

353. Erich Krause und Aristid v. Grosse: Zur Kenntnis der Alkylverbindungen des Thalliums.

[Aus d. Anorgan.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Berlin.]
(Eingegangen am 23. Juli 1925.)

Unsere Kenntnis der aliphatischen Thalliumverbindungen war bis jetzt auf Dimethyl-, Diäthyl- und Di-*n*-propyl-thalliumsalze¹⁾ beschränkt. In neuerer Zeit versuchte A. E. Goddard²⁾, *i*-Propyl-, *i*-Butyl- und *i*-Amylthalliumsalze darzustellen. Dies gelang ihm nicht; er zog hieraus den Schluß, daß die Beständigkeit der Thalliumverbindungen mit wachsender Größe des aliphatischen Radikals abnehme.

Wir brauchten die fehlenden Verbindungen als Ausgangsmaterial für die weitere Bearbeitung der Alkyl-thalliumfluoride³⁾ und andere Untersuchungen; es gelang uns, bei Beachtung einiger Vorsichtsmaßregeln, *i*-Propyl-, *n*-, *i*- und *sek.*-Butyl-, *i*-Amyl- und aus der Reihe der hydroaromatischen Reste *cyclo*-Hexyl-thalliumverbindungen darzustellen.

Wie schon aus den älteren Literaturangaben hervorgeht, ist es zur Erzielung guter Ausbeuten erforderlich, stets die Magnesiumverbindung in nur geringem Überschuß anzuwenden und zur ätherischen Thallchlorid-Lösung (nicht umgekehrt) tropfen zu lassen, weil ein Überschuß der Magnesiumverbindung auf das schon gebildete Dialkyl-thallhalogenid reduzierend wirkt. Wir verwandten deswegen in der Regel nur 3, bei der *sek.*-Butylverbindung sogar nur 2.6 Mol. Magnesiumverbindung auf 1 Mol. Thallchlorid, während Meyer⁴⁾ 4 Mol., Goddard⁵⁾ bisweilen noch mehr, bis zu etwa 6 Mol., für zweckmäßig hielt. Von entscheidender Wichtigkeit ist ferner hier die Art des Halogens im Alkyl-magnesiumhalogenid. Schon Meyer fand die Alkylmagnesiumjodide, zu deren Anwendung übrigens gar keine Veranlassung vorliegt, für die Darstellung organischer Thalliumverbindungen ungeeignet. Dementsprechend erhielt Goddard bei der Einwirkung von *i*-Propyl-, *i*-Butyl- und *i*-Amylmagnesiumjodid auf Thallchlorid überhaupt keine organische Thalliumverbindung, sondern unter quantitativer Reduktion nur Thalliumjodür. Bei unseren Versuchen trat die störende Reduktion zu Thallium(I)-halogenid bei Anwendung der primären Bromide nur zu etwa 15%, der Chloride zu 3—10% ein; so daß die Ausbeuten sehr befriedigend waren. Bei der Darstellung des *i*-Propyl- und *sek.*-Butylthallchlorids wurde indes ein weit größerer Teil des Thalliumsalzes reduziert, und nur bei Anwendung der Alkylchloride⁶⁾ erhält man befriedigende Ausbeuten. Die geringe Beständigkeit der Bindung des Thalliums an sekundäre Alkoholradikale zeigt sich auch z. B. darin, daß Di-*i*-propylthallchlorid schon bei etwa 100° mit ziemlicher Heftigkeit explodiert. Eine ähnliche Unbeständigkeit der Verbindungen mit sekundären Radikalen findet sich auch beim Blei⁷⁾ und

1) Hansen, B. **3**, 9 [1870]; R. J. Meyer und Bertheim, B. **37**, 2055 [1904].

2) Soc. **119**, 676 [1921], **121**, 36 [1922].

3) E. Krause und A. v. Grosse, B. **58**, 272 [1925].

4) l. c. ⁵⁾ Soc. **121**, 36 [1922].

6) Die Verwendung der Chloride ist auch deswegen vorteilhaft, weil sie mit dem Magnesium am wenigsten Kohlenwasserstoffe liefern. Außerdem erhält man sogleich das fast reine Organothalliumchlorid, während sonst ein Gemenge der Halogenide entsteht.

7) G. Grüttner und E. Krause, B. **50**, 574 [1917]; optische Anomalie vergl. A. **415**, 338 [1918].

Quecksilber⁸⁾. Die von uns dargestellten höher-molekularen Thalliumverbindungen mit *n*- oder *i*-primären Alkylgruppen wie auch die *cyclo*-Hexylverbindung sind hiergegen ebenso beständig wie die bisher bekannten Alkylthalliumsalze. Sie unterscheiden sich von diesen lediglich durch ihren ausgeprägter organischen Charakter. Sie lösen sich schwerer in Wasser, um so besser aber in organischen Lösungsmitteln. Die Fluoride lösen sich zum Unterschied vom Dimethyl- und Diäthyl-thallifluorid schon erheblich in Benzol. Die Löslichkeit der Nitrate in Wasser sinkt auf sehr geringe Beträge⁹⁾.

Beschreibung der Versuche.

Di-*n*-butyl-thalliumverbindungen, $(n-C_4H_9)_2TlX$.

Darstellung des Roh-Bromids: In eine auf -15° gekühlte Lösung von 31.1 g (0.1 Mol.) Thallchlorid in 270 ccm Äther wurde unter fortwährendem Umschütteln die ebenfalls abgekühlte Magnesiumverbindung aus 45.2 g (0.33 Mol.) *n*-Butylbromid, gelöst in 200 ccm Äther, eingetropft. Nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehen wurde mit Eis und verd. Bromwasserstoffsäure zersetzt. Die ätherische Schicht enthält nur geringe Mengen des Bromids; die Hauptmenge findet sich, mit Thallium(I)-halogenid vermengt, in dem weißen, flockigen Niederschlag, der nach dem Absaugen und Waschen mit etwas heißem Wasser, zur Überführung des beigemengten Di-*n*-butyl-thallchlorids in das Bromid, mit 5-proz. Bromnatrium-Lösung gekocht wurde. Zur Trennung vom Thallium(I)-bromid wurde das Rohprodukt mit heißem Pyridin¹⁰⁾ ausgezogen. Der größte Teil des Di-*n*-butyl-thallibromids krystallisierte aus dem Filtrat schon fast rein in feinen, farblosen Nadeln aus; die Mutterlauge lieferte nach dem Einengen auf Zusatz von etwas Wasser noch weitere Anteile. Gesamtausbeute 32 g (etwa 80% der berechneten). Zu Thallium(I)-halogenid reduziert wurden etwa 15% des Thallium(3)-chlorids, berechnet aus dem Gewicht des erhaltenen Thallium(I)-bromids (4.5 g).

Das rohe Di-*n*-butyl-thallibromid wurde zwecks Darstellung der übrigen Salze zunächst verwandelt in das

Di-*n*-butyl-thallifluorid, $(n-C_4H_9)_2TlF$.

Wegen der gegenüber dem Dimethyl-thallibromid und Diäthyl-thallchlorid noch geringeren Löslichkeit des Di-*n*-butyl-thallibromids empfiehlt sich hier die folgende Vorschrift: 11.96 g Roh-Bromid werden mit Alkohol angerieben und in 600 ccm siedendem Wasser teilweise gelöst. Es wird nun zunächst nur eine zur Umsetzung des in Lösung befindlichen Bromids annähernd hinreichende Menge Silberfluorid-Lösung aus einem in die Mitte der Lösung eintauchenden Tropftrichter zugegeben und hierauf erst einige Zeit gekocht, um eine neue Menge des Organothalliumbromids in Lösung zu bringen. Bei Nichtbeachtung dieser Vorsichtsmaßregel umkleidet sich das Organobromid mit Silberbromid, und die Umsetzung geht dann nur sehr langsam vor sich. Nach der Zugabe von im ganzen 3.80 g Silberfluorid wird

⁸⁾ C. S. Marvel und V. L. Gould, Am. Soc. **44**, 153; C. **1922**, III 486; C. S. Marvel und H. O. Calvery, Am. Soc. **45**, 820; C. **1923**, III 20.

⁹⁾ Noch weniger löslich sind einige aromatische Nitrate. So gibt Salpetersäure noch in einer Verdünnung von 1:100000 mit einer Lösung von Di-*p*-tolyl-thallifluorid einen Niederschlag des Nitrats.

¹⁰⁾ Nach A. Naumann, B. **37**, 4610 [1904], ist $TlBr$ wie auch $TlCl$, TlI und Tl_2CO_3 in Pyridin unlöslich.

durch einen Glasfiltertiegel vom Silberbromid abfiltriert und das Filtrat im Vakuum der Wasserstrahl-Pumpe auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Umkrystallisiert wird am besten aus Methylalkohol. Ausbeute fast theoretisch. Lange, farblose, spießige Nadeln, die sich bei langsamem Erhitzen im Röhrchen ohne sichtbare Veränderung zersetzen, rasch erhitzt dagegen bei etwa 220–240° (je nach der Schnelligkeit des Erhitzens) verpuffen.

Das Di-*n*-butyl-thallfluorid ist leicht löslich in kaltem Wasser, jedoch schwerer als das spielend lösliche Dimethyl- und Diäthyl-thallfluorid. Bemerkenswert ist, daß das Salz beim Erwärmen der kalt-gesättigten Lösung auskrystallisiert, da es in heißem Wasser weniger löslich ist. Methyl-, Äthyl-, *n*-Propyl- und *n*-Butylalkohol lösen sehr leicht, und zwar in der Wärme besser als in der Kälte. Äther löst wenig, besser warmes Benzol (im Unterschied zum fast unlöslichen Dimethyl- und Diäthyl-thallfluorid). Ziemlich löslich in kaltem Pyridin, reichlich in heißem.

Zur Thallium-Bestimmung wurden 0.1–0.2 g Substanz im Kjeldahl-Kolben mit etwa 20 ccm rauchender Salpetersäure gekocht. Zur Kondensation der Salpetersäure diente statt der von Goddard¹¹⁾ beschriebenen Vorrichtung einfach ein in den Hals des Kolbens eingeschobenes Reagenrohr, in welchem Wasser zirkulierte. Nach der Zersetzung wurde im Becherglase zur Trockne gedampft und das Thallium in üblicher Weise¹²⁾ als Jodür zur Wägung gebracht. Zur Fluor-Bestimmung wurde mit Calciumacetat gefällt.

0.1280 g Stbst.: 0.1255 g TIJ. — 0.2732 g Stbst.: 0.0310 g CaF₂.

C₈H₁₈TlF (337.54). Ber. TI 60.56, F 5.63. Gef. TI 60.49, F 5.52.

Eine 1-proz. wäßrige Lösung des Di-*n*-butyl-thallfluorids zeigt folgende Reaktionen: Cl', Br', J', CNS' geben in 1-proz. Lösung weiße Fällungen; das Rhodanid ist in heißem Wasser löslich und krystallisiert in der Kälte in flachen Tafeln wieder aus. NO₂' gibt weiße Fällung, leicht löslich in kalter, 1-proz. Schwefelsäure im Gegensatz zum Nitrat, das noch in 10-proz. Schwefelsäure unlöslich ist. Schwefelnatrium fällt weißes Sulfid, unlöslich im Überschuß des Fällungsmittels, auch in der Wärme, löslich in kalter, 10-proz. Schwefelsäure. Analog verhalten sich Carbonat und Oxalat. Natronlauge fällt nur bei stärkerer Konzentration weißes Hydroxyd, leicht löslich in konz. Ammoniak. Überchlorsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Essigsäure geben auch in 10-proz. Lösung keine Fällung, ebensowenig 20-proz. Ammoniak. Chlorate geben in konz. Lösung eine weiße, in heißem Wasser lösliche Fällung.

Di-*n*-butyl-thallichlorid, (*n*-C₄H₉)₂TlCl.

Aus der wäßrigen Lösung des Fluorids durch Füllen mit einem Überschuß von verd. Salzsäure. Das nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen vollkommen reine Chlorid krystallisiert aus Pyridin in dicken Tafeln, aus *n*-Propylalkohol in dünnen, farblosen Blättchen. Schwer löslich in Wasser, jedoch leichter als das Bromid und Jodid. Sehr schwer löslich in Äther, Methyl- und Äthylalkohol, besser in heißem *n*-Propylalkohol und Benzol, mäßig löslich in Pyridin. Verpufft bei raschem Erhitzen auf 240–250°. 100 g Pyridin („Kahlbaum, D. A. B. 5'“) lösen bei 30.2° 2.98 g; Äthylalkohol (absol.) bei 30.2° 0.28 g.

0.1561 g Stbst.: 0.1458 g TIJ. — C₈H₁₈TlCl (354.0). Ber. TI 57.74. Gef. TI 57.63.

¹¹⁾ Soc. 121, 486 [1922].

¹²⁾ Hintz, Fr. 30, 342 [1891].

Di-*n*-butyl-thallibromid, $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{TlBr}$.

Aus der wäßrigen Lösung des Fluorids mit Bromwasserstoffsäure. Farblose, dünne, undeutlich begrenzte Blättchen aus Pyridin oder Alkoholen, worin es ähnlich löslich ist wie das Chlorid. In Wasser schwerer löslich als dieses. Verpufft bei etwa 240–250°.

0.1286 g Sbst.: 0.1081 g TlJ. — $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{TlBr}$ (398.5). Ber. Tl 51.30. Gef. Tl 51.86.

Di-*n*-butyl-thallijodid, $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{TlJ}$,

analog dem Bromid dargestellt, krystallisiert aus Methyl-, Äthyl- oder Propylalkohol in kleinen, rechteckigen, farblosen, dünnen Tafeln, aus Pyridin in unscharf begrenzten, dünnen Blättchen. Zeigt in völlig reinem Zustande auch beim Betrachten einer größeren Menge des Krystallpulvers rein weißes Aussehen. In Wasser und Äther fast unlöslich, Löslichkeiten in Benzol und Alkohol ähnlich denen des Bromids, in Pyridin leichter löslich als dieses. Verpufft bei raschem Erhitzen, zersetzt sich bei langsamem Erhitzen bei 220–225° unter Braun-, dann Gelbfärbung. Salpetersäure zersetzt unter sofortiger Jod-Abscheidung.

0.1285 g Sbst.: 0.0963 g TlJ. — $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{TlJ}$ (445.5). Ber. Tl 45.89. Gef. Tl 46.23.

Di-*n*-butyl-thallisulfat, $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Tl}]_2\text{SO}_4$,

wurde aus dem Carbonat dargestellt. Letzteres wurde aus dem Fluorid mit Natriumcarbonat in nicht zu verdünnter Lösung gefällt und mit wenig Wasser gewaschen. Das Carbonat ist in Wasser ziemlich erheblich löslich, muß jedoch zur schnelleren Umsetzung mit Schwefelsäure mit Alkohol benetzt werden. Das Sulfat krystallisiert aus der eingeengten wäßrigen Lösung in flachen, kleinen Tafeln, aus Alkohol in langen, spitzen Nadeln. Ziemlich löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Pyridin, fast unlöslich in Äther und Benzol. In ein auf etwa 150° vorgewärmtes Bad eingebracht, schmilzt es bei 156–158° und zersetzt sich gleich darauf unter Gasentwicklung; bei langsamem Erhitzen zersetzt es sich, ohne zu schmelzen; bei raschem Erhitzen trat bisweilen bei 190–200° Verpuffung ein.

0.0979 g Sbst.: 0.0309 g BaSO_4 (mit Bariumacetat gefällt).

$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{Tl}_2\text{SO}_4$ (733.15). Ber. SO_4 13.11. Gef. SO_4 12.99.

Di-*n*-butyl-thallinitrat, $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{TlNO}_3$,

erhielten wir aus der Lösung des Fluorids durch Fälen mit überschüssiger, verd. Salpetersäure. Es krystallisiert aus warmem Methyl- und Äthylalkohol in kleinen, spitzen Nadeln, aus Pyridin in dicken Platten. Fast unlöslich in Wasser, Äther und Benzol, wenig löslich in Methyl-, Äthyl- und *n*-Propylalkohol. Ziemlich leicht löslich in 0° kaltem Pyridin, fällt beim Erwärmen auf etwa 100° teilweise aus und löst sich wieder beim weiteren Erhitzen zum Siedepunkt des Pyridins. Benutzt man das Nitrat zum Salpetersäurenachweis, so kann man es von dem Chlorid, Bromid usw. auf Grund der Blaufärbung mit Diphenylamin-Schwefelsäure unterscheiden. Rasch erhitzt, verpufft das Nitrat bei 280–290°, ohne vorher zu schmelzen.

0.0980 g Sbst.: 0.0846 g TlJ. — $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{TlNO}_3$ (380.5). Ber. Tl 53.71. Gef. Tl 53.26.

Di-*i*-butyl-thalliumverbindungen, $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{TlX}$.Di-*i*-butyl-thallichlorid, $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{TlCl}$.

Darstellung analog dem Di-*n*-butyl-thallibromid aus 16.65 g (0.18 Mol.) *i*-Butylchlorid und 18.65 g (0.06 Mol.) Thallichlorid. Ausbeute 17.5 g = 83% d. Th.; 3.4% des Thallichlorids wurden zum Chlorür reduziert.

Das ätherische Filtrat war frei von Thallichlorid. Das Di-*i*-butyl-thallichlorid krystallisiert aus der heiß gesättigten Lösung in Alkohol, Pyridin, Benzol sowie aus Äther in langen, spitzen, seidenglänzenden, farblosen Nadeln, die auch in heißem Wasser nur sehr wenig löslich sind. 100 g Pyridin („Kahlbaum, D. A. B. 5'“) lösen bei 30.2° 1.05 g Substanz. Das Di-*i*-butyl-thallichlorid löst sich in heißen Alkoholen leichter als die *n*-Butylverbindung. Beim Erhitzen verhält es sich ähnlich wie diese.

0.1722 g Sbst.: 0.1608 g TIJ. — $C_8H_{18}TlCl$ (354.0). Ber. TI 57.74. Gef. TI 57.61.

Di-*i*-butyl-thalliumnitrat, $(i-C_4H_9)_2TlNO_3$, fällt auf Zusatz von Salpetersäure als sehr schwer löslicher, krystalliner Niederschlag sogar noch aus den nur äußerst verdünnt erhältlichen Lösungen des schwer löslichen Chlorids.

Di-*i*-amyl-thalliumverbindungen, $(i-C_5H_{11})_2TlX$.

Di-*i*-amyl-thallichlorid, $(i-C_5H_{11})_2TlCl$.

Aus 9.6 g (0.09 Mol.) *i*-Amylchlorid und 9.32 g (0.03 Mol.) Thallichlorid. Zum Chlorür reduziert wurden 10% des Thallichlorids. Ausbeute 9.4 g = 82% der berechneten. Krystallform sehr ähnlich jener der *i*-Butylverbindung. In Wasser schwerer, in organischen Lösungsmitteln leichter löslich als diese. Es lösen: 100 g Pyridin bei 30.2° 1.74 g, Äthylalkohol (absol.) bei 30.3° 0.31 g. Bei raschem Erhitzen Verpuffung bei 253–257°.

0.1626 g Sbst.: 0.1401 g TIJ. — $C_{10}H_{22}TlCl$ (382.0). Ber. TI 53.50. Gef. TI 53.16.

Di-*i*-amyl-thallifluorid, $(i-C_5H_{11})_2TlF$,

wurde ebenso wie das Di-*n*-butyl-thallifluorid dargestellt. Ausbeute fast theoretisch. Lange, farblose, zugespitzte Prismen, in kaltem Wasser weniger löslich als die *n*-Butylverbindung (etwa 1 g in 100 ccm bei 18°), in warmem Wasser besser löslich als in kaltem (im Unterschied von der *n*-Butylverbindung!). Leicht löslich in Alkoholen, spurenweise löslich in Äther, mäßig löslich in warmem Benzol; leicht löslich in kaltem, sehr leicht in heißem Pyridin. Schnell erhitzt, verpufft die Substanz, ohne vorher zu schmelzen, bei etwa 220°; in ein auf etwa 210° vorgewärmtes Bad gebracht, schmilzt sie bei 216–218° unter beginnender Zersetzung.

0.1364 g Sbst.: 0.1227 g TIJ. — 0.2502 g Sbst.: 0.0258 g CaF_2 .

$C_{10}H_{22}TlF$ (365.6). Ber. TI 55.91, F 5.20. Gef. TI 55.50, F 5.02.

Reaktionen einer 1-proz. Lösung des Fluorids: Zum Unterschied vom Di-*n*-butyl-thallifluorid gibt 10-proz. Überchlorsäure einen weißen Niederschlag (flache Tafeln), löslich in heißem Wasser. Natriumnitrit gibt einen weißen Niederschlag, schwer löslich in verd. Schwefelsäure. 1-proz. Lösungen von Ferro- und Kobalt-cyankalium geben weiße Niederschläge, während die *n*-Butylverbindung nicht reagiert. Im übrigen gleichen die Reaktionen denen des Di-*n*-butyl-thallifluorids.

Di-*i*-propyl-, -*sek*-butyl-, -*cyclo*-hexyl-thalliumverbindungen.

Di-*i*-propyl-thallichlorid, $(i-C_3H_7)_2TlCl$.

Darstellung aus der Magnesiumverbindung aus 15.0 g (0.18 Mol.) *i*-Propylchlorid und 18.7 g (0.06 Mol.) Thallichlorid. Das Rohprodukt wurde zur Trennung vom Thallochlorid aus 25-proz. Ammoniak umkrystallisiert. Ausbeute 6.2 g = 31% d. Th.; 56% des angewandten Thallium(3)-chlorids wurden zu Thallium(1)-chlorid (5.3 g) reduziert, außerdem verblieben noch 7.5% des Thallichlorids in der ätherischen Lösung. Das Di-*i*-propyl-

thallchlorid krystallisiert aus Ammoniak, Alkoholen und Pyridin ähnlich den schon beschriebenen Verbindungen in kleinen, spitzen, farblosen Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, etwas besser in heißem. Wenig löslich in Benzol und Äther, besser in warmen Alkoholen, am besten in 25-proz Ammoniak und in Pyridin. Das Umkrystallisieren aus Ammoniak gelingt am besten, wenn man am Rückflußkühler oder besser in einer Druckflasche mit Ammoniak erwärmt und aus der filtrierten Lösung das Ammoniak auf dem Wasserbad verjagt. Das Di-*i*-propyl-thallchlorid ist viel unbeständiger als die schon beschriebenen Alkyl-thalliumchloride. Die Lösungen zersetzen sich bei längerem Kochen unter Abscheidung von Thallochlorid. 2 g des Chlorids, die nach dem Umkrystallisieren aus Ammoniak im Trockenschrank getrocknet werden sollten, explodierten bei 95–100° mit heftigem Knall und zertrümmerten einen Glasrichter. Bei langsamem Erhitzen zersetzen sich kleinere Mengen, ohne zu schmelzen, und ohne Explosion. Bei raschem Erhitzen in Schmelzpunktsröhrchen tritt bei 150° Verpuffung ein.

0.1322 g Sbst.: 0.1344 g TIJ. — $C_6H_{14}TlCl$ (326.0). Ber. TI 62.70. Gef. TI 62.72.

Di-*i*-propyl-thallinitrat, $(i-C_3H_7)_2TlNO_3$, ist ähnlich der Butylverbindung äußerst schwer löslich in Wasser und fällt auf Zusatz von freier verdünnter Salpetersäure auch noch bei sehr geringer Konzentration als krystalliner Niederschlag.

Di-*sek.*-butyl-thallchlorid, $(sek.-C_4H_9)_2TlCl$.

Darstellung aus 17.3 g (0.186 Mol.) *sek.*-Butylchlorid und 21.8 g (0.07 Mol.) Thallchlorid bei –15°. Ausbeute 7.5 g = 30% d. Th.; 10 g Thalliumchlorür wurden erhalten, also 60% des angewandten Thallchlorids. In der Lösung befanden sich noch 8% des Thallchlorids unangegriffen (als $TlCl$ gewogen 1.2 g). Zum Umkrystallisieren der Verbindung eignet sich am besten Pyridin oder Alkohole, besonders *n*-Propylalkohol. Lange, spitze, vollkommen farblose Nadeln aus Alkoholen, Äther und Benzol; aus Pyridin erhält man bisweilen auch dicke, rhombische Tafeln. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in warmen Alkoholen und Pyridin, ziemlich löslich in Äther, wenig in Benzol. Die Löslichkeit in Äther ist größer als bei den meisten analogen Verbindungen, so daß man bei der Isolierung hier den Äther abtreiben muß. Schnell erhitzt, verpufft das Di-*sek.*-butyl-thallchlorid bei etwa 150°, jedoch nicht so heftig wie die *i*-Propylverbindung. Bei langsamem Erwärmen zersetzt es sich, ohne zu schmelzen, und ohne Verpuffung. An den Wänden des Röhrchens zeigt sich ein weißer Beschlag von Thallochlorid.

0.1213 g Sbst.: 0.1123 g TIJ. — $C_8H_{18}TlCl$ (354.0). Ber. TI 57.74. Gef. TI 57.12.

Das in Wasser fast unlösliche Nitrat erhält man schön krystallisiert in Form von flachen, unscharf begrenzten Blättchen durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol. Wir gewannen es durch Fällen der methylalkoholischen Lösung des Chlorids mit einem Gemisch von verd. Salpetersäure und Methylalkohol.

Di-*cyclo*-hexyl-thallchlorid, $(C_6H_{11})_2TlCl$.

Darstellung aus der Magnesiumverbindung aus 21.4 g (0.18 Mol.) *cyclo*-Hexylchlorid und 18.65 g (0.06 Mol.) Thallium(3)-chlorid bei –15°. Das Rohprodukt wurde zur Trennung vom gebildeten Thallium(1)-chlorid (5 g = 33% des angewandten Thallchlorids) aus heißem Pyridin umkrystallisiert. Ausbeute 8 g = 33% d. Th. Im Äther fanden sich noch

10.5% des angewandten Thallium(3)-chlorids, die nicht in Reaktion getreten waren.

Das Di-*cyclo*-hexyl-thallichlorid ist fast unlöslich in heißem Wasser und in warmem Äther, löslich, besonders in der Wärme, in Alkoholen und Benzol, gut löslich auch in heißem Pyridin. Die Verbindung krystallisiert besonders leicht und schön, und zwar in langen, spitzigen, farblosen Nadeln, die bei raschem Erhitzen, ohne zu schmelzen, bei 210–230° verpuffen. Bei langsamem Erhitzen zersetzt sie sich ohne Explosion.

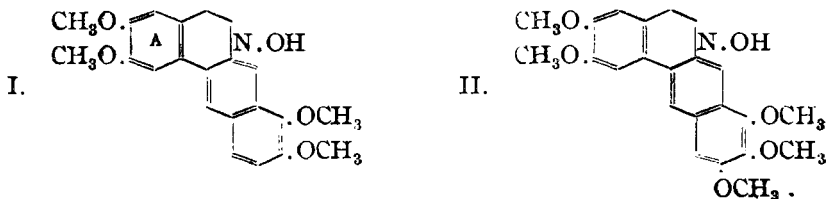
100 g Pyridin (,Kahlbaum, D. A. B. 5'') lösen bei 30.2° 1.34 g Substanz. 0.1417 g Stbst.: 0.1165 g TIJ. — C₁₂H₂₂TlCl (406.04). Ber. TI 50.34. Gef. TI 50.72.

Das Di-*cyclo*-hexyl-thallinitrat ist analog den übrigen Alkyl-thalliumnitraten sehr schwer löslich in Wasser und fällt aus der wäßrigen Chloridlösung auf Zusatz von freier Salpetersäure als mikrokrystalliner Niederschlag.

354. Ernst Späth und Robert Duschinsky: Über Alkaloide der Colombowurzel, III. Mitt. ^{1) 2)}: Konstitution des Columbamins und des Jatrorrhizins.

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität in Wien.]
(Eingegangen am 26. Juni 1925.)

Späth und Böhm²⁾ haben gezeigt, daß die in der Colombowurzel vorkommenden quaternären Phenol-Basen bei der Methylierung in Palmatin übergehen, dem nach den analytischen Arbeiten von K. Feist und Sandstede³⁾ und nach den synthetischen von Späth und Lang⁴⁾ die Konstitution I zukommt. Die Angaben von Feist und Sandstede, daß die Phenol-



Basen der Colombowurzel sich von der Stammsubstanz II ableiten, haben sich damit als irrtümlich erwiesen.

Wir haben uns im Folgenden der Aufgabe unterzogen, Phenol-Basen der Colombowurzel rein darzustellen und dann die Konstitution der erhaltenen Verbindungen aufzuklären. Über diese Basen liegen bereits von mehreren Autoren ausführliche Mitteilungen vor. E. Günzel⁴⁾ isolierte das Columbamin, dem er die Formel C₂₁H₂₂O₅N.OH erteilte. Feist⁵⁾, ferner Feist und Sandstede haben die Ergebnisse von E. Günzel bestätigt und weiter ausgebaut. Bei der Oxydation des Columbamin-methyläther-bisulfates erhielten die letztgenannten Autoren neben Corydaldin eine Dicarbonsäure, die als 3.4.5-Trimethoxy-*o*-phthalsäure aufgefaßt wurde. Da durch Methylierung ein Columbamin-methyläther mit 5 Methoxygruppen erhalten wurde, schien die Konstitution des Columbamins durch eine Verbindung gegeben, die aus der Formel II durch Verseifung einer der 5 Methoxyl-

¹⁾ I. Mitt.: B. 54, 3064 [1921]. ²⁾ II. Mitt.: B. 55, 2985 [1922].

³⁾ Ar. 256, 1 [1918]. ⁴⁾ Ar. 244, 257 [1906]. ⁵⁾ Ar. 245, 586 [1907].