

wasserstoff eine Nacht gestanden hat, ehe es zu den Messungen kam. Dabei scheint sich eine kleine Menge Germaniumwasserstoff an dem Quecksilber zersetzt und Wasserstoff abgespalten zu haben, der zu hohe Tensionen vorgetäuscht hat. Der Erstarrungspunkt wird durch eine solche Zersetzung nicht beeinflusst.

Man muß also die physikalische Untersuchung des Germaniumwasserstoffes sofort nach dem Umsublimieren und nach Abpumpen des Wasserstoffes vornehmen, wie wir es jetzt getan haben.

Hrn. L. M. Dennis, welcher über sehr große Germanium-Mengen verfügt, ist es gelungen, noch höhere Germaniumwasserstoffe zu isolieren. Bei den immerhin kleinen Mengen des Materiales, welches wir aus unserem ArgYRODIT-Vorrat herstellen konnten, ist es uns nicht möglich gewesen, diese Verbindungen zu fassen.

Münster, Chem. Institut d. Westf. Wilhelms-Universität, den 13. Dezember 1924.

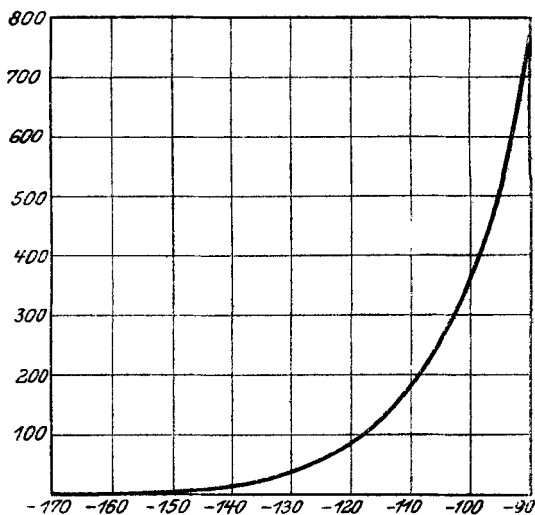


Fig. 1.

51. Erich Krause und Aristid v. Grosse: Fluoride metallorganischer Verbindungen, III.: Alkyl- und Aryl-thalliumfluoride.

[Aus d. Anorgan.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 18. Dezember 1924.)

Die Untersuchung der Alkyl-zinn¹⁾ und -bleifluoride²⁾ hatte ergeben, daß diese Verbindungen sehr wesentlich von den übrigen Halogeniden verschieden sind. Die Alkyl-zinnfluoride bilden im Gegensatz zu den flüssigen oder niedrig schmelzenden, leichtlöslichen Chloriden, Bromiden und Jodiden sehr hochschmelzende und schwerlösliche Krystalle, und die Bleiverbindungen verhalten sich ähnlich. Es war nun von Interesse, festzustellen, ob die Dialkyl-thalliumfluoride ebenfalls in ihren Eigenschaften von den übrigen Halogenverbindungen abweichen. Hier sind bekanntlich die Dialkyl-thalliumchloride, -bromide und -jodide³⁾ schwer löslich, und es war leicht denk-

¹⁾ E. Krause, B. **51**, 1447 [1918]; E. Krause und R. Becker, B. **53**, 176, 183, 188 [1920].

²⁾ E. Krause und E. Pohland, B. **55**, 1282 [1922].

³⁾ Hansen, B. **8**, 9 [1870]; Hartwig, B. **7**, 296 [1874], A. **176**, 264; R. Meyer und Berthelm, B. **37**, 2051 [1904].

bar, daß diesen z. B. in Analogie zu den Thallium(I)- und Silberhalogeniden leicht lösliche Fluoride entsprechen könnten.

Die erwartete Löslichkeit zeigte sich in der Tat; Dimethyl- und Diäthyl-thallifluorid lösen sich spielend leicht in Wasser und Methylalkohol und vermögen sogar, wasserreiche Hydrate zu bilden; die Phenylverbindung löst sich allerdings schwerer, jedoch immer noch viel leichter als die übrigen Halogenide. Auffällig ist die geringe Löslichkeit sämtlicher Fluoride in Äther und Benzol. Es scheint, als ob sich die Fluoride nur in solchen Lösungsmitteln zu lösen vermögen, in denen die Möglichkeit einer elektrolytischen Dissoziation vorliegt.

Die Darstellung der Fluoride gelang durch Umsetzung der Chloride oder Bromide in wäßriger Lösung oder teilweiser Suspension mit etwas weniger als der berechneten Menge Silberfluorid. Ein Überschuß von Silberfluorid ist schwer zu entfernen und führt zu lästiger Silber-Abscheidung.

Beschreibung der Versuche.

Dimethyl-thallifluorid, $(\text{CH}_3)_2\text{TlF}$.

15.95 g Dimethyl-thallibromid wurden in der Wärme in 500 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 6.44 g Silberfluorid (fast theoretische Menge) in 50 ccm Wasser versetzt. Um etwa mit in den Niederschlag gerissenes Dimethyl-thallibromid vollständig umzusetzen, wurde noch etwa 20 Min. gekocht. Die vom Bromsilber abfiltrierte Lösung wurde im Vakuum der Wasserstrahlpumpe auf dem Wasserbade bis auf ein kleines Volumen eingedampft. Beim Einstellen in eine Kältemischung kristallisierten farblose, lange, an den Enden abgestumpfte Prismen des Hydrats $(\text{CH}_3)_2\text{TlF} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ aus, das im Vakuum-Exsiccator über P_2O_5 alles Wasser verlor und dabei in ein weißes Pulver überging. Aus Methylalkohol kristallisierte das entwässerte Fluorid in derben Prismen, die an der Luft oder im Exsiccator Krystallalkohol verloren und undurchsichtig weiß wurden. Ausbeute fast theoretisch (12.0 statt 12.8 g).

Schon bei gewöhnlicher Temperatur ist das Dimethyl-thallifluorid wie auch die Äthylverbindung spurenweis flüchtig, was sich an einem schwachen, den Alkyl-bleihalogeniden und Blei- bzw. Quecksilber-alkylen ähnlichen, dumpfen, etwas süßlichen Geruch bemerkbar macht. Wegen der vermutlichen Giftigkeit ist beim Arbeiten Vorsicht zu empfehlen.

Oberhalb 200° sublimiert das Fluorid fast unzersetzt, wobei man feine, zu Büscheln vereinte Nadeln erhält. Bei langsamem Erhitzen zersetzt sich die Substanz oberhalb 230° unter kaum sichtbarer Braunfärbung; bei raschem Erhitzen tritt bei etwa 260° Verpuffung ein. Das Dimethyl-thallifluorid löst sich spielend leicht in Wasser, sehr leicht in Methylalkohol (100 g lösen etwa 55 g $(\text{CH}_3)_2\text{TlF}$ bei 18°), auffälligerweise viel weniger leicht in Äthylalkohol⁴⁾ und fast gar nicht in Äther und Benzol.

Das Fluorid war frei von Bromid, wie eine Prüfung mit Silberfluorid-Lösung⁵⁾ ergab. Zur Fluor-Bestimmung wurde mit Calciumacetat in schwach essigsaurer Lösung gefällt und das Calciumfluorid durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbad in filtrierbare Form übergeführt.

⁴⁾ Wir beabsichtigen, die Löslichkeitsverhältnisse in verschiedenen Alkoholen systematisch zu untersuchen.

⁵⁾ Silbernitrat darf allenfalls hier, nicht aber bei den höher molekularen Verbindungen zur Prüfung auf Halogen verwendet werden, weil deren Nitrate schwer löslich sind.

0.6444 g Sbst.: 0.0983 g CaF_2 . — $\text{C}_2\text{H}_5\text{FTl}$ (253.0). Ber. F 7.51. Gef. F 7.43.

Analyse des Hydrats: 1.1759 g verloren 0.5458 g H_2O , entsprechend 12.17 Mol. im Vakuum über P_2O_5 bei gewöhnlicher Temperatur. Auch beim Erwärmen auf 50° trat kein weiterer Gewichtsverlust ein.

Diäthyl-thallifluorid, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{TlF}$.

Zur Darstellung dieses Präparates wurde das gegenüber dem Jodid und Bromid noch am leichtesten lösliche Diäthyl-thallichlorid⁶⁾ als Ausgangsmaterial verwendet. Von diesem wurden 4.00 g mit 200 ccm Wasser zum Sieden erhitzt, wobei sich fast alles löste, und mit einer Lösung von etwas weniger als der äquivalenten Menge (1.70 g) Silberfluorid in 50 ccm Wasser versetzt. Nach halbstündigem Kochen hatte sich alles vollständig umgesetzt. Aufarbeitung wie bei der Methylverbindung.

Auch diese Verbindung krystallisiert beim Abkühlen der konz. wäßrigen Lösung als Hydrat, wahrscheinlich ebenfalls mit 12 Mol. Wasser. Das Hydrat bildet je nach den Bedingungen große, rechteckige Tafeln mit abgestumpften Ecken oder Nadeln; die wasserfreie Verbindung erhält man aus Methylalkohol in langen, an den Enden schief abgeschnittenen, doppelbrechenden Prismen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser und Methylalkohol (100 g CH_3OH lösen 95 g bei 23°), leicht löslich in Äthylalkohol, fast unlöslich in Äther und Benzol. Bei langsamem Erhitzen verlor die Substanz von 170° an, ohne sich zu färben, ihre organischen Bestandteile, bei schnellem Überhitzen trat bei $200\text{--}235^\circ$ Verpuffung ein.

0.3453 g Sbst.: 0.0498 g CaF_2 . — $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{FTl}$ (281.1). Ber. F 6.76. Gef. F 7.02.

Diphenyl-thallifluorid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TlF}$.

Darstellung analog der Äthylverbindung durch einstündiges Kochen von 3.60 g Diphenyl-thallibromid⁷⁾ mit 250 ccm Wasser und 1.04 g Silberfluorid. Das Fluorid krystallisierte teilweise schon während des Einengens der Lösung aus. Farblose, spitze, bisweilen sternförmig angeordnete Nadelchen aus Wasser oder Pyridin, frei von Lösungsmittel. Schmilzt beim vorsichtigen Erhitzen bei $305\text{--}310^\circ$ unt. Zers., verpufft bei jähem Erhitzen. Wenig löslich in kaltem Wasser (1.5 g in 100 g Wasser von 16°), leichter in heißem. Die Löslichkeitsverhältnisse in Pyridin, Äthylalkohol und alkohol. Ammoniak sind ähnlich. In Äther und Benzol-Kohlenwasserstoffen ist das Fluorid fast unlöslich.

0.1550 g Sbst.: 0.0155 g CaF_2 . — $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{FTl}$ (377.1). Ber. F 5.03. Gef. F 4.87.

Reaktionen des Diphenylthalli-Ions.

Eine wäßrige Lösung von Diphenyl-thallifluorid gibt mit verdünnten (0.1—1-proz.) Lösungen von NO_3' , NO_2' , ClO_3' , CO_3'' , $(\text{COO})_2''$, CrO_4'' , Cl' , Br' und J' weiße Fällungen der entsprechenden Salze, während auch stärkere (bis 5-proz.) Lösungen von SO_4'' , HPO_4'' , ClO_4'' und $\text{CH}_3\text{COO}'$ keinen Niederschlag liefern⁸⁾. Recht empfindlich ist die Reaktion mit Salpetersäure. Aus nicht sehr verdünnten Lösungen von freier Salpetersäure oder Nitraten fällt

⁶⁾ Aus Thallichlorid und Äthylmagnesiumchlorid.

⁷⁾ Durch Umkrystallisieren aus Pyridin gereinigt.

⁸⁾ Eine große Zahl von Organothalliumsalzen ist in neuerer Zeit von A. E. Goddard beschrieben worden: Soc. **119**, 672, 1310 [1921], **121**, 36, 256, 482 [1922]. Diphenylthallinitrat vergl. Soc. **121**, 487 [1922]. Wir beabsichtigen keinen Eingriff in das Arbeitsgebiet Hrn. Goddards.

sofort ein mikrokristalliner Niederschlag; aus verdünnten Lösungen von 1:1000 bis 1:10000 erhält man nach 1 Sek. bis 2 Min. einen Regen von flachen Täfelchen, die im Sonnenlicht prächtig in allen Farben schillern.

Vielleicht werden die voraussichtlich noch schwerer löslichen, höher molekularen Diaryl-thallinitrate ähnlich dem Nitronnitrat zum Nachweis und zur quantitativen Fällung der Salpetersäure brauchbar sein.

Die Untersuchung der Alkyl-thalliumfluoride wird fortgesetzt.

52. L. Claisen und E. Tietze: Über den Mechanismus der Umlagerung der Phenol-allyläther.

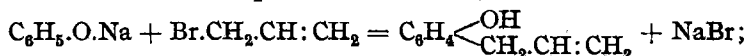
[Aus d. Chem. Laborat. von L. Claisen in Godesberg a. Rh.]

(Eingegangen am 19. Dezember 1924.)

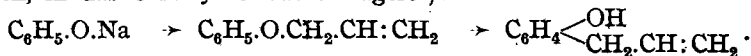
Vor einiger Zeit wurde mitgeteilt¹⁾, daß die bisher in nur wenigen Fällen bei Resorcin, Orcin, Phloroglucin, Anthranol und Oxanthranol — beobachtete Bildung von *C*-Alkylderivaten beim Umsatz der betreffenden Alkali-phenolate mit Alkylhalogeniden auch bei vielen anderen Phenolen eintritt, wenn man statt der Halogenide der gesättigten Alkyle diejenigen von wasserstoff-ärmeren Alkylen — Allyl, Homoallyl²⁾, Cinnamyl, Benzyl — anwendet. Aber auch bei diesen letzteren kommt es sehr wesentlich auf die Bedingungen an, unter denen die Einwirkung erfolgt: Umsetzung in Alkohol oder Aceton (also in dissoziierenden Medien) läßt in normaler Weise nur oder fast nur die *O*-Alkylderivate (die Phenoläther) entstehen, wohingegen die Umsetzung in nicht-dissoziierenden Medien, wie Benzol oder Toluol, sehr reichlich, in manchen Fällen fast ausschließlich, die Kernalkylderivate ergibt.

Bei diesen ungesättigten Halogeniden — von Allyl, Homoallyl und Cinnamyl, nicht von Benzyl — hat man also zwei Wege, um zu den *C*-alkylierten Phenolen zu gelangen:

1. den vorhin erwähnten direkten Weg, Kochen des Halogenids mit dem betreffenden Natriumphenolat in Benzol, z. B.:



2. den indirekten Weg, daß man das Alkaliphenolat durch Kochen mit dem Halogenid in Alkohol oder Aceton zunächst in das *O*-Alkylderivat (den Phenoläther) verwandelt und dieses nachträglich, durch Erhitzen für sich, in das *C*-Alkylderivat umlagert³⁾:



In beiden Fällen tritt, wie sich gezeigt hat, das Alkyl in die Orthostellung (zu dem OH) ein.

Von Interesse war es nun, zu sehen, ob die beiden Wege stets, auch bei Homoallyl und Cinnamyl, zu demselben Alkylderivat führen; von Interesse deshalb, weil von dem Ausfall dieser Versuche Aufklärung über einen noch

¹⁾ L. Claisen, Z. Ang. 36, 478 [1923].

²⁾ Unter Homoallyl sind hier nur die wahren Homologen des Allyls, also solche mit gleicher Lage der Doppelbindung wie in $\text{CH}_2\text{:CH.CH}_2\text{—}$, verstanden.

³⁾ Claisen, B. 45, 3157 [1912]; Claisen und Eisleb, A. 401, 21 [1913]; Claisen, A. 418, 69 [1919].