

Chlorwasserstoff-Abspaltung aus 2-Chlor-camphan-2-carbonsäureamid.

Lösungsmittel: 100 ccm Alkohol, 150 ccm Wasser, 50 ccm Pyridin.

In den beiden folgenden Tabellen ist K nach der bekannten Formel für mono-molekulare Reaktionen

$$K = \frac{1}{t} \times \ln \frac{a}{a-x}$$

berechnet worden.

I. 2-Chlor-camphan-2-carbonsäureamid, aus Camphen-carbonsäureamid mit Chlorwasserstoff in Äther gewonnen.

1.482 g in 150 ccm Lösungsmittel,  $t = 17^{\circ}$ .

Zeit	von 20 ccm <i>n</i> -NaOH wurden verbraucht	K
1 Stde.	0.70 ccm	35.3
2 Stdn.	1.32 „	34.3
3 „	2.12 „	38.7
4 „	2.57 „	36.4
22 „	7.45 „	34.5
$\infty$	9.02 „	—

II. 2-Chlor-camphan-2-carbonsäureamid aus gechlortem Chlorid mit ätherischem Ammoniak gewonnen.

1.490 g in 150 ccm Lösungsmittel,  $t = 16^{\circ}$ .

Zeit	von 20 ccm <i>n</i> -NaOH wurden verbraucht	K
1 Stde.	0.62 ccm	30.6
2 Stdn.	1.19 „	30.4
3 „	1.70 „	30.0
4 „	2.19 „	30.0
22 „	6.51 „	24.0
$\infty$	9.11 „	—

#### 164. Robert Walter: Über krystallinisch-flüssige Thallo-salze organischer Säuren.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle.]

(Eingegangen am 22. März 1926.)

Vor einiger Zeit beschrieben Holde und Selim<sup>1)</sup> Unregelmäßigkeiten beim Schmelzen von Thallo-salzen der Stearin-, Palmitin- und Ölsäure. Es lag nahe, in jenen trüben Schmelzen, die Holde und Takehara<sup>2)</sup> auch bei laurin- und myristinsäurem Thallium wiederfanden, krystallin-flüssige<sup>3)</sup> Phasen zu vermuten, unso-mehr, als Vorländer<sup>4)</sup> schon vor längerer Zeit kr.-fl. Eigenschaften beim isobuttersäuren Thallium festgestellt hatte. Tatsächlich erwiesen sich die von Holde beschriebenen Salze nach meinen Beobachtungen als kr.-fl.; die Verbindungen sind wegen ihrer niedrigen Schmelzpunkte und ihrer Schmelzbarkeit ohne Zersetzung ein geeignetes Material zur Untersuchung kr.-fl. Salze.

<sup>1)</sup> B. 58, 523 [1925].    <sup>2)</sup> B. 58, 1788 [1925].

<sup>3)</sup> im Folgenden abgekürzt: kr.-fl.    <sup>4)</sup> B. 43, 3120 [1910].

Die meisten Thallosalze erwiesen sich unter dem Polarisations-Heizmikroskop als enantiotrop<sup>5)</sup> kr.-fl.; bei diesen stimmten dann die beim Schmelzen im Röhrchen beobachteten Vorgänge mit der Beschreibung von Holde und Selim gut überein: Die weißliche Krystallmasse wird bei dem Schmelzpunkt der festen Phase (Schmp. II) durchscheinend und sintert stark zusammen, behält aber noch deutlich rauhe Oberfläche und hält eingeschlossene Luftbläschen fest. Die zähe Masse selbst erscheint dabei nicht allzu stark getrübt, jedenfalls längst nicht so stark, wie bei rein-organischen kr.-fl. Körpern von der Art des Azoxyanisols. Das Zusammenlaufen erfolgt dann ruckartig bei einer bestimmten

Temperatur, die sich bei erneuter Darstellung desselben Salzes nach einigem Umkrystallisieren immer wieder einstellt. Sie ist als Schmelzpunkt der kr.-fl. Phase (Schmp. I) anzusehen, da nach den Beobachtungen am Heizmikroskop der Übergang kr.-fl. → amorph-fl. von einem starken Sprung in der Zähigkeit begleitet ist. Beim Abkühlen der amorphen Schmelze ist der Übergang zur krystallinen Flüssigkeit nur an einer geringen Kontraktion der Masse und am Rauwerden der Meniscus-Oberfläche wahrzunehmen, doch genügen diese Änderungen nicht, um den Übergangspunkt sicher zu erkennen. Dafür wird jetzt das Eintreten der festen Phase, die meist ohne wesentliche Unterkühlung erscheint, sehr deutlich, und ebenso ihr Schmelzen beim Wiederanwärmen, so daß sich, wie auch Holde und Selim angeben, der Schmelzpunkt II beim zweiten Aufschmelzen sicherer bestimmen läßt als beim ersten, während Schmelzpunkt I dann kaum sichtbar ist.

Dagegen schmelzen alle Salze, die am Heizmikroskop nicht oder monotrop<sup>6)</sup> kr.-fl. erschienen, im Röhrchen unter Meniscus-Bildung sofort klar auf.

Bei den Thallosalzen der normalen Fettsäuren geben die so bestimmten Schmelzpunkte, in Beziehung zur Kettenlänge gebracht, für die festen und kr.-fl. Phasen je eine zusammenhängende Kurve, die einen einander ähnlichen, aber ganz unabhängigen Verlauf zeigen (Fig. 1). In beiden Kurven fehlt das für homologe aliphatische Reihen sonst so charakteristische abwechselnde Auf- und Absteigen der Schmelzpunkte.

In der Kurve der Schmelzpunkte II fallen besonders die niedrigen Schmelzpunkte des Ameisensäuren und essigsäuren Thalliums auf: erwarten würde man ein gleichmäßiges Abfallen der Punkte vom ersten zu den höheren Gliedern. Die beiden Salze sind ebenso wie alle übrigen wasserfrei.

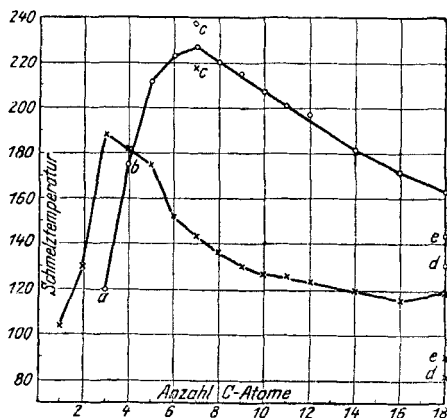


Fig. 1. Thallosalze der Fettsäuren, Schmelzpunkte.

×: Schmelzpunkte fester Phasen.

o: Schmelzpunkte kr.-fl. Phasen.

a, b: ungefähre Werte, extrapoliert.

c: Schmelzpunkte des Hexahydrobenzoats.

d: Schmelzpunkte des Oleats.

e: Schmelzpunkte des Elaidats.

<sup>5)</sup> im Folgenden abgekürzt: en.    <sup>6)</sup> im Folgenden abgekürzt: mo.

Die niedrigsten Glieder bis zum Butyrat erscheinen nicht kr.-fl., doch ist für das Butyrat die Existenz einer latenten kr.-fl. Phase durch Misch-Schmelzpunkte sichergestellt (Schmp. I:  $> 164^{\circ}$ ), und der folgende Vergleich von Salzen mit gleicher Länge der Kohlenstoffkette:

<i>n</i> -Capronat	....	223,5 <sup>0</sup>	(Schmp. I)	Isoamylacetat	....	218 <sup>0</sup>	(Schmp. I)
<i>n</i> -Butyrat	.....	$> 164^{\circ}$	„	Isopropylacetat	..	174 <sup>0</sup>	„
Propionat	.....	?	„	Isobutytrat	.....	$< 122^{\circ}$	„

macht die Lage des Schmp. I für das Propionat bei etwa  $120^{\circ}$ , für das *n*-Butyrat bei etwa  $175^{\circ}$  wahrscheinlich, da die Schmelzpunkte der Salze normaler Säuren wohl kaum tiefer liegen werden, als die der Salze mit gleichlangen, verzweigten Säuren. Diese Näherungswerte sind in Fig. 1 eingesetzt.

Das in steilem Ansteigen erreichte Maximum der Schmelzpunkte I beim heptylsauren Thallium könnte darauf hindeuten, daß die Säure-Reste in den kr.-fl. Phasen sich ringförmig anordnen<sup>7)</sup>. Im heptylsauren Salze wäre der erste Pseudo-Sechsring „geschlossen“ und damit ein besonders stabiler Zustand erreicht. Tatsächlich liegt der Schmelzpunkt I des Hexahydrobenzoats ( $238^{\circ}$ ) nicht allzuviel höher als der des Heptylats ( $227^{\circ}$ )<sup>8)</sup>. Das langsame Abfallen der Schmelzpunkte I bei den höheren Gliedern läßt sich mit dieser Vorstellung vereinbaren<sup>9)</sup>.

Einführung kurzer Seitenketten in das Fettsäure-Molekül hat auf die kr.-fl. Eigenschaften nur geringen Einfluß, wie der Vergleich zwischen Capronat (Schmp. I:  $223,5^{\circ}$ ) und Isoamylacetat (Schmp. I:  $218^{\circ}$ ) und zwischen *n*-Butyrat (Schmp. I:  $> 164^{\circ}$ ,  $< 182^{\circ}$ ) und Isopropylacetat (Schmp. I:  $174^{\circ}$ ) zeigt; die Wirkung ist nicht vergleichbar mit der bei aromatischen kr.-fl. Körpern. Die spezielle Einwirkung der Salzbildung auf den kr.-fl. Zustand, der „Salzfaktor“ Vorländer<sup>10)</sup>, überwiegt über den strukturellen Einfluß. Dagegen wird der Schmelzpunkt II durch die Seitenketten stark herabgedrückt, so daß die Salze verzweigter Säuren ein größeres kr.-fl. Existenzgebiet haben als die normaler Säuren von gleicher Kettenlänge. Bei verhältnismäßig starker Verzweigung, wie im diäthyl- oder dipropyl-essigsäurem Thallium, verschwinden die kr.-fl. Phasen vollständig. Das Isobutyrat ist mo. kr.-fl.

Doppelbindungen im Säuren-Molekül erniedrigen beide Schmelzpunkte des Thalliumsalzes ( $\alpha$ - und Isocrotonsäure, Ölsäure und Elaidinsäure, Eruca- und Brassidinsäure). Irgendwelchen Schluß auf die Konfiguration der Stereoisomeren erlauben die Ergebnisse nicht.

<sup>7)</sup> vergl. Klimont, J. pr. [2] 109, 262 [1925], der eine solche Struktur für Ölsäure wahrscheinlich macht.

<sup>8)</sup> Die Schmelzpunkte II weichen dagegen stark voneinander ab: Hexahydrobenzoat  $218^{\circ}$ , Heptylat  $143^{\circ}$ . Danach müßte das Heptylat, und ebenso die übrigen fettsauren Salze, im festen Zustand anders, wohl linear angeordnet sein. Die Unabhängigkeit der Kurven der Schmelzpunkte I und II spricht ja offenbar für verschiedene Struktur der beiden Phasen.

<sup>9)</sup> Nach Untersuchungen im hiesigen Institut (B ättenhausen, Dissertat., Halle 1925) nimmt die Kurve der Schmelzpunkte I von homologen kr.-fl. Fettsäure-estern einen Verlauf, der mehr dem Verlauf bei den Schmelzpunkten II der Thallosalze entspricht; der Schmelzpunkt I des Essigsäure-esters liegt dort gleichfalls auffällig tief, der Ameisensäure-ester fehlt noch. Ringstruktur kommt dort eher für die festen Phasen in Frage.

<sup>10)</sup> B. 43, 3120 [1910].

In manchen Fällen mögen die Thallosalze zur Strukturbestimmung aliphatischer Säuren herangezogen werden können. So ist das Thallosalz der, sicher normalen, Cerotinsäure enantiotrop kr.-fl. (Schmp. I: 125°; Schmp. II: 113—114°); dagegen gab eine aus Montanwachs gewonnene Säure  $C_{26}H_{52}O_2$ <sup>11)</sup> ein schwach mo. kr.-fl. Thallosalz, ebenso die Säuren  $C_{27}H_{54}O_2$ <sup>12)</sup> und  $C_{29}H_{56}O_2$ <sup>12)</sup> (Montansäure). Danach hätten diese Säuren ein verzweigtes Kohlenstoffskelett.

Unter den dargestellten Salzen aromatischer Säuren ist nur das *m*-toluylsaure Thallium kr.-fl.; das Fehlen der kr.-fl. Eigenschaften beim *p*-Toluylat, das nach allen bisherigen Erfahrungen stärker kr.-fl. sein muß als die *m*-Verbindung, läßt sich wohl so erklären, daß hier die kr.-fl. Phase, an sich wahrscheinlich höher schmelzend als die des *m*-Toluylats, wegen des sehr hoch liegenden Schmp. II (317°), latent bleibt. Ähnlich wie schon bei den verzweigten aliphatischen Salzen (Isoamylacetat, Isopropylacetat), reagiert auch hier der Schmelzpunkt II stärker auf Strukturänderungen als Schmelzpunkt I.

Die Erscheinungsformen der kr.-fl. Phasen von Thallosalzen sind von denen nicht salzartiger kr.-fl. Körper nicht grundsätzlich verschieden, doch bewirkt die viel schwächere Doppelbrechung und die große Zähigkeit der Phasen einige beträchtliche Abweichungen im mikroskopischen Bilde. Die sog. Schlierenphasen der kr.-fl. Substanzen von der Art des Azoxyanisols fehlen bei den kr.-fl. Salzen vollständig. Die Salze mit niedrigem Molekulargewicht der Säure (bis ca.  $C_8$ ) zeigen, ohne Deckglas auf dem Objektträger aufgeschmolzen, in ihren kr.-fl. Phasen ganz ähnliche Erscheinungen, wie sie bei kr.-fl. Zimtsäure-estern bekannt sind: in einer zwischen gekreuzten Nikols fast dunkel erscheinenden Grundmasse sieht man kreisrunde Gebilde, sog. Pocken, Grundkreise kegelförmiger Molekülaggregate, deren Spitze in der Oberfläche des Präparates sichtbar ist. Während aber bei den Zimtsäure-estern innerhalb dieser Pocken jede Interferenz-Erscheinung fehlt, da infolge der sehr starken Doppelbrechung dieser Körper von den senkrecht zueinander schwingenden Komponenten des einfallenden polarisierten Lichtes die eine, der außerordentliche Strahl, durch Totalreflexion am Kegelmantel der Pocke aus der Blickrichtung abgelenkt wird<sup>13)</sup>, zeigen die Pocken der Thallosalze, in denen entsprechend ihrer viel schwächeren Doppelbrechung keine Totalreflexion stattfindet, Interferenzringe, die denen von Achsenbildern einachsiger Krystalle ähneln, aber gerade umgekehrte Anordnung der Interferenzfarben haben: Der Gangunterschied der interferierenden Strahlen wächst infolge der Neigung des Kegelmantels in der Pocke von außen nach innen. Beim Abkühlen der kr.-fl. Phasen verschwinden die Pocken zum Teil und machen einer marmorierten Struktur Platz; hier wie unter Deckglas, wo die kr.-fl. Phasen der Salze eine ganz ähnliche Stäbchenphase geben, wie kr.-fl. Zimtsäure-Derivate, treten ziemlich lebhaft Interferenzfarben niederer Ordnung auf; bei den kr.-fl. Zimtsäure-estern kommt im allgemeinen nur Weiß höherer Ordnung vor.

<sup>11)</sup> Eggert, Dissertat., Halle 1925.    <sup>12)</sup> Kröner, Dissertat., Halle 1925.

<sup>13)</sup> siehe Feldtkeller und Walter, Strukturbeobachtungen an der zweiten kr.-fl. Phase des Anisal-amino-zimtsäure-äthylesters, Z. Kr. 60, 349 [1924]; siehe auch die Arbeiten von Friedel und Grandjean (Bull. Soc. Franc. Minéral. 33, 409 [1910], 42, 42 [1919]; Ann. de Physique 18, 273 [1922]), die uns erst nach Abfassung der zitierten Arbeit bekannt wurden.

Bei höher molekularen Salzen ( $C_8$  bis  $C_{14}$ ) treten die Pocken zurück zugunsten einer eigentümlichen Schichtstruktur: Das über den Schmelzpunkt II erhitzte Präparat erscheint aus dünnen, der Glasfläche parallelen Blättchen zusammengesetzt, deren Fläche mit zunehmender Entfernung vom Glase immer kleiner wird, so daß der ganze Tropfen — am deutlichsten ohne Nicols — etwa den Eindruck einer Landkarte mit Höhenlinien macht. Erwärmt man, so dehnen sich die einzelnen Flächen unabhängig von einander aus und schieben sich übereinander vor, beim Abkühlen ziehen sie sich wieder zusammen. Die feste Phase zeigt ohne Nicols noch dieselbe Struktur; der Übergang zu ihr ist nur am plötzlichen Erstarren der bewegten Schichten zu erkennen. Zwischen gekreuzten Nicols sind diese kr.-fl. Schichtphasen, im Gegensatz zu den ziemlich stark doppelbrechenden festen Phasen, dunkel. Nur an größeren Tropfen tritt in der Mitte an einzelnen Stellen eine kräftige, auf dem ganzen Tropfen gleichmäßige Interferenzfärbung auf, die bei demselben Salze nicht von der Schichtdicke, sondern nur von der Temperatur abhängt. Wahrscheinlich stammt sie von einer dünnen Oberflächenschicht. Auch diese Schichtung ist schon bei den Zimtsäure-Derivaten vorhanden; einige Ester der *p*-Azozimtsäure<sup>14)</sup> zeigen sie sehr deutlich, andere Körper wenigstens Andeutungen davon, nirgends ist sie allerdings so ausgebildet wie bei den kr.-fl. Thalloalzen.

Die höchstmolekularen Salze (vom Stearat ab) haben in der kr.-fl. Phase keine charakteristische Struktur. Sie erscheinen zwischen gekreuzten Nicols feinkörnig granuliert mit weißlicher Interferenz.

### Beschreibung der Versuche.

#### I. Beschreibung der Salze.

Die im Folgenden beschriebenen Thalloalze wurden nach Holde und Selim<sup>15)</sup> durch Neutralisation der in Alkohol gelösten Säure mit der berechneten Menge  $n/10$ -Ti(OH)-Lösung dargestellt. Dabei fielen nur die Salze der höchstmolekularen Säuren vollständig aus, die der mittleren zum Teil, die meisten gaben eine klare Lösung, die zur Trockne verdampft wurde. Der Rückstand wurde aus organischen Lösungsmitteln umkrystallisiert. Die Salze der niederen Fettsäuren sind, von den beiden niedrigsten Gliedern abgesehen, in Äthylalkohol, Methylalkohol und Chloroform sehr leicht löslich; sie lassen sich auch aus Toluol, Xylol und Aceton umkrystallisieren. Mit steigendem Molekulargewicht nimmt die Löslichkeit in allen Lösungsmitteln ab. Die Salze, die in Alkohol und Chloroform leicht löslich sind, konnten mit Aceton aus diesen Lösungsmitteln gefällt werden, wobei sie größtenteils überraschend gut krystallisiert erhalten wurden. Aus Methylalkohol oder Wasser lassen sie sich mit Aceton nicht fällen. — Die angegebenen Schmelzpunkte sind korrigiert.

#### Salze normaler Fettsäuren.

1. Ameisensaures Thallium: Lange Nadeln aus Alkohol. Schmp.  $104^{\circ}$ , stark hygroskopisch. Mikroskopischer Befund<sup>16)</sup>: Doppelbrechende Nadeln, schmelzen amorph. Aus der amorphen Schmelze erhält man beim Abkühlen eine monotrope, nicht

<sup>14)</sup> Im hiesigen Institut dargestellt; noch unveröffentlicht. Grandjean, C. r. **166**, 165—167 [1918], C. **1919**, I 65, stellte diese „Treppenstruktur“ an azoxy-zimtsäurem und azoxy-benzoesäurem Äthyl beim Aufschmelzen auf Spaltflächen von Krystallen fest.

<sup>16)</sup> B. **58**, 523 [1925]. <sup>16)</sup> im Folgenden abgekürzt: Mikr.

doppelbrechende, feste Phase in rechtwinkligen, salmiak-ähnlichen Krystalskeletten, die sich schnell in die stabile doppelbrechende Phase umlagert. Nicht kr.-fl. Schwerlöslich in Alkohol, sehr schwer in Chloroform, Aceton, sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Methylalkohol.

0.2931 g Sbst.: 0.3852 g TIJ. — Ber. TI 82.0. Gef. TI 81.1.

2. Essigsäures Thallium: Blättchen aus Wasser und Aceton oder aus Alkohol. Schmp. 130°. Mikr.: Doppelbrechende Blättchen, schmelzen amorph auf; monotrope, feste Phase (stark doppelbrechende Strahlen), die sich schnell in die dunklere stabile Phase umlagert. Nicht kr.-fl. — Leicht löslich in Wasser und Alkohol, Methylalkohol, Chloroform und Essigester, kaum löslich in Aceton und Toluol.

0.2405 g Sbst.: 0.3018 g TIJ. — Ber. TI 77.6. Gef. TI 77.4.

3. Propionsäures Thallium: Blättchen aus Alkohol. Stark sinternd bei 90°. Schmp. 188°. Mikr.: Doppelbrechende Blättchen. Die Doppelbrechung verschwindet beim Erhitzen plötzlich fast vollständig, dann erst schmilzt der Körper. Aus der Schmelze entsteht zunächst eine flächige Phase mit geringer, diffuser Doppelbrechung und einigen eingestreuten, etwas stärker doppelbrechenden Nadeln (?), beim weiteren Abkühlen Umlagerung in eine in feinen, parallelen, doppelbrechenden Nadeln krystallisierende feste Phase. Die Umwandlung ist enantiotrop. Nicht kr.-fl. Leicht löslich in Wasser, Äthylalkohol, Chloroform und Essigester, schwerlöslich in Aceton und Toluol.

4. *n*-Buttersäures Thallium: Blättchen aus Alkohol + Aceton, Chloroform + Aceton oder Toluol. Schmp. 182°. Mikr.: Sehr schwach doppelbrechende Blättchen. Die Doppelbrechung wird gegen den Schmelzpunkt hin noch geringer. Aus der amorphen Schmelze entsteht eine flächige, fast nicht doppelbrechende, spröde, feste Phase, der ersten festen Phase des Propionats sehr ähnlich. Läßt häufig eine feine Lamellierung erkennen. Zwischen zwei Deckgläsern aufgeschmolzen, ist am wiedererstarten Präparat oft überhaupt keine Struktur zu sehen, doch gibt ein solches Präparat im Konoskop kein Achsenbild. Nicht kr.-fl. (durch Misch-Schmelzpunkts-Bestimmungen ist eine latente kr.-fl. Phase, Schmp. > 164° [ca. 175°] wahrscheinlich gemacht; siehe später). Sehr leicht löslich in Äthyl- und Methylalkohol, Wasser, Chloroform, Essigester; schwer löslich in Aceton, Toluol, Xylol.

0.2166 g Sbst.: 0.2457 g TIJ. — Ber. TI 70.7. Gef. TI 69.9.

5. *n*-Valeriansäures Thallium: Aus Alkohol + Aceton. Schmelzpunkte:  
 $\begin{matrix} 78^{\circ} & 175^{\circ} & 212^{\circ} \end{matrix}$   
 fest II  $\rightleftharpoons$  fest I  $\rightleftharpoons$  kr.-fl.  $\rightleftharpoons$  amorph-fl. Mikr.: Doppelbrechende Blättchen, die sich beim Anwärmen in eine schwach doppelbrechende Phase umlagern (fest I), dann zur stark doppelbrechenden kr.-fl. Phase und schließlich zur amorphen Schmelze übergehen. Die kr.-fl. Phase zeigt, besonders beim Entstehen aus der amorph-fl. Schmelze, Pocken, vorübergehend auch Stäbchen, bei tieferer Temperatur erscheint sie marmoriert. Unter Deckglas richtet sie sich bei Berührung des Deckglases leicht auf und gibt dann ein positives Achsenbild im Konoskop. Die Aufrichtung bleibt beim Übergang zu fest I erhalten, doch wird die Doppelbrechung dann negativ. Fest I zeigt auffallend gleichmäßige, leuchtende Interferenzfarben niederer Ordnung, die bei ansteigender Temperatur von Gelb über Rot nach Blau übergehen und von der Schichtdicke unabhängig erscheinen. Löslichkeiten wie beim Butyrat.

6. Capronsäures Thallium: Aus Alkohol + Aceton. Schmp. I 223—224°; Schmp. II 152°<sup>17)</sup>. Mikr.: Doppelbrechende Blättchen, en. kr.-fl. Phase, die in der Struktur der des valeriansäuren Thalliums gleicht. Ohne Nicols läßt sie eine Schichtung parallel der Glasoberfläche erkennen. Die Aufrichtung unter Deckglas ist unvollkommen. Beim Übergang kr.-fest zu kr.-fl. treten lebhaftere Interferenzfarben niederer Ordnung (blau) auf, die vielleicht von einer kurzlebigen, enantiotropen zweiten festen Phase herühren. Die beiden beschriebenen Phasen erscheinen sonst weiß. Löslichkeiten wie vorher.

<sup>17)</sup> Schmelzpunkt II war im Röhrchen schwer zu erkennen. Am Gutmannschen Heitzisch mikroskopisch bestimmt; siehe Vorländer und Haberland, B. 58, 2652 [1925].

7. *Önanthsaures Thallium*: Aus Aceton. Schmp. I 227°, Schmp. II 143°. Mikr.: Doppelbrechende Blättchen. En. kr.-fl., die kr.-fl. Phase wie bei den vorigen Salzen, doch tritt die Schichtung deutlicher hervor. Löslichkeiten wie vorher, in Aceton leichter löslich.

8. *Caprylsaures Thallium*: Aus Alkohol. Schmp. I 220°, Schmp. II 135—136°. Mikr.: Doppelbrechende Blättchen. En. kr.-fl. Die kr.-fl. Phase ist schwächer doppelbrechend als die bisherigen (Interferenzfarben niederer Ordnung), zeigt gut ausgebildete Pocken, häufig mit Achsenkreuz und Interferenzringen, daneben deutliche Schichtung parallel dem Glase. Aufrichtung zwischen Deckgläsern an dünner Schicht. Löslichkeiten wie bisher.

0.2766 g Sbst.: 0.2633 g TIJ. — Ber. TI 58.8. Gef. TI 58.7.

9. *Pelargonsaures Thallium*: Aus Alkohol oder Aceton. Schmp. I 215°, Schmp. II 130°. Mikr.: Vor dem Übergang zur en. kr.-fl. Phase enantiotrope Umwandlung in eine zweite feste Phase. Die kr.-fl. Phase ist nur an einigen Stellen schwach doppelbrechend (Interferenzfarben gehen mit steigender Temperatur von Blau über Grün nach Weiß über). Pocken sind fast verschwunden, Schichtung sehr deutlich. Löslichkeiten wie vorher.

10. *Caprinsaures Thallium*: Aus Aceton + Methanol. Schmp. I 207°, Schmelzpunkt II 127°. Mikr.: Doppelbrechende Blättchen, gehen über eine zweite enantiotrope feste Phase in eine schwach doppelbrechende kr.-fl. Phase über, die sehr ausgeprägte Schichtung zeigt. An einigen Stellen Doppelbrechung mit lebhaften Interferenzfarben (mit ansteigender Temperatur Übergang von Weißgelb über Gelb, Rot, Blau nach Blaugrün). Die kr.-fl. Phase ist unter Deckglas fast vollständig aufgerichtet.

11. *Undecylsaures Thallium*: Aus Aceton + Methanol. Schmp. I 200—201°. Schmp. II 126°. Mikr.: Beim Anheizen tritt zuerst eine en. feste Phase, dann die en. kr.-fl. Phase auf, die dieselbe Struktur hat wie bei 10. Interferenzfarben gehen von Gelb über Rot nach Blau.

0.2080 g Sbst.: 0.1745 g TIJ. — Ber. TI 52.5. Gef. TI 51.7.

12. *Laurinsaures Thallium*: Aus Alkohol + Aceton. Schmp. I 197°, Schmelzpunkt II 123° (Holde und Takehara: 125—126°). Mikr.: Zwei feste Phasen (Enantiotropie), die en. kr.-fl. Phase hat dieselbe Schichtstruktur wie die vorigen. Interferenzfarben wie bei 11.

13. *Myristinsaures Thallium*: Aus Alkohol. Schmp. I 181.5°, Schmp. II 119.5° (Holde und Takehara: 120—123°). Mikr.: Zwei feste Phasen (Enantiotropie), en. kr.-fl. Phase, noch deutlich geschichtet. Interferenzfarbe geht von Gelb nach Gelbrot über. Löslichkeiten merklich geringer.

0.3734 g Sbst.: 0.2830 g TIJ. — Ber. TI 47.3. Gef. TI 46.7.

14. *Palmitinsaures Thallium*<sup>18)</sup>: Aus Alkohol. Schmp. I 172°, Schmp. II 114—116° (Holde und Selim 115—117°). Mikr.: Zwei feste Phasen, enantiotrop. Die höherschmelzende mit sehr kurzem Existenzgebiet; die kr.-fl. Phase zeigt feine, weißliche Stäbchen. Die Interferenzfarbe wechselt kaum mit der Temperatur. Schichtung undeutlich.

15. *Stearinsaures Thallium*: Aus Alkohol. Schmp. I 163°, Schmp. II 118° (Holde und Selim: 119°). Mikr.: Eine feste Phase; die en. kr.-fl. Phase besteht aus sehr feinen weißen Stäbchen, in nicht doppelbrechender Grundmasse. Schichtung angedeutet. Zwischen Deckgläsern nicht aufgerichtet.

16. *Cerotinsaures Thallium*: Aus absol. Alkohol. Schmp. I 125°, Schmp. II 113—114°. Mikr.: Doppelbrechendes Pulver; die en. kr.-fl. Phase ist schwach doppelbrechend und erscheint fein granuliert. Schwer löslich in Alkohol.

<sup>18)</sup> G. H. Christie und R. Ch. Meuzier, Soc. 127, 2369 [1925], C. 1926, I 1170, haben die kr.-fl. Eigenschaften dieses Salzes bereits festgestellt.

17—19. Säuren aus Montanwachs<sup>19)</sup>.

17.  $C_{26}H_{51}O_2Tl$ : Aus Xylol. Schmp.  $116^{\circ}$ . Ganz schwach mo. kr.-fl. (feingranulierte Phase).

18.  $C_{27}H_{53}O_2Tl$ : Aus Xylol. Schmp.  $116^{\circ}$ . Ganz schwach mo. kr.-fl. (wie oben).

19.  $C_{28}H_{55}O_2Tl$ : Aus Xylol. Schmp.  $116-117^{\circ}$ . Ganz schwach mo. kr.-fl.

## Salze verzweigter Fettsäuren.

20. Isobuttersaures Thallium: Aus Methanol + Aceton. Schmp. II  $124^{\circ}$ . Mikr.: Zwei feste Phasen (Enantiotropie), eine mo. kr.-fl. Phase (feine, weiße Stäbchen). Schmp. I nicht bestimmbar, da die feste Phase zu schnell krystallisiert.

21. Diäthyl-essigsäures Thallium: Nadeln aus Aceton. Schmp.  $112^{\circ}$ . Nicht kr.-flüssig.

22. Dipropyl-essigsäures Thallium: Nadeln aus Aceton. Schmp.  $122-123^{\circ}$ . Nicht kr.-flüssig.

23. Isopropyl-essigsäures Thallium: Blättchen aus Aceton. Schmp. I  $174^{\circ}$ , Schmp. II  $156.5^{\circ}$ . Mikr.: En. kr.-fl. bunt-marmorierte Phase mit undeutlichen Pocken und Stäbchen.

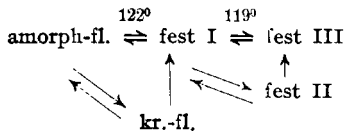
0.2294 g Sbst.: 0.2467 g TlJ. — Ber. Tl 66.9. Gef. Tl 66.3.

24. Isoamyl-essigsäures Thallium: Blättchen aus Aceton. Schmp. I  $218^{\circ}$ , Schmp. II  $118.5^{\circ}$ . Mikr.: En. kr.-fl. Phase, wie bei 23.

25. Hexahydro-benzoesäures Thallium: Nadeln aus Alkohol. Schmp. I  $238^{\circ}$ , Schmp. II  $218^{\circ}$ . Mikr.: En. kr.-fl., gut ausgebildete Pocken mit Achsenkreuz und Interferenzringen.

## Salze ungesättigter Fettsäuren.

26.  $\alpha$ -Crotonsaures Thallium: Nadeln aus Methanol + Aceton. Schmp.  $122^{\circ}$ , starkes Sintern (Umlagerung) bei  $119^{\circ}$ . Mikr.: Derbe Nadeln, schmelzen über eine zweite enantiotrope feste Phase amorph auf. Aus der Schmelze krystallisiert eine stark doppelbrechende feste Phase (I), daraus beim Abkühlen eine schwach doppelbrechende (II), die sofort in eine höher schmelzende nadelige Phase (III) übergeht. III schmilzt wieder zu I auf. An kleinen Tropfen wird eine mo. kr.-fl. Phase (Stäbchen) sichtbar.



27. Isocrotonsaures Thallium: Blättchen aus Aceton, sehr hygroskopisch. Schmp.  $107^{\circ}$ . Mikr.: Schmilzt über eine en. feste Phase amorph auf. An kleinen Tropfen mo. kr.-fl. (Stäbchen).

28. Ölsaures Thallium: Blättchen aus Aceton. Schmp. I  $131-132^{\circ}$ , Schmelzpunkt II  $81^{\circ}$  (Holde und Selim:  $83^{\circ}$ ). Mikr.: En. kr.-fl., die Phase ist schwach doppelbrechend, granuliert. Mit Deckglas ist die Aufrichtung so vollständig, daß man nur an den Rändern oder beim Reiben schwache Doppelbrechung erkennt. Im Konoskop positives Achsenbild. Die feste Phase behält die Aufrichtung zum großen Teil bei.

29. Elaidinsaures Thallium: Blättchen aus Aceton. Schmp. I  $144^{\circ}$ , Schmp. II  $90^{\circ}$ . Das mikroskopische Bild ist dem beim ölsauren Thallium sehr ähnlich.

30. Erucasäures Thallium: Aus Methanol. Schmp. I  $125^{\circ}$ , Schmp. II  $78.5^{\circ}$ . Mikr.: Die en. kr.-fl. Phase ist der des Oleats sehr ähnlich.

31. Brassidinsaures Thallium: Aus Methanol. Schmp. I  $122^{\circ}$ , Schmp. II  $96^{\circ}$ . Mikr.: En. kr.-fl., ähnlich wie vorher.

<sup>19)</sup> Dissertat. Kröner und Dissertat. Eggert, Halle 1925.



## Salze aromatischer Säuren.

32. Benzoesaures Thallium: Rechteckige Blättchen aus wenig Wasser oder Alkohol. Schmp. 340—345°. Nicht kr.-flüssig.

33. *o*-Toluylsaures Thallium: Aus wenig Wasser oder Weingeist. Schmp. 115° bis 118°. Nicht kr.-flüssig.

34. *m*-Toluylsaures Thallium: Aus Wasser oder Alkohol. Schmp. I 193—195°, Schmp. II 180°. Mikr.: En. kr.-fl., die kr.-fl. Phase zeigt Pocken mit Achsenkreuz und Interferenzringen; unter Deckglas Stäbchen.

0.2407 g Sbst.: 0.2327 g TIJ. — Ber. TI 60.2. Gef. TI 59.6.

35. *p*-Toluylsaures Thallium: Blättchen aus wenig Wasser oder Weingeist. Schmp. 317°. Nicht kr.-flüssig.

36. Phenyl-essigsäures Thallium: Tafeln aus Alkohol. Schmp. 157—158°. Nicht kr.-fl. Die amorphe Schmelze unterkühlt und krystallisiert erst beim Impfen.

0.2690 g Sbst.: 0.2624 g TIJ. — Ber. TI 60.2. Gef. TI 60.1.

37. Hydro-zimtsaures Thallium: Blättchen aus Alkohol. Schmp. 193—195°. Mikr.: Schmilzt über eine sehr kurzlebige, sehr schwach doppelbrechende, zweite feste Phase, die den schwach doppelbrechenden Phasen des propion- und *n*-buttersauren Thalliums ähnelt, amorph auf. Beim Abkühlen krystallisiert die höher schmelzende Phase tafelig, meist mit der beim buttersauren Thallium erwähnten Lamellenstruktur, die tieferschmelzende in parallelen, sehr feinen Nadeln. Nicht kr.-flüssig.

0.2585 g Sbst.: 0.2421 g TIJ. — Ber. TI 57.8. Gef. TI 57.9.

Tabelle I: Mischungen zweier en. kr.-fl. Komponenten.

Nr.	Komponente A	Schmp. I o	Komponente B	Schmp. I o	Mol.- Proz. B	Misch-Schmp. I	
						ber.	gef.
1	Stearat .....	163	Elaidat .....	144	48.0	153.9	148
2	Stearat .....	163	Oleat .....	131.5	51.8	146.7	141
3	Elaidat .....	144	Oleat .....	131.5	70.3	135.2	134.5
4	Palmitat .....	172	Laurinat .....	197	51.2	184.8	181.5
5	Undecylat ....	200.5	Caprinat .....	207	46.4	203.5	203.5
6	Undecylat ....	200.5	Nonylat .....	215	53.6	208.3	205
7	Caprinat .....	207	Caprylat .....	220	46.9	213.1	208.5
8	Nonylat .....	215	Capronat .....	223.5	49.0	219.2	207
9	Hexahydro- benzoat .....	238	Önanthat .....	227	51.5	232.3	199
10	Isopropylacetat	174	Isoamylacetat ..	218	50.8	196.4	179
11	Önanthat .....	227	Isopropylacetat	174	49.1	201	178
12	Isoamylacetat .	218	Capronat .....	223.5	39.9	220.2	213

Tabelle II: Mischungen eines en. kr.-fl. Salzes mit TI-*n*-Butyrat.

Komponente A	Schmp. I	Komponente B	Mol.- Proz. B	Misch-Schmp. I	
				gef.	Schmp. I des Butyrats ber.
<i>n</i> -Valerat .....	212	<i>n</i> -Butyrat	52.3	187	164.2
Capronat .....	223.5	„	55.5	182.5	149.6
Önanthat .....	227	„	57.2	181	146.6

## II. Krystallin-flüssige Misch-Schmelzpunkte von Thallosalzen.

Die Hoffnung, die Schmelzpunkte mo. oder latenter kr.-fl. Phasen bei den Thallosalzen ebenso wie bei rein organischen kr.-fl. Körpern<sup>20)</sup> durch Mischen mit Salzen von bekanntem Schmelzpunkt I bestimmen zu können, erfüllte sich nicht. Die Misch-Schmelzpunkte entsprechen zwar bei den höhermolekularen Salzen (Tab. I, Nr. 1—6) noch annähernd den nach der Mischungsregel aus den Schmelzpunkten I der Komponenten berechneten, bei kleineren Molekülen sind aber die Abweichungen so groß, daß die Bestimmung eines mo. Schmelzpunktes I dadurch unmöglich wird (Tab. I, 7—10). Die mit *n*-Butyrat ausgeführten Mischungen beweisen immerhin, daß dieses Salz eine latente kr.-fl. Phase besitzt, deren Schmelzpunkt über 164.2° liegen muß (Tabelle II).

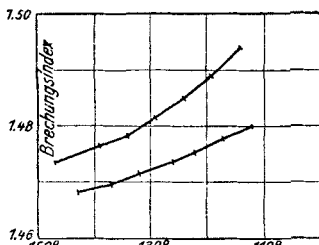


Fig. 2. Brechungsindices der kr.-fl. Phase von stearinsäurem Thallium.

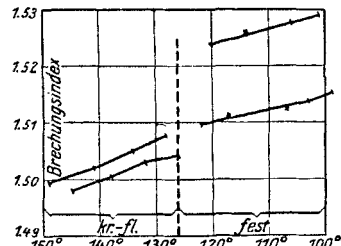


Fig. 3. Brechungsindices von caprinsäurem Thallium.

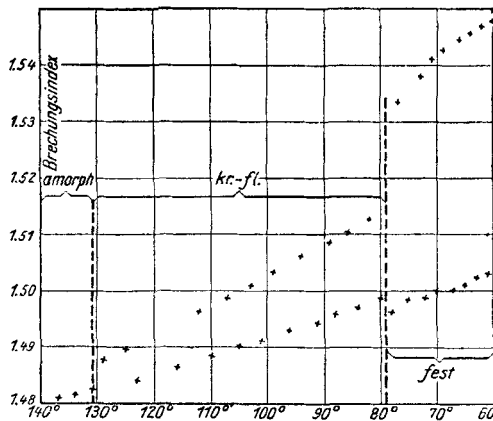


Fig. 4.  
Brechungsindices von ölsäurem Thallium.

### Bestimmung der Doppelbrechung krystallin-flüssiger Thallosalze.

Um für die Deutung einiger auffallenden Erscheinungen im mikr. Bilde einen Anhalt zu gewinnen, habe ich die Brechungsindices von einigen Salzen

<sup>20)</sup> siehe R. Walter, Zur Kenntnis der flüssigen Mischkrystalle, B. 58, 2303 [1925].

bestimmt; die Bestimmung konnte, infolge der guten einachsigen Aufrichtung der untersuchten Salze zwischen Glasplatten, im Abbéschen Refraktometer geschehen. Das Salz wurde zwischen den Prismen des Apparates durch Durchleiten von heißem Nitro-benzol aufgeschmolzen. Beim Abkühlen wurden

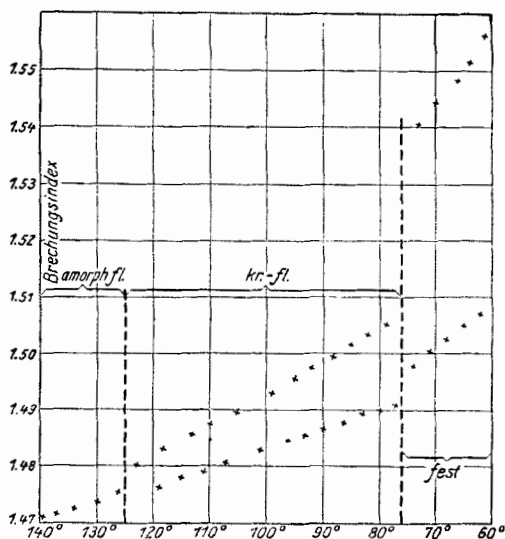


Fig. 5. Brechungsindices von erucasäurem Thallium.

dann die Brechungsindices und Temperaturen abgelesen. Um beide Brechungsindices der doppelbrechenden Phasen sicher abzulesen, war auf dem Okular ein Nicol drehbar aufgesetzt. In den Figg. 2–5 ist der Gang der Brechungsindices mit der Temperatur für einige Salze dargestellt. Die Doppelbrechung in den kr.-fl. Phasen ist überall klein, sie beträgt höchstens ca. 0.02; die festen Phasen, soweit bei ihnen Messungen möglich waren, sind stärker, aber doch recht schwach doppelbrechend.

Hrn. Geheimrat Vorländer habe ich für seine freundliche Unterstützung bestens zu danken.