

Es ist somit diese jodometrische Rhodanbestimmung als eine der genauesten Methoden zu bezeichnen

Es liegt nun auf Grund dieser Ueberlegung der Vorschlag nahe, zur Einstellung von Rhodanlösungen anstatt der Einstellung gegen Silber nach Volhard die vorliegende jodometrische Methode zu benutzen, zumal da die Einstellung der Silberlösung nach Mohr nicht sehr genau und mit Chlornatrium nach Volhard wegen der Umsetzung von AgCl mit CNS' ebenfalls nicht absolut zuverlässig ist. Zudem ist die Jodometrie mit Stärke als Indicator auch in den Händen Ungeübter weit bequemer und genauer, als die einige Uebung und Erfahrung beanspruchende Volhard'sche Methode.

Es würde sich, namentlich für minder Geübte, sogar empfehlen, eine jodometrisch eingestellte Rhodanlösung zur Grundlage aller Silber-Titrationen zu machen.

Clausthal, 10. Juli 1902. Laboratorium der Bergakademie.

#### 464. Carl Renz: Ueber Thallium.

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau):

(Eingegangen am 14. Juli 1902).

##### I. Ueber Verbindungen von Thalliumchlorid mit organischen Basen. (II. Mittheilung.)

Im Anschluss an eine frühere Abhandlung<sup>1)</sup> habe ich noch eine Reihe weiterer Doppelsalze des Thalliumchlorids mit organischen Basen, unter besonderer Berücksichtigung der Alkaloïde, dargestellt und dabei in jeder Hinsicht wohlcharakterisirte und krystallisirte Verbindungen erhalten, von denen die folgenden näher untersucht wurden:

- 2-Thalliumchlorid-3-Pyridinchlorhydrat,
- 2-Thalliumbromid-3-Pyridinbromhydrat,
- 1-Thalliumchlorid-3-Piperidinchlorhydrat,
- 1-Thalliumjodid-1-Hyoscyaminjodhydrat,
- 1-Thalliumjodid-1-Atropinjodhydrat,
- 1-Thalliumchlorid-2-Cocaïnchlorhydrat,
- 1-Thalliumchlorid-2-Strychninchlorhydrat,
- 1-Thalliumchlorid-2-Cinchoninchlorhydrat,
- 1-Thalliumchlorid-1-Chininchlorhydrat.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 1110 [1902].

2-Thalliumchlorid-3-Pyridinchlorhydrat<sup>1)</sup>,  
 $(\text{TlCl}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{HCl})_3$ .

Dieses Doppelsalz wurde bereits in meiner ersten Abhandlung<sup>2)</sup> kurz beschrieben; ich habe dasselbe inzwischen nochmals eingehend untersucht, um seine Existenz vollkommen sicher zu stellen, nachdem noch zwei andere Thalliumchlorid-Pyridinchlorhydrate, nämlich das 1.1- und das 1.3-Thalliumchlorid-Pyridinchlorhydrat, dargestellt worden sind<sup>3)</sup>.

Das 2-Thalliumchlorid-3-Pyridinchlorhydrat wurde nach zwei Methoden dargestellt, erstens durch Auflösen von 1-Thalliumchlorid-3-Pyridin in warmer, verdünnter Salzsäure und zweitens durch Vermischen der verdünnt salzsauren Lösungen beider Componenten. Nach dem Umkrystallisiren aus heisser, verdünnter Salzsäure stellen sich die Analysenwerthe von fünf verschiedenen Präparaten wie folgt:

ad 1. 0.2802 g Sbst.: 0.1982 g  $\text{CO}_2$ , 0.0558 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.9243 g Sbst.: 1.2516 g  $\text{AgCl}$ . — 0.7130 g Sbst.: 0.3387 g  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ . — 0.4013 g Sbst.: 16.6 ccm N (15°, 746.6 mm).

ad 2. 0.3918 g Sbst.: 0.2711 g  $\text{CO}_2$ , 0.0732 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 1.1946 g Sbst.: 1.5774 g  $\text{AgCl}$ . — 0.4287 g Sbst.: 18 ccm N (16°, 765.2 mm).

ad 3. 0.2788 g Sbst.: 0.1920 g  $\text{CO}_2$ , 0.0530 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.3212 g Sbst.: 13.5 ccm N (17°, 746 mm).

ad 4. 0.2546 g Sbst.: 0.1782 g  $\text{CO}_2$ , 0.0457 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.3787 g Sbst.: 13.2 ccm N (17°, 755.2 mm).

ad 5. 0.2465 g Sbst.: 0.1743 g  $\text{CO}_2$ , 0.0484 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet	Gefunden				
		1	2	3	4	5
C	18.6	19.2	18.8	18.7	19.0	19.2.
H	1.9	2.2	2.0	2.1	1.9	2.1.
N	4.35	4.73	4.78	4.8	4.1	—
Cl	32.98	33.18	32.65	—	—	—
Tl	42.19	42.5	—	—	—	—

Der Schmelzpunkt sämmtlicher Präparate liegt bei 130—131°.

<sup>1)</sup> Anmerkung: Zu der Mittheilung von Richard Jos Meyer, dass er einige Doppelsalze von Thalliumchlorid mit Basen der aliphatischen Reihe und mit Pyridin in einer Abhandlung: »Beiträge zur Kenntniss des dreiwertigen Thalliums« (Zeitschr. für anorgan. Chem. 24, 347 [1900]) bereits beschrieben habe, möchte ich noch bemerken, dass ich diese Arbeit zu meinem grossen Bedauern übersehen und deshalb nicht citirt habe. In Folge dessen erkenne ich auch gern die Priorität Meyer's in Bezug auf das 1.3-Thalliumchlorid-Pyridin,  $\text{TlCl}_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3$ , an. Ich habe diese Verbindung zwar auf andere Weise dargestellt, aber dasselbe Resultat erhalten.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 1110 [1902].

<sup>3)</sup> Meyer, Zeitschr. für anorgan. Chem. 24, 347 [1900].

2-Thalliumbromid-3-Pyridinbromhydrat,  
 $(\text{TlBr}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{HBr})_3$ .

Fein gepulvertes 2-Thalliumchlorid-3-Pyridinchlorhydrat löst sich leicht in heisser, concentrirter, wässriger Bromkaliumlösung mit gelber Farbe auf. Beim Erkalten scheidet sich das 2-Thalliumbromid-3-Pyridinbromhydrat in langen, zu Büscheln vereinigten und schwach gelblich gefärbten Nadeln ab, die abgesaugt, mit kaltem Wasser und dann mit Aether gewaschen werden. Schmp.  $174^\circ$ .

0.3198 g Sbst.: 0.1556 g  $\text{CO}_2$ , 0.0410 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.8473 g Sbst.: 1.0554 g AgBr. — 0.4000 g Sbst.: 10.4 ccm N ( $17^\circ$ , 755.4 mm). — 0.2942 g Sbst.: 8.4 ccm N ( $15^\circ$ , 754.5 mm).

Ber. C 13.16, H 1.32, N 3.07, Br 52.6.

Gef. » 13.36, » 1.42, » 2.99, 3.22, » 53.0.

Es ist demnach in beiden Componenten ohne Störung der Doppelverbindung das Chlor durch Brom ersetzt worden.

Auch diese Verbindung ist im Verein mit dem schon beschriebenen 2-Thalliumjodid-3-Pyridinjodhydrat<sup>1)</sup> ein weiterer Beweis für die Existenz des 2-Thalliumchlorid-3-Pyridinchlorhydrats.

1-Thalliumchlorid-3-Piperidinchlorhydrat,  
 $\text{TlCl}_3(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}\cdot\text{HCl})_3$ .

Im Gegensatz zu fast allen bisher untersuchten Doppelsalzen des Thalliumchlorids mit organischen Basen ist das 1-Thalliumchlorid-3-Piperidinchlorhydrat ganz ausserordentlich leicht löslich; daher bleiben selbst die concentrirten, salzsauren Lösungen beider Componenten beim Vermischen vollkommen klar. Da durch Erwärmen auf dem Wasserbade augenscheinlich eine Zersetzung eintrat, so liess ich die Lösung im Vacuum-Exsiccator verdunsten. Nach mehrwöchentlichem Stehen krystallisirt die Verbindung in farblosen, dicken, bis mehrere Centimeter langen Säulen, die in Salzsäure, Wasser und Alkohol leicht, in Aether unlöslich sind.

0.2507 g Sbst.: 0.2380 g  $\text{CO}_2$ , 0.1161 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 1.6613 g Sbst.: 0.5681 g  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ . — 0.4439 g Sbst.: 23.5 ccm N ( $22^\circ$ , 748.4 mm).

Ber. C 26.6, H 5.37, N 6.2, Tl 30.23.

Gef. » 25.9, » 5.14, » 5.9, » 30.6.

1-Thalliumjodid-1-Hyoscyaminjodhydrat,  $\text{TlJ}_3, \text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_3\cdot\text{HJ}$ .

Wirkt wässrige Jodkaliumlösung auf Thalliumchlorid-Hyoscyaminchlorhydrat<sup>2)</sup> ein, so färbt sich Letzteres roth, indem das Chlor durch Jod ersetzt wird unter gleichzeitiger Bildung von Chlorkalium.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 1110 [1902].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 1110 [1902].

Zur Darstellung der Verbindung wird fein gepulvertes 1-Thalliumchlorid-1-Hyoscyaminchlorhydrat in eine ziemlich concentrirte, kochende Jodkaliumlösung unter Umrühren eingetragen. Nach dem Erkalten wird das ausgeschiedene, rothe Krystallpulver abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und in heissem Alkohol gelöst. Nach längerem Stehen scheidet sich das Doppelsalz in prächtigen, rothen Krystallen ab. Schmp. 200°.

0.4024 g Sbst.: 0.3105 g CO<sub>2</sub>, 0.0940 g H<sub>2</sub>O. — 0.2581 g Sbst.: 3.6 ccm N (12°, 755.5 mm).

Ber. C 20.41, H 2.41, N 1.40.

Gef. » 21.0, » 2.59, » 1.64.

1-Thalliumjodid-1-Atropinjodhydrat, TlJ<sub>3</sub>, C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>3</sub>.HJ, bildet sich analog dem Thalliumjodid-Hyoscyaminjodhydrat und ist diesem in Aussehen und Verhalten gleich. Schmp. 192°.

0.4369 g Sbst.: 6.6 ccm N (15°, 755.5 mm).

Ber. N 1.40. Gef. N 1.75.

1-Thalliumchlorid-2-Cocaïnchlorhydrat,  
TlCl<sub>3</sub>(C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>4</sub>.HCl)<sub>2</sub>.

Beim Eingiessen von überschüssiger, salzsaurer Thalliumchloridlösung in eine solche von ziemlich concentrirtem Cocaïnchlorhydrat entsteht sofort ein schwerer, weisser Krystallbrei, der abgesaugt und mit Aether durchgewaschen wird. Die Verbindung ist ziemlich schwer löslich in Wasser, Alkohol und verdünnter Salzsäure und krystallisirt aus Letzterer in langen, weissen Nadeln.

0.2330 g Sbst.: 0.3425 g CO<sub>2</sub>, 0.0960 g H<sub>2</sub>O. — 0.2787 g Sbst.: 7.6 ccm N (22°, 753 mm). — 0.5035 g Sbst.: 15.6 ccm N (15°, 755 mm). — 0.2123 g Sbst.: 0.3203 g CO<sub>2</sub>, 0.0717 g H<sub>2</sub>O.

Ber. C 41.20, H 4.47, N 2.83.

Gef. » 41.14, 40.08, » 4.20, 4.57, » 3.00, 3.4.

1-Thalliumchlorid-2-Strychninchlorhydrat,  
TlCl<sub>3</sub>(C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.HCl)<sub>2</sub>.

Wird überschüssige, salzsaure Thalliumchloridlösung zu einer solchen von Strychnin gesetzt, so fällt die Verbindung in weissen, dichten Blättchen aus, die nach dem Absaugen und Waschen mit Aether in einem Gemisch von heisser, verdünnter Salzsäure und Alkohol gelöst werden.

Beim Erkalten scheidet sich das Doppelsalz in prächtig irisirenden Blättchen ab. In verdünnter Salzsäure und Alkohol ist das 1-Thalliumchlorid-2-Strychninchlorhydrat schwer, in Aether nicht löslich. Die Substanz schwärzt sich bei ca. 240°, ohne vorher zu schmelzen.

0.2313 g Sbst.: 0.4046 g CO<sub>2</sub>, 0.0940 g H<sub>2</sub>O. — 0.1768 g Sbst.: 0.3131 g CO<sub>2</sub>, 0.0725 g H<sub>2</sub>O. — 0.2676 g Sbst.: 11.7 ccm N (17°, 748 mm).

Ber. C 47.92, H 4.40, N 5.30.

Gef. » 47.70, 48.30, » 4.51, 4.55, » 4.95.

### 1-Thalliumchlorid-2-Cinchoninchlorhydrat,



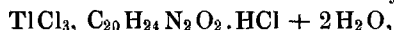
Diese hervorragend schön krystallisirte Verbindung fällt nach Vereinigung der salzsauren Lösungen beider Componenten aus. Beim Umkrystallisiren aus warmer verdünnter Salzsäure scheiden sich lange, seidenglänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln ab, die nach dem Filtriren mit Aether gewaschen werden und nach dem Trocknen im Vacuumexsiccator noch 4H<sub>2</sub>O enthalten.

0.1514 g Sbst.: 0.2416 g CO<sub>2</sub>, 0.0742 g H<sub>2</sub>O. — 0.2210 g Sbst.: 9.8 ccm N (19°, 747 mm).

Ber. C 43.69, H 5.02, N 5.30.

Gef. » 43.52, » 5.44, » 5.00.

### 1-Thalliumchlorid-1-Chininchlorhydrat,



entsteht analog der vorigen Verbindung und krystallisirt aus heisser, verdünnter Salzsäure in glänzenden, weissen Nadeln.

0.2010 g Sbst.: 0.2530 g CO<sub>2</sub>, 0.0747 g H<sub>2</sub>O. — 0.1955 g Sbst.: 0.2432 g CO<sub>2</sub>, 0.0700 g H<sub>2</sub>O. — 0.3256 g Sbst.: 10.6 ccm N (12°, 756.7 mm).

Ber. C 33.94, H 4.13, N 3.97.

Gef. » 34.32, 33.92, » 4.12, 3.97, » 4.20.

Die Doppelverbindungen von Thalliumchlorid mit Coniin und Nicotin ebenso mit  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -Lutidin sind jedenfalls sehr leicht löslich, bei geringem Erhitzen scheint jedoch schon Zersetzung einzutreten.

Merkwürdig ist das Verhalten von Thalliumchlorid gegen Morphin. Beim Eingiessen von alkoholischem Morphin in wässriges Thalliumchlorid entsteht ein gelblich-weisser Niederschlag, der sich jedoch wieder löst, aber bei weiterem Morphinzusatz bestehen bleibt. Abgesaugt resultirt ein gelblich-weisses Pulver, das 9.89 pCt. Kohlenstoff enthält, was einer Zusammensetzung  $(\text{TlCl}_3)_6\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_3$  entsprechen würde. (Ber. 9.49 pCt. Kohlenstoff.)

## II. Ueber Farbstoffbildung durch Thalliumchlorid.

Schon in meiner letzten Abhandlung<sup>1)</sup> über »Verbindungen von Thalliumchlorid mit organischen Basen« habe ich gezeigt, dass das Thalliumchlorid öfters auch oxydirend einwirkt, z. B. auf  $\alpha$ -Naphthylamin. Ich konnte nun durch Einwirkung von Thalliumchlorid auf

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 1110 [1902].

Dimethylanilin und ähnliche Basen verschiedene, sehr schöne Farbstoffe erhalten.

Das Thalliumchlorid wirkt hierbei wohl durch Chlorabgabe oxydierend, indem es gleichzeitig zu Thalliumchlorür reducirt wird.

#### Thalliumchlorid und Dimethylanilin.

Dimethylanilin, mit alkoholischem oder besser mit wässrigem Thalliumchlorid (etwa 20 g  $TlCl_3$  in Wasser auf 200 g Dimethylanilin) versetzt, färbt sich sofort tiefgrün. Bei längerem Stehen an der Luft wurde das Reaktionsgemisch violett, und als nach etwa einer Woche abgesaugt wurde, war ein ziemlich beträchtlicher Rückstand vorhanden. Derselbe war nicht homogen, sondern bestand aus Thalliumchlorür, in welchem in reichlicher Menge goldglänzende Krystalle (anscheinend sechsseitige Prismen) eingebettet waren. Diese Masse wurde mit absolutem Alkohol ausgelaugt, wobei das Thalliumchlorür zurückblieb. Nach dem Concentriren der tiefviolett gefärbten alkoholischen Lösung erfüllte sich das Glas mit prächtigen, goldglänzenden Prismen, die im Aussehen und Verhalten lebhaft an Krystallviolett erinnerten. Nach nochmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser wurde abgesaugt, mit Aether tüchtig durchgewaschen und im Vacuum getrocknet. Die Verbindung ist in Aether unlöslich, in Wasser und Alkohol mit violetter Farbe löslich. Die Lösung zeigt eine grosse Farbkraft und wird durch Säuren, z. B. Salzsäure, gelb gefärbt.

0.1962 g Sbst.: 0.4843 g  $CO_2$ , 0.1385 g  $H_2O$ . — 0.2688 g Sbst.: 22 ccm N (16°, 743 mm). — 0.3623 g Sbst.: 27 ccm N (23°, 750 mm). — 0.2257 g Sbst.: 0.0698 g AgCl. — 0.1852 g Sbst.: 0.4612 g  $CO_2$ , 0.1266 g  $H_2O$ .

Gef. C 67.91, 67.32, H 7.59, 7.84, N 9.38, 9.35, Cl 7.65.

Diese Analysenzahlen stimmen auf die Formel des Krystallviolets mit 2 Molekülen Wasser.

Für die Verbindung  $C_{25}H_{30}N_3Cl + 2H_2O$  werden folgende Werthe berechnet:

C 67.5, H 7.71, N 9.49, Cl 7.9,  $H_2O$  8.1.

Ob freilich der von mir hergestellte Farbstoff mit dem Krystallviolett in chemischer Beziehung steht, wird durch seine Synthese nicht entschieden, zumal zunächst nicht ersichtlich ist, woher der Methan-kohlenstoff des Hexamethylparosanilins stammen könnte.

#### Thalliumchlorid und Dimethyl-*o*-toluidin.

Dimethyl-*o*-toluidin giebt, ebenso wie Dimethylanilin, mit wässrigen oder alkoholischen Thalliumchlorid-Lösungen einen violetten Farbstoff, jedoch von mehr rother Nuance.

## Thalliumchlorid und Methyl-diphenylamin.

Methyl-diphenylamin liefert mit alkoholischer Thalliumchlorid-lösung nach längerem Stehen einen sehr schönen blauen Farbstoff, vielleicht denselben, der aus Methyl-diphenylamin mit gechlorten Chinonen entsteht, also wahrscheinlich Diphenylaminblau<sup>1)</sup>.

Die grosse Anzahl der untersuchten Doppelsalze zeigt, dass das Thalliumchlorid, wie ich schon in meiner letzten Abhandlung erwähnte, sehr gut zur Charakterisirung organischer Basen geeignet ist; denn die Salze fallen grösstentheils gut aus, krystallisiren ganz hervorragend und zeigen verschiedene Löslichkeit, sodass es in manchen Fällen praktisch erscheinen dürfte, das Thalliumchlorid zu verwenden. Die von Werther<sup>2)</sup> zur Darstellung des Thalliumchlorids angegebene Methode ist jedoch umständlich und zeitraubend; ich möchte deshalb hier noch ein Verfahren angeben, das in kurzer Zeit eine gebrauchsfertige Thalliumchloridlösung zur Darstellung der Chlorhydrate liefert:

Thalliumoxydul in wässriger Lösung (oder am besten Thalliumcarbonat) wird mit Natriumhypochlorit versetzt, etwas erhitzt, das braune abgeschiedene Thalliumhydroxyd abfiltrirt, gut ausgewaschen und in verdünnter Salzsäure gelöst.

465. Wolfgang Dierig: Ueber die Einwirkung von Paratoluylaldehyd auf  $\alpha$ -Picolin und  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -Phenylpyridin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 14. Juni 1902.)

Auf Veranlassung von Hrn. Geh. Rath Ladenburg unternahm ich es,  $\alpha$ -Picolin und  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -Phenylpyridin mit Paratoluylaldehyd zu condensiren.

*p*-Methyl- $\alpha$ -Stilbazol.

Um das Condensationsproduct mit  $\alpha$ -Picolin zu erhalten, wurden je 10 g  $\alpha$ -Picolin mit 12 g Paratoluylaldehyd im Einschmelzrohr bei Gegenwart von etwas Chlorzink 10 Stunden auf 180° erhitzt. Das Reactionsproduct, eine gelbe Masse, wurde mehrere Male aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt. Beim Erkalten schieden sich kleine, hellgelbe Nadeln ab, die das salzsaure Salz der neuen Base bildeten, welches durch Auswaschen mit Aether vom überschüssigem Aldehyd befreit wurde. Die Base wurde darauf durch Kali abgeschieden, zur

<sup>1)</sup> Greiff, diese Berichte 12, 1610 [1882] und D. R. P. 15120.

<sup>2)</sup> Journ. pr. Chem. 91, 385 [1864].