschlag, der an die entsprechende Bleifällung erinnert. In seiner Fähigkeit, als einwertiges Schwermetall gut krystallisierende organische Salze zu bilden, kommt das Thallium andererseits dem Silber nahe, dem es bekanntlich auch im Verhalten gegen Halogene ähnlich ist. Die organischen Thalliumsalze haben aber vor den entsprechenden Silbersalzen den Vorteil größerer Beständigkeit.

Wir glauben, daß das Thallium auch außerhalb des Gerbstoffgebietes bei organisch-chemischen Arbeiten von Nutzen sein kann. Wir bringen hierfür einige einfache Beispiele und beabsichtigen nicht, nach weiteren Verwendungsmöglichkeiten zu suchen. Die Praxis wird am besten lehren, ob sich das Thallium in den Laboratorien als ein brauchbares Hilfsmittel einführen wird, und wir teilen deshalb die Erfahrungen mit, die wir über die Herstellung und Stärke der alkalischen Thalliumlösungen gesammelt haben.

Als Ausgangsmaterial diene uns das Metall selbst, das sich über das Alkoholat leicht in — für den vorliegenden Zweck genügend reines — Hydroxyd und Carbonat überführen läßt.

Die Darstellung des Thalliumalkoholats schließt sich eng an Lamys Vorschrift²⁾ an. 5 g Thalliumspäne, die wir mit dem Blei-

¹⁾ K. Freudenberg, B. 52, 1238 [1919].

²⁾ A. ch. [4] 3, 373 [1864]; vergl. Kahlbaum, Roth und Siedler, Z. a. Ch. 29, 177 [1902].

stiftspitzer von Thalliumstangen abgedreht haben, werden auf ein weitmaschiges Drahtnetz gelegt, das sich im Vakuum-Exsiccator über einem mit 15 ccm Alkohol gefüllten Schälchen befindet. Der Exsiccator wird mit einigen Stücken Kalk beschickt, evakuiert und mit Sauerstoff gefüllt. Das ölig heruntertropfende Alkoholat löst sich zum Teil im Alkohol, der größere Teil sinkt ungelöst unter. Nach 24 Stunden ist die Reaktion beendet. In der heruntertropfenden Flüssigkeit haben wir keine Oxydationsprodukte wahrgenommen. Beim Erwärmen wird das Öl von Alkohol gelöst, beim Abkühlen scheidet es sich wieder ab.

Die gesättigte alkoholische Lösung ist etwa $\frac{1}{5}$ -normal und enthält bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr 5 g Thallium in 100 ccm. Sie läßt sich nach Zusatz von Wasser mit $\frac{1}{10}$ -Schwefelsäure und Methylorange genügend genau titrieren. Der titrimetrisch ermittelte Thalliumgehalt stimmt mit dem durch Fällung als TlI gefundenen hinreichend überein. Die alkoholische Lösung ist, wie Lamy hervorgehoben hat, nicht unbegrenzt haltbar. Eine Lösung, die 14 Tage bei 20° aufbewahrt war, hatte von ihrem titrimetrisch bestimmbaren Thalliumgehalt 2.6% eingebüßt.

Die Zusammensetzung des Öles hat Lamy untersucht. Er hat darin 81.8–82.8% Thallium, im Durchschnitt 82.2%, gefunden und daraus geschlossen, daß die Verbindung TlOC_2H_5 , die 81.9% verlangt, vorliegt. Den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt hat er nicht bestimmt.

Wir haben das klare Öl von der überstehenden alkoholischen Lösung abgetrennt, kurze Zeit im Vakuum-Exsiccator aufbewahrt und ohne weitere Reinigung zur Analyse gebracht. Der Thalliumgehalt, über das Jodid oder durch Titration bestimmt, war etwa um 2% höher, als ihn Lamy fand, nämlich im Mittel aus 8 Bestimmungen 84.5% ($\pm 0.9\%$). Der Kohlenstoffgehalt schwankte zwischen 4.8 und 5.6%, der Wasserstoffgehalt zwischen 1.6 und 2.0%. Die Verbindung TlOC_2H_5 verlangt aber C: 9.6, H: 2.0, Tl: 81.9%.

Wir vermuten, daß in dem Öl ein Gemenge von ungefähr gleichen Teilen TlOC_2H_5 und TlOH (berechnet Tl 86.8, C 5.1, H 1.3%) vorliegt. Die Abweichungen der Analysenergebnisse von diesen Werten können durch einen wechselnden Überschuß von TlOC_2H_5 oder durch die Beimengung von etwas Alkohol verursacht sein. Nach der Reaktionsgleichung: $2\text{Tl} + \text{O} + \text{HO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 = \text{TlOC}_2\text{H}_5 + \text{TlOH}$ ist ein solches Gemenge zu erwarten, und es ist anzunehmen, daß beide Bestandteile zueinander im Gleichgewicht stehen, das von beigemengtem Alkohol oder Wasser beeinflusst wird. Wir haben im übrigen bei unseren Versuchen Alkohol benutzt, der noch Spuren von Wasser enthielt.

Da das Öl sich in Äther, der zur Vermeidung von Nebenreaktionen absolut rein sein muß, unbegrenzt löst¹⁾, möchten wir annehmen, daß die beiden Bestandteile mit einander eine Verbindung bilden; im anderen Falle wäre zu erwarten, daß durch Äther festes Hydroxyd ausgeschieden würde.

Das schön krystallisierende Methylat dürfte zum Studium dieser Verhältnisse besser geeignet sein, als das Äthylat. Wir bezeichnen das Öl im Folgenden nach wie vor als Thalliumalkoholat.

Um Thallohydroxyd zu gewinnen, haben wir zu dem Alkoholat oder seiner alkoholischen Lösung Wasser gegossen und den Alkohol im Vakuum abdestilliert. Das Hydroxyd scheidet sich in gelben Krystallen ab. Wenn die Temperatur nicht genügend tief gehalten wird, geht ein Teil des Hydroxyds in schwarzes Oxydul über, das von Alkohol leicht zu farblosem Alkoholat gelöst wird. Auch das gelbe Hydroxyd wird, mit Alkohol übergossen, größtenteils in das Öl zurückverwandelt.

Beim Erkalten der farblosen wässrigen Lösung scheidet sich das Hydroxyd in gelben Krystallen ab; die überstehende Flüssigkeit bleibt längere Zeit übersättigt und enthält dann 400 und mehr Gramm des Metalls im Liter, so daß auf diese Weise leicht 2-fachnormale Lösungen, die 408 g Thallium enthalten, bereitet werden können. Bei fortschreitender Krystallisation geht der Gehalt auf etwa $1\frac{1}{2}$ -Normalstärke zurück, um dann unter Abscheidung schwarzen Oxyduls allmählich weiter zu sinken. Heiße Thallohydroxydlösung nimmt erhebliche Mengen Bleioxyd auf.

Zur Herstellung von Carbonat wird die heiße Hydroxydlösung mit Kohlensäure gesättigt. Nach älteren Feststellungen lösen sich bei gewöhnlicher Temperatur 40—50 g Carbonat im Liter zu einer Lösung von ungefähr $\frac{1}{5}$ -Normalität. Wird dieses neutrale Carbonat mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur übergossen und Kohlensäure eingeleitet, so bildet sich ein leicht lösliches saures Carbonat. Die Flüssigkeit enthält dann bis zu 200 g Thallium im Liter.

In der Chemie der Stickstoffbasen ist die Entfernung des Halogens eine immer wiederkehrende Operation, die keineswegs in allen Fällen ganz einfach auszuführen ist. Unser Beispiel — Darstellung von Glykokoll aus Glykokollester-Hydrochlorid — soll zeigen, mit welcher Leichtigkeit das Halogen durch Thallium entfernt und gleichzeitig der Ester verseift werden kann.

¹⁾ Lam y, l. c.

Um die Fähigkeit des Thalliums zu veranschaulichen, Salze und salzartige Verbindungen zu bilden, haben wir harnsaures Thallium, Phthalimid-Thallium und Thallium-Fructosat hergestellt. Die beiden ersten sind gut krystallisierende Salze, die leicht rein zu erhalten sind; Thallium-Fructosat ist zwar amorph, aber verhältnismäßig beständig und gut zu handhaben. Unsere Erwartung, daß es sich bei niedriger Temperatur mit Aceto-jodglykose umsetzen ließe, hat sich nicht erfüllt¹⁾.

Glykokoll aus Glykokollester-Hydrochlorid. 1 g Hydrochlorid und 3.4 g Thalliumcarbonat (2 Mol Tl) werden mit 10 ccm Wasser 10 Minuten lang gekocht. Nach dem Erkalten wird vom Thalliumchlorid und überschüssigem Carbonat abdekantiert, mit Schwefelwasserstoff gesättigt, filtriert und eingedampft. Alkohol fällt aus dem Sirup reines Glykokoll.

Harnsaures Thallium. Die heiße, filtrierte Lösung von 10 g Harnsäure in 125 ccm Pyridin und 1000 ccm Wasser wird mit der heißen Lösung von 13.9 g Thalliumcarbonat (1 Mol Tl) versetzt. Dabei fällt ein farbloser Niederschlag von feinen, größtenteils zu Büscheln vereinigten Nadeln aus, die nach dem Erkalten abgesaugt und mehrere Stunden im Vakuum über P_2O_5 bei 100° getrocknet werden. Die Ausbeute beträgt 20—21 g oder 90—95 % der berechneten Menge. Zur Thalliumbestimmung wurde die Analysenprobe mit 100 ccm 0.1-proz. Schwefelsäure kurz aufgeköcht. Am nächsten Tage wurde von der abgeschiedenen Harnsäure abfiltriert, nachgewaschen, auf 10 ccm eingeeengt, mit Natriumcarbonat neutralisiert und in der Wärme mit Kaliumjodid gefällt²⁾.

¹⁾ Da für die Bereitung der Aceto-jodglykose nach Emil Fischer und Hans Fischer (B. 43, 2534 [1910]) größere Mengen Ligroin benötigt werden, die mir bei der Ausführung dieser Versuche nicht zur Verfügung standen, habe ich folgendes Verfahren gewählt:

Die Lösung von 15 g Pentaacetyl-glucose in 15 ccm Eisessig wird nach dem Erkalten mit 30 ccm Eisessig-Jodwasserstoff (E. Fischer und H. Fischer, l. c.) vermischt und nach 2 Stunden vorsichtig mit 500 ccm gekühltem Wasser in kleinen Portionen versetzt. Die ausgeschiedenen Krystallnadeln werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen, noch naß in wenig Aceton gelöst und vorsichtig mit 500 ccm kaltem Wasser gefällt. Das Rohprodukt (15 g) ist farblos und bleibt, im Exsiccator über Kalk aufbewahrt, wochenlang unverändert. Es schmilzt 1—2° niedriger als vollständig reine Aceto-jodglykose.

Hrn. Dr. E. Willfroth sage ich für seine wertvolle Hilfe bei den Versuchen mit Fructose meinen besten Dank.

K. Freudenberg.

²⁾ Long, Soc. 60, 1295 [1891].

0.2167 g Sbst.: 0.1919 g TIJ. — 0.3743 g Sbst.: 0.3310 g TIJ.

$C_5H_3O_3N_4TI$ (371.09). Ber. TI 54.97. Gef. TI 54.59, 54.51.

Phthalimid-Thallium. Wird eine 2-proz. alkoholische Lösung von Phthalimid mit 1 Mol einer titrierten Lösung von Thalliumalkoholat in Alkohol, die etwa 1.5 g Thallium in 100 ccm enthält, versetzt, so krystallisiert Phthalimid-Thallium in feinen Nadeln aus. Die Ausbeute ist gut. Die Verbindung löst sich in heißem Wasser mit alkalischer Reaktion.

0.3382 g Sbst.: 0.3194 g TIJ. — 0.3313 g Sbst.: 0.3133 g TIJ.

$C_8H_4O_2NTl$ (350.08). Ber. TI 58.27. Gef. TI 58.22, 58.30.

Thallium-Fructosat. Die heiß bereitete Lösung von 2 g getrockneter Fructose in 20 ccm Alkohol wird nach dem Erkalten in einer Flasche mit der berechneten Menge einer etwa $\frac{1}{2}$ -normalen alkoholisch-ätherischen Thalliumalkoholat-Lösung versetzt. Der dicke, hell-rahmgelbe Niederschlag wird wiederholt mit reinem Äther dekantiert und rasch abgesaugt. Die im Vakuum-Exsiccator getrocknete Verbindung verändert sich nicht, wenn sie vor Feuchtigkeit geschützt wird. Die Thallium-Bestimmung ergab, daß zur Hauptsache Monothallium-Fructosat vorliegt, das mit wechselnden Mengen thalliumreicherer Verbindungen vermischt ist.

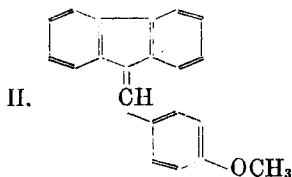
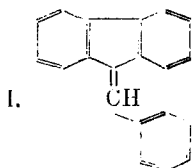
168. Adolf Sieglitz:

Studien in der Fluoren-Reihe. (I. Mitteilung.)

(Eingegangen am 26. Mai 1919.)

I. Theoretischer Teil.

Vor mehreren Jahren ist J. Thiele im Verlauf seiner Untersuchungen über die Fulvene durch Kondensation von Fluoren und Benzaldehyd mittels Natriumäthylats zum Benzal-fluoren (I.) gelangt¹⁾. Er dehnte die Reaktion auch auf Anisaldehyd aus, wobei er zum Anisal-fluoren [*p*-Methoxybenzal-9-fluoren] (II.) kam²⁾.



In vorliegender Arbeit sollte die Anwendbarkeit dieser Reaktion auf substituierte Benzaldehyde geprüft werden. Glatt

¹⁾ B. 33, 853 [1900]; A. 347, 296 [1906].

²⁾ A. 347, 300 [1906].