

Vakuum-Destillation unterworfen, wobei er als schwach gelbstichiges Öl übergang, das sofort erstarrte. Durch Umkrystallisieren und Sublimieren im Hochvakuum stieg der Schmelzpunkt auf 59–60°. Auch das Gemisch mit dem Physostigmol-methyläther schmolz bei der gleichen Temperatur. Die Ausbeute betrug 1.3 g.

0.0927 g Sbst.: 0.2560 g CO<sub>2</sub>, 0.0624 g H<sub>2</sub>O. – 0.0552 g Sbst.: 0.0737 g AgJ (nach Zeisel).

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>ON. Ber. C 75.38, H 7.48, CH<sub>3</sub>O 17.71. Gef. C 75.32, H 7.53, CH<sub>3</sub>O 17.64.

Das aus der synthetischen Verbindung hergestellte Pikrat bildete aus Benzol rote Krystalle, die bei 116–117° schmolzen. Nach dem Vermischen mit Physostigmol-methyläther-Pikrat, das bei der gleichen Temperatur flüssig wurde, trat keine Änderung des Schmelzpunktes ein.

0.0652 g Sbst.: 0.1214 g CO<sub>2</sub>, 0.0240 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 50.47, H 3.99. Gef. C 50.78, H 4.12.

Hydrophysostigmol-methyläther wurde in der folgenden Weise erhalten: Physostigmol-methyläther wurde etwa 24 Stdn. mit Zinn und Salzsäure bei 100° reduziert. Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde mit Wasser verdünnt und zur Entfernung des nicht reduzierten Indols sauer mit Äther ausgeschüttelt. Dann wurde stark alkalisch gemacht und das Reduktionsprodukt mit Äther aufgenommen. Dasselbe wurde durch einen Überschuß von Dimethylsulfat und Kalilauge quaternär methyliert und das Reaktionsprodukt mit überschüssiger Kalilauge destilliert, wobei die tertiäre Base in der Hauptsache zurückgebildet wurde. Dieselbe wurde über das Pikrat gereinigt und nach dem Umlösen aus verd. Alkohol in Form von gelben, bei 128–129° schmelzenden Krystallen erhalten:

0.1012 g Sbst.: 0.0598 g AgJ (nach Zeisel).

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>. Ber. CH<sub>3</sub>O 7.64. Gef. CH<sub>3</sub>O 7.81.

### 109. D. Holde und M. Selim: Zur Kenntnis der Thalliumsälze höherer aliphatischer Fettsäuren.

[Aus d. Techn.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 28. Januar 1925.)

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> hatten wir in Gemeinschaft mit W. Bleyberg gezeigt, daß sich Stearinsäure und Palmitinsäure, sowie deren Gemische (feste, gesättigte Säuren aus Cottonöl) von Ölsäure und deren Gemischen mit Linolsäure (flüssige, ungesättigte Säuren aus Cottonöl) unter bestimmten Versuchsbedingungen durch Überführung der Säuren mittels Thallosulfats in ihre Thalliumsälze quantitativ trennen lassen.

Die Salze der genannten gesättigten Säuren sind in der 1800-fachen Menge neutralen, etwa 51–56-volumproz. Alkohols bei Gegenwart einer geringen Menge gelösten Thalliumsulfats bei +15° praktisch unlöslich, diejenigen der Ölsäure und der Linolsäure in der etwa 300-fachen Menge des gleichen Lösungsmittels völlig löslich.

Die Thalliumsälze haben gegenüber den früher für derartige Trennungen mit unbefriedigendem Erfolg benutzten Bleisalzen den Vorzug, daß sie

<sup>1)</sup> Ztschr. d. Dtsch. Öl- u. Fett-Ind. 44, 277 u. 298 [1924], u. Z. Ang. 37, 885 [1924].

nicht wie diese gemischtsäurige, die quantitative Trennung erschwerende Salze bilden, welche feste gesättigte und flüssige ungesättigte Säuren zugleich enthalten.

Im Anschluß an diese Feststellungen haben wir die sonst noch wenig bzw. kaum bekannten Thalliumsalze der Palmitin-, Stearin- und Ölsäure<sup>2)</sup> in analysenreiner, krystallisierter Form näher auf ihre Eigenschaften und insbesondere auch auf ihre Löslichkeiten in Wasser und in 96-proz. Alkohol bei verschiedenen Temperaturen geprüft.

### i. Herstellung analysenreiner Thalliumsalze.

Die Darstellung der Thalliumsalze erfolgte durch Neutralisation einer alkohol. Lösung der betreffenden Fettsäure mit etwa  $n/_{10}$ -wäßriger Thallohydroxyd-Lösung. Die hierbei ausfallenden Thalliumseifen wurden entweder, soweit sie sehr schwer löslich waren, abfiltriert (Stearin- und Palmitinsäure) oder im anderen Falle (Ölsäure) mit der überstehenden Lösung zusammen zur Trockne verdampft, um Materialverlust infolge der leichteren Löslichkeit des Thalliumoleats zu vermeiden. Die Salze wurden bis zur Konstanz des Schmelzpunktes aus 96-proz. Alkohol umkrystallisiert und im Vakuum auf dem siedenden Wasserbad getrocknet.

Bei diesen Darstellungen wurde gleichzeitig festgestellt, daß das von der Firma Kahlbaum bezogene Thalliumhydroxydul nicht nur carbonat-, sondern auch oxydulhaltig war. Bei der Herstellung der wäßrigen Lösung hinterblieb nämlich ein schwarzbrauner Niederschlag, der auch beim Kochen nur allmählich in Lösung ging. Die ursprüngliche Absicht, eine bei Zimmertemperatur zehntel-normale alkoholische Thallohydroxyd-Lösung herzustellen, war nicht ausführbar, da Thallohydroxyd sich bei Zimmertemperatur in 96-proz. Alkohol als zu schwer löslich erwies. Beim Kochen von Thallohydroxyd mit 96-proz. Alkohol wurde allerdings eine klare, etwa zehntel-normale Lösung erhalten; beim Erkalten fiel jedoch der größte Teil des gelösten Hydroxyds wieder aus.

Die Reinheit der Thalliumseifen wurde durch Abscheidung und Wägung der in ihnen enthaltenen Fettsäure, durch Titration der Salze mit  $n/_{10}$ -Schwefelsäure gegen Methylorange oder auch durch Bestimmung des Thalliums als Thalliumjodür nach Baubigny<sup>3)</sup> und Wägung der abgeschiedenen Fettsäuren kontrolliert.

Die Salze erwiesen sich in reinem Zustand als weiße, krystallisierte Körper, auch das Oleat, das in Büscheln oder Blättchen krystallisierte. Eigentümlich war das Verhalten der Salze bei der Schmelzpunkts-Bestimmung. Bei den weiter unten als „Schmp.“ bezeichneten Temperaturen war ein Übergang des vorher undurchsichtigen Krystallpulvers in eine mehr oder weniger gut durchscheinende, flüssige Masse zu beobachten. Diese war jedoch nicht klar durchsichtig, sondern besonders im oberen Teil teilweise stark getrübt; auch die Meniscusbildung blieb aus, so daß zuerst ein unvollständiges Schmelzen infolge von Verunreinigungen oder von Zersetzung angenommen wurde.

<sup>2)</sup> Für Thalliumoleat hatten wir (Ztschr. d. Dtsch. Öl- u. Fett-Ind., loc. cit.) den Schmelzpunkt zu 82°, die Krystallform (Blättchen), sowie die Löslichkeit in 50- und 96-volumproz. Alkohol bei 15° zu 0.92 bzw. 2.2%, in Wasser bei 15° zu 0.046% und bei 80° zu 0.3% ermittelt. Nach der übrigen Literatur haben nur Meigen und Neuberger, Chem. Umschau 29, 337 [1922], den Schmelzpunkt von Thalliumstearat zu 117° bestimmt und einige Angaben über die Beeinflussung der Löslichkeit von stearin-, palmitin- und elaidinsäurem Thallium durch überschüssiges Thalliosulfat gemacht; ölsäures Thallium haben sie nicht krystallisiert, sondern nur gelatiniert erhalten können.

<sup>3)</sup> C. r. 113, 544 [1891].

Bei Beobachtung mit der Lupe zeigte sich aber, daß die schaumartige Trübung an der Oberfläche von Luftblasen herrührte, die beim weiteren Erhitzen bis auf etwa 60–70° über den Schmelzpunkt allmählich oder schneller verschwanden. Anscheinend wurden die Blasen durch den bei höherer Temperatur gestiegenen Dampfdruck der Substanz und die geringere Zähigkeit zerstört. Die in dem Röhrchen wieder erstarrte Substanz zeigte dann einen deutlichen Schmelzpunkt bei der zuerst hierfür angesprochenen Temperatur.

## 2. Bestimmung der Löslichkeit der Thalliumsalze.

Bei den ersten Versuchen wurden 96-proz. und 50-proz. Alkohol sowie Wasser von 15° und von 80° mit dem Salz gesättigt und die Lösungen durch Heißwassertrichter bei tunlichst der gleichen Temperatur filtriert. Da bei diesem Verfahren die Möglichkeit einer Temperaturänderung während der Filtration nicht genügend auszuschließen war, wurde stattdessen später ein dem Apparat von Pawlewski<sup>4)</sup> nachgebildeter Apparat (Fig. 1) benutzt.

Er unterscheidet sich von ersterem nur in einigen Punkten (Verwendung von Schliffstopfen und Anbringung eines Glashahnes) und besteht aus 2 Glaskolben A und B von je etwa 150 ccm Inhalt, die durch ein zweimal rechtwinklig gebogenes, mittels Schliffstopfen dicht eingesetztes Rohr C verbunden sind. A dient zur Aufnahme des überschüssigen Salzes und des Lösungsmittels, B zur Aufnahme des Filtrats und wird vor dem Versuch, mit Glasstopfen verschlossen, gewogen. Das fast bis auf den Boden des Kolbens A reichende Ende des Verbindungsrohres ist mit Filtrierpapier oder -leinen umwickelt. Jeder der beiden Kolben trägt außerdem noch ein dicht unter dem Stopfen endendes Luftzuführungsrohr (D und E), von welchen das am Kolben B befindliche Rohr E oben durch einen Glashahn F verschließbar ist. Bei der Ausführung der Löslichkeitsbestimmung befindet sich der ganze Apparat mit Ausnahme der Luftzuführungsrohren unter der Oberfläche des Temperaturbades, weshalb die Verwendung von Glasschliffen an Stelle von Kork- oder Gummistopfen<sup>5)</sup> erforderlich ist.

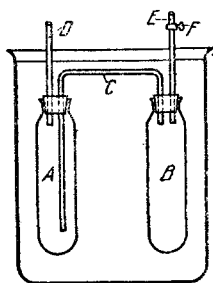


Fig. 1.

Nach Herstellung einer bei bestimmter Temperatur gesättigten wäßrigen oder alkohol. Lösung im Kolben A erfolgt die Filtration in den gewogenen Kolben B dadurch, daß die Apparatur bei geschlossenem Hahn F von D aus evakuiert und hierauf die Pumpe abgestellt wird. Durch die bei D eintretende Luft wird die Lösung durch das Rohr C in den Kolben B getrieben. Sobald eine genügende Menge der gesättigten Lösung (je nach der voraussichtlichen Löslichkeit etwa 5–50 ccm) filtriert ist, wird durch kurzes Öffnen des Hahnes F in dem Gefäß B der Außendruck wieder hergestellt.

Durch diese Art der Filtration wird verhindert, daß aus der filtrierten Lösung Teile des Lösungsmittels verdampfen, ohne daß, wie bei dem Apparat von Pawlewski, die Anbringung eines Kühlers erforderlich wird.

Die weitere Bestimmung erfolgt wie üblich durch Wägung des Filtrates sowie des nach dem Abtreiben des Lösungsmittels verbleibenden Rückstandes.

## 3. Prüfung der wäßrigen Filtrate auf Hydrolyse.

Bei der Bestimmung der Löslichkeit der Thalliumseifen in Wasser, besonders bei höherer Temperatur, war auch zu untersuchen, ob der nach

<sup>4)</sup> B. 32, 1040 [1899], vergl. H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, 4. Auflage, S. 162.

<sup>5)</sup> Insbesondere würden Gummistopfen auch bei Löslichkeitsbestimmungen in Alkohol bei höherer Temperatur von den Dämpfen des Lösungsmittels angegriffen werden.

der Filtration erhaltene Abdampfrückstand die gleiche Zusammensetzung besaß wie das angewandte Salz, da man mit der Möglichkeit einer Hydrolyse rechnen mußte. Für den Eintritt der Hydrolyse sprach als äußeres Anzeichen der Umstand, daß die bei den Löslichkeitsbestimmungen in Wasser bei höherer Temperatur erhaltenen Filtrate (im Gegensatz zu den alkohol Lösungen) leicht getrübt waren, ohne daß es möglich gewesen wäre, die Trübung durch ein Filter zurückzuhalten. Dies entspricht dem bekannten hydrolytischen Verhalten verdünnter wäßriger Alkali-Seifenlösungen höherer Fettsäuren.

Da nun im Fall einer Hydrolyse das wasserlösliche Thallohydroxyd möglicherweise leichter durch das Filter gehen könnte als die nur kolloidal lösliche Fettsäure, mußte das Filtrat in B auf einen etwaigen Überschuß an Thallohydroxyd über die der Fettsäure äquivalente Menge geprüft werden.

Da freies Thallohydroxyd gegen Phenol-phthalein stark alkalisch reagiert, so wurde der trockne Abdampfrückstand des wäßrigen Filtrates in 50-proz. Alkohol aufgenommen und mit Phenol-phthalein versetzt. Beim Auftreten einer Rotfärbung war die Lösung mit  $n/10$ -Schwefelsäure zu titrieren. In allen untersuchten Fällen genügte ein einziger Tropfen Schwefelsäure, um die in jedem Falle aufgetretene Rotfärbung zum Verschwinden zu bringen. Auf diese Weise sowie durch Abscheidung und Wägung der Fettsäuren aus dem Abdampfrückstand wurde festgestellt, daß dieser innerhalb der Versuchsfehler<sup>6)</sup> die gleiche Zusammensetzung besaß wie das als Ausgangsmaterial benutzte neutrale Salz.

Die qualitativ nachweisbare Hydrolyse würde hiernach also minimal sein. Eine exakte Bestimmung des Hydrolysegrades durch elektrometrische Bestimmung der Hydroxyl-ionen-Konzentration wird noch vorgenommen werden.

#### 4. Ergebnisse der Löslichkeitsbestimmungen.

Die erhaltenen Resultate sind in den Figuren 2 und 3 zusammengestellt. Wie erwartet wurde, liegt die Löslichkeit des Thalliumoleates stets mehr oder weniger hoch über der des stearin- bzw. palmitinsäuren Thalliums. Besonders groß sind aber diese Unterschiede bei Benutzung von 96-proz. Alkohol als Lösungsmittel und bei höherer Temperatur. Während die Löslichkeit von Thalliumoleat in 96-proz. Alkohol bei 16° etwa 17,5-mal so groß ist wie die des Thalliumstearats, beträgt das entsprechende Verhältnis bei 45° etwa 65,6:1.

Hieraus geht hervor, daß die Trennung von Thalliumoleat und Thalliumstearat, soweit nicht gegenseitige Löslichkeitsbeeinflussungen eine Rolle spielen, vielleicht bei höherer Temperatur noch besser und mit weniger Lösungsmittel ausführbar sein dürfte als bei Zimmertemperatur. Sollte daher die früher<sup>7)</sup> gegebene Trennungsvorschrift bei den niederen gesättigten Säuren (Myristinsäure, Laurinsäure usw.) versagen, so besteht die (noch zu prüfende) Möglichkeit, das Verfahren durch Arbeiten bei höherer Temperatur und Verminderung der Lösungsmittelmenge auch für diese Fälle brauchbar zu gestalten.

<sup>6)</sup> Es handelte sich um Analysen von 11—28 mg Substanz.

<sup>7)</sup> Holde, Selim und Bleyberg, Z. Ang. 37, 887 [1924].

**Beschreibung der Versuche.**

**I. Thalliumstearat.**

Etwa 2 g Stearinsäure wurden in 20 ccm 96-proz. Alkohol gelöst und mit  $n/_{10}$ -Thallohydroxyd-Lösung genau neutralisiert; der entstehende Niederschlag von Thalliumstearat wurde abfiltriert und aus 96-proz. Alkohol bis zum konstanten Schmelzpunkt umkrystallisiert. Weißes Pulver, aus Alkohol in mikroskopischen, gekrümmten Nadeln krystallisierend. Schmp.  $117^{\circ}$  (unkorr.)<sup>a)</sup>,  $119^{\circ}$  (korr.).

Analyse: 1. 0.1050 g Substanz gaben, mit verd.  $H_2SO_4$  zersetzt und mit Äther ausgeschüttelt, als Rückstand des Ätherauszuges 0.1060 g Stearinsäure.

$C_{18}H_{35}O_2$  Tl. Ber.  $C_{18}H_{35}O_2$  58.14%. Gef.  $C_{18}H_{35}O_2$  57.1%.

2. 0.1054 g Substanz gaben, mit 30 ccm  $n/_{10}$ - $H_2SO_4$  zersetzt, 0.0612 g Stearinsäure. Gef.  $C_{18}H_{35}O_2$  57.9%. Die saure wäßrige Lösung wurde mit 27.8 ccm  $n/_{10}$ -KOH zurücktitriert, mithin Verbrauch 2.2 ccm  $n/_{10}$ - $H_2SO_4$ , entspr. 0.0449 g Tl. Ber. Tl 41.86%. Gef. Tl 42.6%.

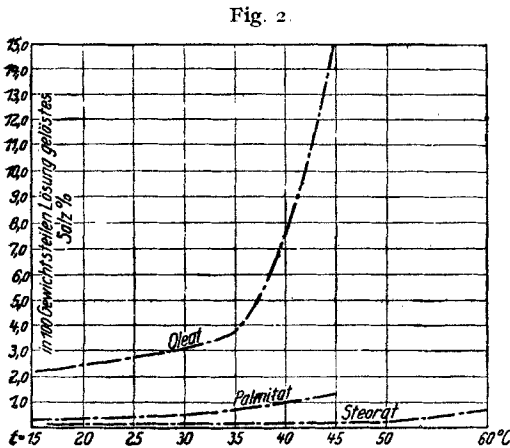
3. 0.1970 g Substanz gaben, mit 10 ccm  $n/_{10}$ - $H_2SO_4$  zersetzt, 0.1145 g Stearinsäure. Gef.  $C_{18}H_{35}O_2$  57.9%. Zur Neutralisation der wäßrigen Lösung verbraucht 5.95 ccm  $n/_{10}$ -KOH; also Verbrauch 4.05 ccm  $n/_{10}$ - $H_2SO_4$ , entspr. 0.0826 g Tl. Gef. Tl 41.9%.

In der neutralen Lösung wurde das Thallium nach Baubigny<sup>b)</sup> durch 6 ccm 10-proz. Jodkalium-Lösung als TlJ gefällt und in einem Jenaer Glasfiltertiegel bestimmt: 0.1338 g TlJ, entspr. 0.0825 g Tl. Gef. Tl 41.9%.

Die Löslichkeit des Thalliumstearats in Wasser und in 96-proz. Alkohol wurde in dem oben beschriebenen Apparat bestimmt; die Ergebnisse siehe in Fig. 2 und 3.

**2. Thalliumpalmitat.**

Etwa 2 g Palmitinsäure wurden in 20 ccm 96-proz. Alkohol gelöst und mit  $n/_{10}$ -Thallohydroxyd-Lösung genau neutralisiert. Das hierbei ausfallende Thalliumpalmitat wurde abfiltriert und bis zur Konstanz des Schmelzpunkts umkrystallisiert. Weißes Pulver, aus Alkohol



Löslichkeit der Thalliumsalze in 96-proz. Alkohol.

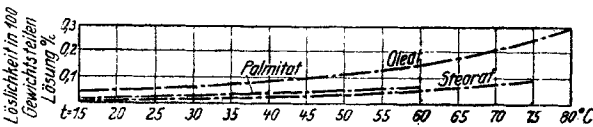
in mikroskopischen, gekrümmten Nadeln krystallisierend. Schmp.  $115-117^{\circ}$  (unkorr.).

Analyse: 0.4130 g Substanz gaben, mit 10 ccm  $n/_{10}$ - $H_2SO_4$  zersetzt und mit Äther ausgeschüttelt, als Rückstand des Ätherauszuges 0.2290 g Palmitinsäure.

$C_{16}H_{31}O_2$  Tl. Ber.  $C_{16}H_{31}O_2$  55.58%. Gef.  $C_{16}H_{31}O_2$  55.2%.

<sup>a)</sup> Meigen und Neuberger, l. c., fanden ebenfalls Schmp.  $117^{\circ}$ . <sup>b)</sup> loc. cit.

Fig. 3.



Löslichkeit der Thalliumsalze in Wasser.

Die saure wäßrige Lösung wurde mit 1.1 ccm  $n_{10}$ -KOH zurücktitriert; also Verbrauch 8.9 ccm  $n_{10}$ - $H_2SO_4$ . Ber. Tl 44.42%. Gef. Tl 44.0%. Die neutrale Lösung gab bei Fällung mit KJ 0.2967 g TIJ. Gef. Tl 44.3%.

Die Ergebnisse der wie oben ausgeführten Löslichkeitsbestimmungen siehe Fig. 2 und 3.

### 3. Thalliumoleat.

Etwa 2 g Ölsäure wurden in 20 ccm 96-proz. Alkohol gelöst, mit  $n_{10}$ -TiOH neutralisiert und die Seifenlösung mit dem größtenteils ausgefallenen Thalliumoleat auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde aus 96-proz. Alkohol bis zur Konstanz des Schmelzpunktes umkrystallisiert. Weiße Krystalle, unter dem Mikroskop in Büscheln oder Blättchen. Schmp.  $82^\circ$  (unkorr.),  $83^\circ$  (korr.).

Analyse: 0.4630 g Substanz gaben, mit 15 ccm  $n_{10}$ - $H_2SO_4$  zersetzt, 0.2689 g Ölsäure.

$C_{18}H_{33}O_2Ti$ . Ber.  $C_{18}H_{33}O_2$  57.96%. Gef.  $C_{18}H_{33}O_2$  57.9%.

Die saure Lösung wurde mit 5.4 ccm  $n_{10}$ -KOH zurücktitriert; mithin Verbrauch 9.6 ccm  $n_{10}$ - $H_2SO_4$ . Ber. Tl 42.04%. Gef. Tl 42.3%. Die Fällung mit KJ gab 0.3172 g TIJ. Gef. Tl 42.2%.

Die Resultate der Löslichkeits-Bestimmungen siehe Fig. 2 und 3. Die Bestimmungen bei  $15^\circ$ , sowie die erste der drei mit Wasser von  $80^\circ$  ausgeführten Bestimmungen wurde nicht in dem oben beschriebenen Apparat, sondern durch Filtration der bei der betreffenden Temperatur gesättigten Lösungen durch einen auf der gleichen Temperatur gehaltenen Heißwassertrichter vorgenommen, ohne daß in der Löslichkeitskurve bemerkbare Verschiedenheiten gefunden wurden.

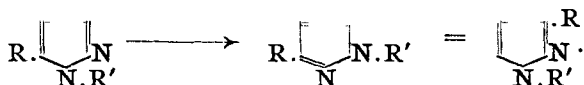
Auf die gleiche Weise wurde die Löslichkeit des Thalliumoleats in 50-volumproz. Alkohol zu 0.92% bestimmt. (3.1650 g gesättigte Lösung hinterließen 0.0290 g Rückstand.)

Hrn. W. Bleyberg sind wir für seine wertvolle Unterstützung bei obigen Arbeiten zu Dank verpflichtet.

## 110. K. v. Auwers und W. Schmidt: Über die Isomerieverhältnisse in der Pyrazol-Reihe, II: Über das 3(5)-Phenyl-pyrazol und seine Derivate.

(Eingegangen am 20. Januar 1925.)

Untersuchungen über alkylierte Pyrazole<sup>1)</sup> hatten zu der Erkenntnis geführt, daß nach dem bis jetzt vorliegenden Tatsachenmaterial 1.5-Dialkylpyrazole nicht existenzfähig oder zum mindesten so wenig beständig sind, daß sie unter normalen Verhältnissen sofort in die isomeren 1.3-Derivate übergehen:



Als Ursache für diese bemerkenswerte Erscheinung kamen verschiedene Möglichkeiten in Betracht. Unter anderem war es denkbar, daß die elektro-

<sup>1)</sup> Auwers und Broche, B. 55, 3880 [1922].