

**295. Erich Krause und Paul Dittmar:
Autokomplexbildung als wahrscheinliche Ursache der Sonder-
stellung der Alkylthallium-Verbindungen.**

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

(Eingegangen am 4. Juli 1930.)

Unter den Elementalkylen nehmen die Alkylthallium-Verbindungen eine eigentümliche Sonderstellung ein. Die Natur scheint hier ähnlich wie beim Cadmium das, was sie dem im periodischen System benachbarten Quecksilber im Übermaß an Affinität zum Kohlenstoff gespendet hat, wieder einsparen zu wollen. Obgleich man nach der Stellung des Thalliums im periodischen System eine Existenzfähigkeit von beständigen Thalliumtrialkylen voraussehen könnte, haben sich diese nicht darstellen lassen. Man kennt von organischen Thallium-Verbindungen keine anderen als solche vom Typus R_2TlX ; sie sind meist auffallend schwer löslich. Bemühungen, das Thallium weiter zu alkylieren, führten stets zur Abscheidung des Metalles, während bei einer gemäßigten Bromierung der Dialkylthalliumhalogenide in Pyridin statt der erwarteten Monoalkylthalliumdihalogenide komplexe Alkylpyridinium-tetrabromothalliate erhalten wurden¹⁾. Da sich nun bei der genaueren Untersuchung der Alkylverbindungen der Elemente Bor und Aluminium in der dritten Gruppe des periodischen Systems immer deutlicher zeigt, welche bedeutende Rolle die Nebenvalenz-Äußerungen spielen²⁾, haben wir die Möglichkeit erwogen, ob etwa ähnliche Neigungen zu Nebenvalenz-Betätigung bzw. die sie bedingenden sterischen Verhältnisse auch die Eigentümlichkeiten der Organothallium-Verbindungen veranlassen.

Für die Beantwortung der Frage nach der Struktur der Dialkylthallium-Verbindungen kam als erstes die Bestimmung ihres Molekulargewichts in Betracht. Wegen der außerordentlichen Schwerlöslichkeit der meisten dieser Körper eignen sich hierfür allgemein nur die etwas besser löslichen Fluoride³⁾. Immerhin war auch bei diesen die Löslichkeit in Benzol — auf Bestimmungen in anderen Lösungsmitteln sollte vorläufig verzichtet werden — recht gering. Da die Löslichkeit in Benzol mit wachsendem Molekulargewicht der aliphatischen Gruppe steigt, haben wir zur Gewinnung sicherer Ergebnisse uns den noch nicht bekannten höheren aliphatischen Thallium-Verbindungen zugewandt und beschreiben in diesem Zusammenhang einige n -(1)-Hexylthallium-Verbindungen.

Das Ergebnis der am Di- n (1)-hexylthallifluorid sowie am Di- i -amyl- und Di- i -butylthallifluorid (Verbindungen mit kleineren Gruppen waren

¹⁾ E. Krause und A. v. Grosse, B. 59, 1712 [1926].

²⁾ vergl. z. B. an neuerer Literatur über die Nebenvalenzäußerungen der Boraryle E. Krause, B. 57, 216, 813 [1924]; E. Krause und H. Polack, B. 59, 777 [1926]; 61, 271 [1928]; E. Krause und P. Nobbe, B. 63, 934 [1930]. Über Nebenvalenz-Äußerungen der Aluminiumalkyle vergl. E. Krause und B. Wendt, B. 56, 466 [1923]; E. Krause und H. Polack, B. 59, 1428 [1926].

³⁾ E. Krause und A. v. Grosse, B. 58, 272, 1933 [1925]. Eine Heranziehung von Salzen der Dialkylthalliumhydroxyde mit komplizierteren Säuren bzw. Nitrophenolen, die z. T. löslicher sind (A. E. Goddard, Journ. chem. Soc. London 119, 1310 [1921]; 121, 36 [1922]), wurde vorläufig vermieden.

wegen allzu großer Schwerlöslichkeit nicht verwendbar) ausgeführten Molekulargewichts-Bestimmungen läßt jetzt schon mit Sicherheit erkennen, daß diese Verbindungen nicht einfach-molekular gebaut sein können. Die Frage nach der genauen Größe der Autokomplexe wagen wir vor einer Vermehrung des Versuchsmaterials unter Verwendung anderer Salze und Lösungsmittel noch nicht zu entscheiden, zumal wegen Dissoziations-Erscheinungen deren Verfolgung durch die beschränkte Löslichkeit bzw. die allzu kleinen Siedepunkts-Erhöhungen erschwert wird.

Um uns zu vergewissern, daß Molekulargewichts-Bestimmungen an Verbindungen dieser Art für Konstitutionsfragen herangezogen werden dürfen und daß auch das Fluor nicht die Assoziations-Erscheinung veranlaßt, haben wir das Tri-*i*-amyl-zinnfluorid, das auch wegen seiner auffallend geringen Löslichkeit ein besonders geeignetes Analogon schien, unter denselben Bedingungen der Molekulargewichts-Bestimmung unterworfen. Es erwies sich hierbei als monomolekular, ebenso wie auch das von uns untersuchte Triphenyl-zinnchlorid und Triphenyl-bleichlorid⁴⁾.

Die Untersuchung wird mit anderen Alkylthallium-Verbindungen und Lösungsmitteln fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

n-Hexylthallium-Verbindungen.

Das als Ausgangsmaterial dienende *n*(1)-Hexylchlorid wurde in üblicher Weise aus zuvor durch Destillation gereinigtem *n*(1)-Hexanol (Fraktion bis 163°) durch Sättigen mit Chlorwasserstoff und 2-stdg. Erhitzen im Bombenrohr auf 100°, erneutes Sättigen und abermaliges Erhitzen dargestellt⁵⁾. Sdp.₇₄₅ 135—135.2° (korr.). $d_4^{13.0} = 0.8787$. — $n_{D_a}^{13.0} = 1.42114$; $n_D^{13.0} = 1.42331$; $n_{H\beta} - n_{H\alpha} = 0.00742$; $n_{H\gamma} - n_{H\alpha} = 0.01187$.

Gef. $MR_{H\alpha} = 34.80$. — $MR_D = 34.96$. — $M\Delta_{\beta-\alpha} = 0.535$. — $M\Delta_{\gamma-\alpha} = 0.856$.

Ber. $MR_{H\alpha} = 34.61$. — $MR_D = 34.77$. — $M\Delta_{\beta-\alpha} = 0.556$. — $M\Delta_{\gamma-\alpha} = 0.874$.

Di-*n*(1)-hexyl-thallichlorid, (C₆H₁₃)₂TlCl.

In 200 ccm einer auf -15° gekühlten ätherischen Lösung von Thallchlorid, enthaltend 31.1 g (0.1 Mol. TlCl₃), wurde die Magnesiumverbindung aus 36 g (0.3 Mol.) *n*(1)-Hexylchlorid, gelöst in 250 ccm absol. Äther, unter Rühren eingetropft. Nach kurzem Stehen wurde Wasser und verd. Salzsäure zugegeben. Das abgesaugte Rohprodukt ergab bei der Extraktion mit Pyridin und Einengen der Lösung im Vakuum bei 40° insgesamt 20.0 g Ausbeute (48.6% d. Th.). 3 g TlCl verblieben als in Pyridin nicht löslicher Rückstand. Der Rest des Thalliums fand sich als unangegriffenes Thallichlorid im Filtrat und ergab nach Reduktion mit schwefliger Säure noch 2.5 g TlCl. Das Di-*n*-hexyl-thallichlorid ist nach dem Umkrystallisieren aus Pyridin praktisch rein. Der für die Analyse dienende Teil wurde aus viel (man braucht etwa 100 ccm für 1 g Substanz) Alkohol umkrystallisiert:

⁴⁾ Auch das Methyl-quecksilberchlorid ist monomolekular. Vergl. Whitmore, *Organic compounds of Mercury*, Chemical Catalog Company, New York 1921, S. 89.

⁵⁾ Längeres Erhitzen erscheint nicht nur wegen der eintretenden Verharzung, sondern vielmehr im Hinblick auf die Möglichkeit einer Verschiebung des Halogens aus der 1-Stellung bedenklich.

Farblose, sehr dünne, rechteckige Blättchen, die beim Erhitzen im Röhrchen bei etwa 190° unter Gelbfärbung zusammensinken. Wärmt man das Bad auf 190° vor, so liegt der Zersetzungspunkt bei 198°.

Löslichkeiten bei 23.1° in 100 g Lösungsmittel:

*Absol. Alkohol 0.132 g, Benzol 0.0304 g, Wasser 0.0117 g.

0.1443 g Sbst.: 0.1177 g TlJ⁶⁾. — 0.2045 g Sbst.: 0.0723 g AgCl. — 0.1996 g Sbst.: 0.0712 AgCl.

(Cl' direkt aus heißer alkoholischer Lösung fällbar.)

C₁₂H₂₆ClTl (410.07). Ber. Tl 49.84, Cl 8.65. Gef. Tl 50.32, Cl 8.75, 8.82.

Di-*n*(1)-hexyl-thallifluorid, (C₆H₁₃)₂TlF,

läßt sich wie die früher beschriebenen Alkyl-thalliumfluoride durch Umsetzung des Chlorids mit Fluorsilber in wäßriger Suspension darstellen. Die vom Chlorsilber abfiltrierte Fluoridlösung wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand aus sehr wenig Alkohol krystallisiert: Farblose, lange Nadeln. Die Substanz beginnt, sich bei langsamem Erhitzen gegen 185° allmählich fortschreitend zu zersetzen. Beim jähen Erhitzen durch Einbringen in ein Bad von 240° zersetzt sich die Substanz unter Aufschäumen, jedoch ohne Verpuffung. Spielend löslich in Alkohol, leicht löslich in Tetrachlorkohlenstoff, warmem Benzol und Äther, mäßig löslich in Wasser, schwer in Aceton. Zum Umkrystallisieren eignet sich auch ein Gemisch von Tetrachlorkohlenstoff und Aceton. Aus Benzol krystallisiert das Fluorid in Prismen mit quadratischem Querschnitt.

0.1907 g Sbst.: 0.1592 g TlJ. — C₁₂H₂₆FTl (393.61). Ber. Tl 51.93. Gef. Tl 51.51.

Di-*n*(1)-hexyl-thallibromid, (C₆H₁₃)₂TlBr,

fällt aus der wäßrigen Lösung des Fluorids auf Zugabe von Bromwasserstoffsäure oder einer Bromidlösung sofort aus. Es krystallisiert aus heißem Alkohol, in dem es noch schwerer löslich ist als das Chlorid, in rein weißen Rhomboedern, die zwischen gekreuzten Nicols lebhaftes Farbenspiel zeigen. Die Krystalle beginnen bei 205° zu schwinden; bei 216° trat Verpuffung ein.

0.1931 g Sbst.: 0.1422 g TlJ. — C₁₂H₂₆BrTl (454.53). Ber. Tl 44.97. Gef. Tl 45.43.

Di-*n*(1)-hexyl-thallijodid, (C₆H₁₃)₂TlJ.

Darstellung analog dem Bromid. Krystallisiert aus Alkohol, dem zur Erhöhung der Löslichkeit etwas Pyridin zugefügt wurde, in rein weißen Täfelchen, die im Polarisationsmikroskop Farbenspiel zeigen. Zersetzt sich von 190° an unter allmählich sich vertiefender Gelbfärbung.

Di-*n*(1)-hexyl-thallinitrat, (C₆H₁₃)₂TlNO₃,

ist von den dargestellten Salzen in Wasser am schwersten löslich. Aus sehr viel Alkohol läßt es sich in feinen Nadeln krystallisieren. Aus der wäßrigen Lösung des Fluorids fällt das Nitrat beim Zusatz von Salpetersäure als äußerst feine, in der Aufsicht bunt schillernde Flitterchen von unregelmäßiger Begrenzung. Merkwürdig hoch liegt der Zersetzungspunkt des Nitrats: 270 bis 271°.

⁶⁾ E. Krause und A. v. Grosse B. 58, 1935 [1925].

Löslichkeiten bei 23.1° in 100 g Lösungsmittel:

Absol. Alkohol 0.1856 g, Benzol weniger als 0.0001 g, Wasser 0.008 g.

0.1880 g Sbst.: 0.1422 g Tlj. — $C_{12}H_{26}O_3NTl$ (436.62). Ber. Tl 46.81. Gef. Tl 46.67.

Molekulargewichts-Bestimmungen an Dialkyl-thallfluoriden.

Wegen der Schwerlöslichkeit der Verbindungen kam nur die Bestimmung der Siedepunkts-Erhöhung in Betracht, die in einem Apparat nach Beckmann gemessen wurde. Die Werte sind in den folgenden Tabellen aufgeführt. Die zur Berechnung benutzte Benzol-Konstante war jeweils durch Bestimmungen an Naphthalin ermittelt.

Di- <i>n</i> (1)-hexyl-thallfluorid.					
Einwaage	Benzol in g	Δ	Konz. in Mol./l beim Sdp.	Mol.-Gew. gef.	
0.0251	10.24	0.007	0.0051	820	
0.0537	10.10	0.010	0.0110	1245	
0.0589	9.19	0.008	0.0132	1877	
0.0626	9.35	0.010	0.0138	1568	
0.0681	9.96	0.011	0.0141	1456	
0.0645	9.35	0.010	0.0142	1615	
0.0710	9.82	0.008	0.0149	2116	Einfaches
0.0750	10.10	0.010	0.0153	1739	Mol.-Gew.
0.0735	9.69	0.008	0.0157	2222	ber.
0.2974	10.21	0.031	0.0602	2415	393.61
0.3456	9.99	0.039	0.0715	2280	
0.3629	9.96	0.042	0.0753	2230	
0.3767	9.63	0.032	0.0809	3142	
0.7908	10.34	0.066	0.1582	2978	

Di- <i>i</i> -amyl-thallfluorid.					
Einwaage	Benzol in g	Δ	Konz. in Mol./l beim Sdp.	Mol.-Gew. gef.	
0.1334	9.35	0.022	0.0318	1667	Einfaches
0.1572	9.13	0.029	0.0383	1525	Mol.-Gew.
0.4942	9.04	0.064	0.1217	2195	ber.
0.5182	9.22	0.074	0.1251	1952	365.6

Di- <i>i</i> -butyl-thallfluorid.					
Einwaage	Benzol in g	Δ	Konz. in Mol./l beim Sdp.	Mol.-Gew. gef.	
0.0455	10.38	0.013	0.0106	790	Einfaches
0.0473	10.24	0.014	0.0111	773	Mol.-Gew.
0.0500	9.69	0.018	0.0124	737	ber.
0.0500	9.41	0.019	0.0128	719	337.5

Das zum Vergleich herangezogene Tri-*i*-amyl-zinnfluorid ergab ebenso wie auch das Triphenyl-zinnchlorid und das Triphenyl-bleichlorid mit Sicherheit das einfache Molekulargewicht:

Tri- <i>i</i> -amyl-zinnfluorid.					
Einwaage	Benzol in g	Δ	Konz. in Mol./l beim Sdp.	Mol.-Gew. gef.	
0.0422	9.41	0.030	0.0104	350.2	Mol.-Gew.
0.0678	11.07	0.041	0.0142	350.0	ber.
0.0598	9.69	0.041	0.0143	352.7	350.96

Triphenyl-zinnchlorid.					
0.1696	8.77	0.114	0.0409	397.5	Mol.-Gew.
0.2141	9.27	0.143	0.0488	378.4	ber.
0.2372	9.58	0.158	0.523	367.2	385.28
Triphenyl-bleichlorid.					
0.1844	9.69	0.097	0.0327	459.7	Mol.-Gew.
0.2830	9.69	0.135	0.0502	506.9	ber. 473.8

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sprechen wir für die Bewilligung von Mitteln unseren besten Dank aus.

296. Arthur Miekeley:

Über die fragliche Existenz der sog. α -Diamylose.

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Lederforschung in Dresden.]

(Eingegangen am 10. Juli 1930.)

Die von F. Schardinger entdeckten kristallisierten Dextrine (Polyamylosen), die der *Bacillus macerans* aus Stärke bildet, nehmen als Anhydride von Polysacchariden eine Sonderstellung unter den natürlichen Kohlenhydraten ein. Ihre theoretische Bedeutung schien noch erheblich zu steigen, als H. Pringsheim an ihnen Erscheinungen der Depolymerisation und Polymerisation beschrieb¹⁾. Als besonders typisch wird angegeben, daß α -Tetraamylose $C_{24}H_{40}O_{20}$ schon durch bloße Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid ins Hexacetat der α -Diamylose $C_{12}H_{20}O_{10}$ depolymerisiert wird, während andererseits die freie α -Diamylose schon beim Befeuchten mit Wasser zu α -Hexamylose (sogen. Schlamm) polymerisiert werden soll.

Bei Untersuchungen über die Polyamylosen, die ich auf Anregung von Hrn. Prof. M. Bergmann durchführte, bemühte ich mich vergeblich, α -Tetraamylose auf dem eben erwähnten Weg in α -Diamylose überzuführen. Stets erhielt ich nur das Acetat der Tetraamylose, gleichgültig ob ich in Gegenwart von Zinkchlorid oder von Pyridin acetylierte. Bei der Abspaltung der Acetyle erhielt ich unveränderte Tetraamylose vom richtigen Molekulargewicht zurück.

Ferner habe ich für reine α -Tetraamylose und ihr Acetat etwas andere Konstanten²⁾ gefunden, als sie von Pringsheim für den Vergleich mit der sogen. Diamylose angegeben sind. Insbesondere stimmen die Konstanten der Acetate beider Kohlenhydrate innerhalb der Versuchsfehler überein:

Acetat der	α -Tetraamylose	α -Diamylose
Schmp.	153°	152° ³⁾
$[\alpha]_D$ in Eisessig ...	+103°	+100° ³⁾
	Pringsheim und Dernikos ⁴⁾ gaben	
	+115.5° an	

¹⁾ vergl. insbes. H. Pringsheim und Mitarbeiter, B. 45, 2533 [1912]; 46, 2959 [1913]; 55, 1433 [1922]; 59, 2058 [1926]. ²⁾ Einzelheiten im Versuchsteil.

³⁾ H. Pringsheim und A. Langhans, B. 45, 2543 [1912].

⁴⁾ B. 55, 1441 [1922].