

Beiträge zur Kenntnis der Beziehungen zwischen Atomgruppierung und spezifischer Affinität

(VIII. Mitteilung)

Über einige Additionsverbindungen von Thallium- Dienolsalzen mit CS_2

Von

Fritz Feigl und Ernst Bäcker

Aus dem II. Chemischen Universitätsinstitut Wien
(Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1923)

Für den Nachweis von Schwefelkohlenstoff hat E. Kurovski¹ gelegentlich einer Untersuchung über Acetylacetonate von Schwermetallen die Verwendung der Reaktion zwischen Thallium-Acetylacetonat und CS_2 angegeben. Hiebei entsteht in indifferenten Lösungsmitteln ein orangefarbiger Niederschlag, bei sehr kleinen CS_2 -Mengen eine Gelbfärbung. Die Reaktion ist von sehr hoher Empfindlichkeit, so daß ihre Anwendung in der organischen Analyse² empfohlen wird. Die Aufgabe der vorliegenden Untersuchung war, die bisher noch nicht bekannte Zusammensetzung und Konstitution der aus Thallium-Acetylacetonat und CS_2 entstehenden Verbindung aufzuklären; ferner sollte ermittelt werden, ob die von Kurovski beobachtete Reaktion nur mit Thallium-Acetylacetonat erfolgt und demnach als eine Spezialreaktion aufzufassen ist, oder ob auch andere Schwermetall-Acetylacetonate in analoger Weise zu reagieren vermögen, schließlich sollte festgestellt werden, ob auch andere Thalliumenolsalze sich gegen CS_2 ebenso verhalten wie das Thallium-Acetylacetonat.

Bei der Untersuchung der Ag, Cu, Pb und Hg-Salze des Acetylacetons zeigte es sich, daß in indifferenten organischen Lösungsmitteln mit Schwefelkohlenstoff keine Reaktion erfolgt, da weder eine Verfärbung eintritt, noch ein Niederschlag ausfällt. Dagegen gibt das Thallium-Acetylacetonat mit verschiedenen anderen organischen schwefelhaltigen Verbindungen, wie Thioharnstoff, Thiocarbanilid, Merkaptan, Niederschläge; definierte Verbindungen haben sich aus diesen Reaktionsprodukten bisher nicht isolieren lassen. Versuche über die Einwirkung von CS_2 auf Thalliumazetat sowie auf anorganische Thalliumsalze in wässriger Lösung bzw. Emulsion verliefen durchwegs negativ. Es spielt demnach bei der Umsetzung mit CS_2 offenbar die Besonderheit der Bindung des Thalliums in einem Enolsalz eine Rolle und dies verwies darauf, das Verhalten solcher organischer Verbindungen zu untersuchen, die eine enolisierbare Carbonylgruppe enthalten. In nachstehender Tabelle sind die diesbezüglich

¹ Ber. 43 (I), 1079 (1910).

² Vgl. Rosenthaler, Der Nachweis organischer Verbindungen. II. Aufl., 1923, S. 636.

überprüften Verbindungen eingetragen. Es wurde so vorgegangen, daß sowohl Thalliumenolsalze isoliert und in benzolischer oder alkoholischer Lösung mit CS_2 vereinigt wurden, als auch Tl_2CO_3 in ein Gemisch von CS_2 und Keton, im Benzol oder Alkohol gelöst, eingetragen und erhitzt wurde. Unter diesen Bedingungen erwiesen sich nicht alle Ketone als befähigt, mit Tl und CS_2 unter Bildung von Niederschlägen zu reagieren; teilweise trat bloß intensive Verfärbung auf, teilweise konnte trotz des Bestehens von Thalliumenolaten mit CS_2 keinerlei Reaktion beobachtet werden.

Tabelle.

		Tl-Salz	Verbindung mit CS_2	
			Formel	Farbe
1. Acetylaceton	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$	$\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{Tl}$	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2\text{S}_2\text{Tl}_2$	orange
2. Monomethylacetylaceton	$\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{COCH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{Tl}$	keine CS_2 -Verbindung	—
3. Pentanolon (4, 2)	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{COCH}_3$	—	keine CS_2 -Verbindung	—
4. Benzoylaceton	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COCH}_3$	$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{Tl}$	$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_2\text{S}_2\text{Tl}_2$	rot
5. Benzoylacetanil	$\text{CH}_3\text{CCH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$	—	keine CS_2 -Verbindung	—
6. Monomethylbenzoylacetanil	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{NC}_6\text{H}_5 \end{array}$	—	keine CS_2 -Verbindung	—
7. Dibenzoylmethan	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{COCH}_3$	$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Tl}$	keine CS_2 -Verbindung	—
8. Acetessigester	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$	$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Tl}$	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_2\text{Tl}_2$	rot
9. Benzoylessigester	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	—	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3\text{S}_2\text{Tl}_2$	gelb
10. Malonester	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	—	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{S}_2\text{Tl}_2$	orange
11. Diacetbernsteinsäure-diäthylester	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{CH} - \text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	nicht isolierbar	keine CS_2 -Verbindung	—
12. Acetylbrenztraubensäure-äthylester	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CO} \quad \text{COCH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_4\text{Tl}$	nicht isolierbar	rot
13. Benzoylbrenztraubensäure-äthylester	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Tl}$	nicht isolierbar	rot
14. Oxalessigester	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{COCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_5\text{Tl}$	nicht isolierbar	rot
15. Diacetyl	$\text{CH}_3\text{COCOCH}_3$	—	keine CS_2 -Verbindung	—
16. Acetonylaceton	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$	—	keine CS_2 -Verbindung	—

Wenn als Zeichen des Entstehens einer Verbindung zwischen Thallium, dem Keton und Schwefelkohlenstoff die Bildung eines farbigen Niederschlages (Nr. 1, 4, 7, 8, 9) oder Farbvertiefung (Nr. 12, 13, 14) angenommen wird, dann läßt sich aus dem vorliegenden Beobachtungsmaterial schließen, daß (mit einer Ausnahme, Nr. 10) lediglich 1,3-Diketone, bzw. β -Ketonsäureester, welche die Atomgruppe $-\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}-$ enthalten, reaktionsfähig sind. Sowohl die Substitution in der CH_2 -Gruppe (vgl. Nr. 2 und 6), als auch der Ersatz eines Carbonylsauerstoffes durch den Anilidrest (Nr. 5), verhindern eine Umsetzung. Eine alkoholische OH-Gruppe an Stelle einer Enolgruppe verhindert, wie das Verhalten des Pentanolons (Nr. 3) zeigt, sowohl die Bildung eines Tl-Salzes als auch die Entstehung einer farbigen CS_2 -Verbindung. Die Ketone: Aceton, Diacetyl, Acetylaceton und Bernsteinsäurediäthylester, die zwar enolisierbar sind, aber nicht die Atomgruppe $-\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}-$ aufweisen, sind nicht reaktionsfähig. Die an diese Atomgruppe anschließenden Reste sind nur insofern von Belang, als sie die Löslichkeit, die Farbe und die Ausbeute der entstehenden CS_2 -Körper zu beeinträchtigen vermögen.

Nach K. H. Meyer³ nimmt bei Verbindungen mit der allgemeinen Formel $\text{R}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{R}$ die Enolisierungstendenz zu, wenn R der Reihenfolge nach durch die Gruppen OCH_3 , OC_2H_5 , OH , NHC_6H_5 , CH_3 , C_6H_5 , COOR dargestellt wird. Demgemäß hat der Malonester unter allen untersuchten Verbindungen die geringste Enolisierung; diese Verbindung nimmt auch eine Ausnahmstellung ein und erwies sich zu einer Reaktion mit Tl und CS_2 als unfähig. Bei den unter Nr. 12, 13 und 14 angeführten Verbindungen wurde erwartet, daß sie entsprechend ihrer weitergehenden Enolisierbarkeit ganz besonders leicht mit Tl und CS_2 reagieren und zu isolierbaren Verbindungen führen sollten. Dies traf jedoch nicht zu, denn es konnten keine festen Salze erhalten werden und eine Umsetzung war nur durch eine Farbvertiefung beim Zusammenbringen der Komponenten zu erkennen.

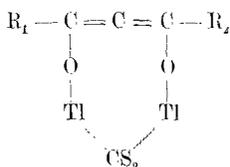
Die formelrein erhaltenen Verbindungen der Thalliumsalze der Enole mit Schwefelkohlenstoff bestehen nach der Analyse aus zwei Atomen Thallium, einem Äquivalent des betreffenden Diketons und einem Molekül CS_2 . Für ihre Bildung käme folgende Reaktionsgleichung in Betracht



In der Tat läßt sich auch bei der Einwirkung von reinem Thallium-Acetylacetonat auf CS_2 nach der Entfernung des Niederschlages im Filtrat kein Tl, wohl aber mittels der FeCl_3 -Reaktion Acetylaceton nachweisen. Was die Bindung des

³ Ber. 45, 2843 (1912).

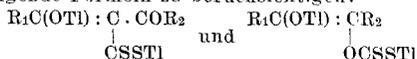
CS₂ anlangt, so läßt der nachstehend beschriebene Versuch eine Schlußfolgerung zu: Die CS₂-Verbindungen sind gegen verdünnte Säuren und Basen sehr widerstandsfähig. Von konzentrierter H₂SO₄ und HNO₃ werden sie angegriffen und in der Hitze völlig zersetzt; wird die Einwirkung von H₂SO₄ bei der Anwesenheit von KJ vorgenommen und mit Äther ausgeschüttelt, so entsteht TIJ und in der ätherischen Schichte läßt sich CS₂ und das angewendete Keton nachweisen. Wir schließen deshalb, daß die hier untersuchten Verbindungen als Thallo-Dienolate aufzufassen sind, welche ein Molekül CS₂ addiert enthalten; hiefür käme folgende Koordinationsformel in Betracht⁴:



Daß die zweifache Enolisierung lediglich von der zwischen den CO-Gruppen befindlichen Methylengruppe aus erfolgt, beweist einerseits die Reaktionsfähigkeit des Dibenzylmethans (C₆H₅COCH₂COC₆H₅), bei dem nur eine solche Enolisierung möglich ist, andererseits das Ausbleiben der Reaktion bei den in der CH₂-Gruppe methylierten Derivaten des Acetyl- und Benzoylacetons. Diese Auffassung der Enolisierung entspricht den Befunden von Scheibler und Herold⁵, die aus den Reaktionsprodukten bei der Ozonspaltung gefolgert haben, daß bei 1,3-Diketonen die Enolisation stets durch Abwanderung von H-Atomen der mittelständigen Methylengruppe erfolgt.

Die für die Thalliumverbindungen angenommene Koordinationsformel stellt ein 8-Ringsystem dar; eine derartige Ringbildung ist sterisch möglich und die Färbung, große Beständigkeit und Unlöslichkeit unserer Körper spricht gleichfalls dafür. Die Entstehung abnormaler Verbindungstypen infolge Komplexsalzbildung ist in der Chemie der anorganischen Komplexsalze häufig anzutreffen; in den Rahmen derartiger Beobachtungen würden sich die Feststellungen der vorliegenden Untersuchung einordnen, daß bei gewissen Ketonen, die normalerweise mit Thallium und anderen Metallen nur Monoenolsalze

⁴ Für die Konstitution der farbigen Thalliumverbindungen, die durch Einwirkung von CS₂ auf TI-Enolate entstehen und die angeführte Zusammensetzung haben, waren noch folgende Formeln zu berücksichtigen:



Gegen die Annahme solcher Formeln ist jedoch einzuwenden, daß derartige Derivate der Dithiokohlensäure gemäß ihrer SH-Gruppe auch mit anderen Metallen, insbesondere den Schwefelaffinen, Salze geben sollten, was jedoch, wie schon angeführt, nicht der Fall ist.

⁵ Ann. 405, 295 (1914).

bilden, durch Kompleksalzbildung die Entstehung von Dienolaten erzwungen wird.

Eine analytische Auswertung der Reaktion zum Nachweis von Thallium erwies sich als nicht möglich, da die Empfindlichkeit in bezug auf Thallium nicht so groß ist, daß sie einen Vorteil gegenüber den jetzt üblichen Nachweisen bietet. Dagegen könnte die Reaktion in der organischen Analyse vielleicht zur Feststellung von 1,3-Diketonen angewendet werden, obwohl bemerkt werden muß, daß die Konzentration des Diketons nicht zu klein sein darf, um einen exakten Nachweis zu ermöglichen.

Beschreibung der Versuche.

I. Versuche mit Acetylaceton ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$).

Das Acetylaceton wurde nach L. Claisen⁶ aus Essigester und Aceton mit Natriumamid dargestellt und durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt.

Das Thalliumsalz des Acetylacetons entsteht durch Kochen einer Lösung von Acetylaceton in absolutem Alkohol mit festem Tl_2CO_3 oder besser TlOH . Doch gelingt es selbst bei Verwendung eines großen Überschusses vom Thalliumsalz stets nur einen Bruchteil des Acetylacetons zur Reaktion zu bringen. Nach dem Filtrieren wird die Lösung eingeeengt und mit Äther das Thalliumenolat gefällt. Es bildet nach dem Absaugen und Waschen mit Äther weiße Nadeln, die sich beim Erwärmen zersetzen. Löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, Toluol, Xylol, unlöslich in Äther, Petroläther, Ligroin und Chloroform.

Die Analysen dieser und der folgenden Tl-haltigen Verbindungen wurden in der folgenden Weise durchgeführt: Die organischen Verbindungen wurden durch Kochen mit HNO_3 zersetzt und die HNO_3 durch Eindampfen bis zur Trockene vertrieben. Man nimmt noch einmal mit HNO_3 auf, verdampft und wiederholt dies eventuell noch einige Male. Von dem nach dem Verdünnen mit Wasser doch noch ungelöst bleibenden organischen Rest wird abfiltriert, Ammonacetat dazugefügt und das Thallium nach Barteczko⁷ mit KJ als TlJ gefällt und als solches gewogen. Die Resultate fallen stets etwas zu niedrig aus, doch steht eine bessere Analysenmethode zur Bestimmung des Tl nicht zur Verfügung.

0.1242 g Substanz: 0.1351 g TlJ .

$\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{Tl}$: Ber. für 67.3% Tl.

Gef.: 67.1% Tl.

CS_2 -Verbindung des Acetylaceton-Thalliumdienolats.

Bei den Versuchen zur Reindarstellung der CS_2 -Körper wurde die Wahrnehmung gemacht, daß es sehr schwer ist, zu

⁶ Ber. 38, 695 (1905).

⁷ Anorg. Ch. 61, 238 (1908).

einheitlich zusammengesetzten Körpern zu gelangen. Die Farbe des aus CS_2 und Tl erhaltenen Niederschlages wechselt je nach dem Lösungsmittel, je nach der Konzentration und Temperatur während der Dauer der Einwirkung von gelb bis rot, der Tl- und S-Gehalt schwankte in weiten Grenzen. Obwohl die Körper weitgehend wasserbeständig sind, gelingt ihre Reindarstellung nur in absolut wasserfreien Lösungsmitteln, und die Außerachtlassung dieses Umstandes hatte bewirkt, daß vorerst eine große Anzahl von Versuchen nicht zum Ziel führte.

Löst man das Thalliumacetylacetonat in trockenem Benzol und fügt wenig CS_2 hinzu, so färbt sich nach einigen Minuten die Lösung gelb, die Färbung vertieft sich immer mehr, bis nach ca. $\frac{1}{2}$ Stunde (beim Kochen sofort, doch ist der Körper dann nicht rein) ein gelber Niederschlag ausfällt, der sich an den Wänden des Gefäßes ansetzt. Man schüttelt kräftig durch, kocht einmal auf und saugt nach einigen Stunden den Niederschlag ab, wäscht gründlich mit Benzol und schließlich mit Äther. Der Körper bildet nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator ein orangefarbiges, feines Pulver, das auch unter stärkster Vergrößerung keine Kristalle erkennen läßt, sondern ein typisch amorphes Aussehen zeigt. Es ist unlöslich in allen Lösungsmitteln und zersetzt sich bei etwa 80° .

Analyse:

0·1421 g Substanz: 0·1614 g TlJ.

0·1852 " " 0·0851 " CO_2 .

0·1852 " " 0·0163 " H_2O .

0·1115 " " 0·0902 " BaSO_4 .

$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2\text{S}_2\text{Tl}_2$. Ber.: 71·1% Tl; 12·3% C; 1·03% H; 10·9% S.

Gef.: 69·9% Tl; 12·4% C; 0·99% H; 11·1% S.

II. Versuche mit Monomethylacetylaceton $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{COCH}_3$.

Das Monomethylacetylaceton wurde nach L. Claisen⁸ aus Acetylaceton in absolut alkoholischer Lösung und Methyljodid mit K_2CO_3 hergestellt und durch Vakuumdestillation gereinigt.

Das Thalliumsalz des Methylacetylacetons wurde in gleicher Weise wie das Thalliumsalz des Acetylacetons dargestellt.

0·0980 g Substanz: 0·1016 g TlJ.

$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{Tl}$. Ber.: 64·4% Tl.

Gef.: 64·0% Tl.

Mit CS_2 wurde trotz vielfacher Variation der Versuchsbedingungen keine Verbindung erhalten.

⁸ Ber. 27, 3184 (1896). Ann. 277, 197 (1894).

III. Versuche mit Pentanol(4)on(2) (δ Oxy β oxopentan) ($\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{COCH}_3$).

Dieser Körper wurde nach der Vorschrift von Claisen⁹ unter Berücksichtigung der Beobachtungen von Wohl und Maag¹⁰ hergestellt. Obwohl kein Thalliumenolat isoliert werden konnte, wurden Versuche angestellt, durch Kochen von Thalliumkarbonat und CS_2 mit dem Pentanolon in benzolischer und alkoholischer Lösung zu einer Verbindung zu gelangen. Auch diese Versuche führten zu keinem Erfolg.

IV. Versuche mit Benzoylacetone ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$).

Das Benzoylacetone wurde nach L. Claisen¹¹ aus Acetophenon und Essigester durch Natrium kondensiert und aus Alkohol umkristallisiert.

Das Thalliumsalz des Benzoylacetons wurde durch mehrstündiges Kochen einer Lösung von Benzoylacetone in trockenem Xylol mit einem Überschuß von Tl_2CO_3 dargestellt. Die filtrierte und eingeengte Lösung gibt eine geringe Kristallisation des hellgelben Salzes. Es ist im Gegensatz zum Thalliumacetylacetone in allen organischen Lösungsmitteln (auch in Äther) löslich.

0·0821 g Substanz : 0·0733 g TlJ.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{Tl}$. Ber. : 55·96 % Tl.

Gef. : 57·7 % Tl.

Die CS_2 -Verbindung des Benzoylacetone-Thalliumdienolats wird am besten so dargestellt, daß man, ohne das Thalliummonoenolat zu isolieren, dessen Xylollösung mit absolut trockenem Benzol verdünnt und mit CS_2 versetzt. Die Lösung färbt sich alsbald rot, und ein Niederschlag fällt aus, der nach dem Aufkochen abgesaugt wird. Die Reinigung ist dieselbe wie bei dem unter I beschriebenen Körper, ebenso gleicht er diesem in seinen Eigenschaften, abgesehen von seiner tieferen, zinnoberroten Färbung.

0·2550 g Substanz : 0·2637 g TlJ.

0·1910 „ „ 0·1949 „ TlJ.

0·1933 „ „ 0·1987 „ TlJ.

0·1986 „ „ 0·2030 „ TlJ.

0·2560 „ „ 0·1898 „ CO_2 .

0·2560 „ „ 0·0328 „ H_2O .

0·1275 „ „ 0·0950 „ BaSO_4 .

0·2865 „ „ 0·2011 „ BaSO_4 .

⁹ Ann. 306, 324 (1899).

¹⁰ Ber. 43 (3), 3283 (1910).

¹¹ Ber. 38, 695 (1905). Ber. 16, 2240 (1885).

$C_{11}H_8O_2S_2Tl_2$.	Ber.:	63·4%	Tl:	20·46%	C:	1·24%	H:	9·95%	S.
	Gef.:	63·3%	Tl:	20·14%	C:	1·44%	H:	10·29%	S.
		62·9%						9·6%	S.
		62·8%							
		63·05%							

V. Versuche mit dem Anil des Benzoylacetons.

Das Anil des Benzoylacetons wurde nach Beyer¹² aus Benzoylacetone und Anilin dargestellt. Es ist weder zur Salz- bildung mit Thallium noch zur Bildung einer Schwefelkohlen- stoffverbindung fähig.

VI. Versuche mit Monomethylbenzoylacetone ($CH_3COCH(CH_3)COC_6H_5$).

Dieses Substitutionsprodukt wurde nach Dieckmann¹³ durch Ein- wirkung von Jodmethyl auf die methylalkoholische Lösung des Natriumsalzes des Benzoylacetons hergestellt.

Das Thalliumsalz des Methylbenzoylacetons bildet hell- gelbe Kristalle, die sich nach dem Kochen von Methylbenzoyl- acetone in benzolischer Lösung mit Tl_2CO_3 nach dem Filtrieren und Einengen abscheiden.

0·0633 g Substanz: 0·0548 g TlJ.

$C_{11}H_{11}O_2Tl$. Ber.: 53·9% Tl.
Gef.: 53·5% Tl.

Es war nicht möglich, eine Schwefelkohlenstoffverbindung dieses Thalliumsalzes zu erhalten.

VII. Versuche mit Dibenzoylmethane ($C_6H_5COCH_2COC_6H_5$).

Das Dibenzoylmethane wurde nach L. Claisen¹⁴ durch Kondensation von Benzoesäureäthylester und Acetophenone mittels metallischem Natrium hergestellt. Reinigung durch Umkristallisieren aus Methylalkohol. Das Thalliumsalz des Dibenzoylmethans wird durch Kochen der Lösung des Dibenzoylmethans in absolutem Xylol mit Tl_2CO_3 erhalten. Nach dem Filtrieren scheidet sich beim Erkalten ein gelber Kristallbrei ab, der in üblicher Weise gereinigt wird.

0·2504 g Substanz: 0·1926 g TlJ.

$C_{15}H_{11}O_2Tl$. Ber.: 47·8% Tl.
Gef.: 47·45% Tl.

¹² Ber. 22, 1770, 2188 (1839).

¹³ Ber. 45, 2686 (1912). Ber. 55, 2480 (1922).

¹⁴ Ann. 291, 52 (1896).

Die CS_2 -Verbindung des Dibenzoylmethan-Thalliumdienolats wird ebenso wie der unter IV beschriebene Körper hergestellt und gereinigt. Sie bildet ein karminrotes feines Pulver, das sich bei ca. 150° zersetzt.

0·2461 g Substanz:	0·2288 g TlJ.
0·1341 „ „	: 0·0900 „ BaSO_4 .
0·1241 „ „	: 0 1233 „ CO_2 .
0·1242 „ „	: 0·0156 „ H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}_2\text{Tl}_2$.	Ber.:	57·8% Tl;	9·06% S;	27·17% C;	1·39% H.
	Gef.:	57·7% Tl;	9·21% S;	27·10% C;	1·41% H.

VIII. Versuche mit Acetessigester ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$).

Ein Thalliumsalz des Acetessigesters zu isolieren, ist nicht gelungen. Eine Lösung von Acetessigester in absolutem Alkohol löst wohl Tl_2CO_3 , jedoch nur sehr wenig, und längeres Kochen muß wegen Gefahr einer Zersetzung vermieden werden. Beim Einengen scheidet sich nichts ab, dampft man zur Trockene, so tritt Zersetzung ein. Verdampft man den Alkohol und den überschüssigen Acetessigester im Vakuum, so hinterbleibt ein dunkles Öl, das nicht zur Kristallisation zu bringen ist. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Benzoylessigester.

Obwohl sich ein Thalliumenolat nicht isolieren ließ, so gelingt die Darstellung der CS_2 -Verbindung des Acetessigester-Thalliumdienolats auf folgende Weise: Eine Lösung von frisch destilliertem Acetessigester in trockenem Benzol wurde 2 Stunden am Wasserbad mit Tl_2CO_3 erwärmt, vom Ungelösten abfiltriert, mit CS_2 versetzt und einige Minuten weiter erhitzt. Nach zweitägigem Stehen war ein gelber Niederschlag entstanden, der abgenutscht und mit Benzol und Äther gewaschen wurde.

0·1187 g Substanz:	0·1288 g TlJ.
0·0873 „ „	: 0·0695 „ BaSO_4 .
0·1450 „ „	: 0·0709 „ CO_2 .
0·1450 „ „	: 0·0132 „ H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{S}_2\text{Tl}_2$.	Ber.:	66·72% Tl;	10·45% S;	13·70% C;	1·30% H.
	Gef.:	66·95% Tl;	10·92% S;	13·32% C;	1·01% H.

IX. Versuche mit Benzoylessigester ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$).

Der Benzoylessigester wurde nach L. Claisen¹⁵ dargestellt. Über sein Tl-Salz vergleiche das unter VIII. Gesagte.

Für die Darstellung und Eigenschaften der CS_2 -Verbindung des Benzoylessigester-Thalliumdi-

¹⁵ Ann. 291, 67, 71 (1896).

enolats gilt das unter VIII. Berichtete. Sie ist ein orange-rotes Pulver.

0·0940 g Substanz: 0·0921 g TlJ.

0·0888 „ „ 0·0593 „ BaSO₄.

0·0842 „ „ 0·0650 „ CO₂.

0·0842 „ „ 0·0113 „ H₂O.

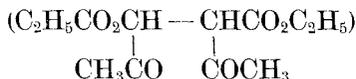
C₁₂H₁₀O₃S₂Tl₂. Ber.: 60·6% Tl; 9·50% S; 21·35% C; 1·38% H.

Gef.: 60·4% Tl; 9·19% S; 21·5% C; 1·50% H.

X. Versuche mit Malonester (C₂H₅OCOCH₂COOC₂H₅).

Durch Einwirkung von Malonsäurediäthylester auf Tl₂CO₃ oder TlOH erfolgt weder Auflösung, noch tritt CO₂-Entwicklung auf. Kocht man den Ester mit einem Thalliumsals und CS₂, so ist weder Niederschlagsbildung noch Verfärbung wahrzunehmen.

XI. Versuche mit Diacetbernsteinsäure-diäthylester.



Dieser Körper wurde nach Knorr¹⁶ aus dem Natriumsalz des Acetessigesters durch Oxydation mit Jod dargestellt und aus 50%iger Essigsäure umkristallisiert. Er greift in alkoholischer oder Xylollösung ziemlich lebhaft Tl₂CO₃ an, doch ließ sich kein einheitliches Salz isolieren, da der beim Eindampfen abgeschiedene Körper vielleicht ein Gemisch des Mono- und Dienolsalzes zu sein scheint. Jedenfalls reagiert deren Lösung in keinem Lösungsmittel mit CS₂.

XII. Versuche mit Acetylbrenztraubensäure-äthylester (Oxalaceton) (CH₃COCH₂COCO₂C₂H₅).

Das Oxalaceton wurde nach L. Claisen¹⁷ durch Kondensation von Oxalsäurediäthylester und Aceton mittels Natriumäthylat gewonnen und durch Destillation bei 40 mm Druck gereinigt.

Das Thalliumsals des Oxalacetons entsteht durch Einwirkenlassen der absolut alkoholischen Lösung von Oxalaceton auf Tl₂CO₃. Nach dem Filtrieren und Eindampfen scheiden sich gelbe Kristalle ab.

0·1108 g Substanz: 0·1008 TlJ.

C₇H₉O₄ Tl. Ber.: 56·55% Tl.

Gef.: 56·2% Tl.

¹⁶ Ber. 20, 2189 (1887).

¹⁷ Ber. 20, 2189 (1887).

Versetzt man z. B. die Benzollösung des Oxalaceton-Thalliumsalzes mit CS_2 , so tritt fast augenblicklich Rotfärbung der Mischung ein, doch es scheidet sich weder in der Kälte nach vieltägigem Stehen noch in der Hitze ein Niederschlag ab. Versuche, aus der gefärbten Lösung durch Zusatz von Äther usw. Fällungen herbeizuführen, hatten keinen Erfolg. Dampft man die Lösung ab, so scheidet sich ein rotes Öl ab, das auch in einer Kältemischung nicht erstarrt, sondern nur vereinzelt Kristalle ausfallen läßt, die sich aber als unverändertes Thalliumsalz erwiesen.

XIII. Versuche mit Benzoylbrenztraubensäureäthylester (Oxalacetophenon, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$).

Das Oxalacetophenon wurde nach L. Claisen¹⁸ aus Oxalsäure-diäthylester und Acetophenon durch Kondensation mittels Natriumäthylat dargestellt und durch Umkristallisieren aus Petroläther gereinigt. Das Thalliumsalz des Oxalacetophenons wird wie unter XII. dargestellt. Es bildet gelbe Kristalle.

0·0638 g Substanz: 0·0498 g TlJ.

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Tl}$. Ber.: 48·3% Tl.

Gef.: 48·2% Tl.

Bezüglich der Versuche zur Darstellung des CS_2 -Körpers gilt das gleiche wie bei XII.

XIV. Versuche mit Oxalessigester ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OCCOCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$).

Der Oxalessigester wird nach Wislicenus¹⁹ über sein Natriumsalz aus Oxalsäure-diäthylester, Essigester und Na hergestellt. Das Thalliumsalz des Oxalessigesters entsteht durch Einwirkung des erwärmten Esters auf Tl_2CO_3 und wird durch Umkristallisation aus Alkohol gereinigt.

0·1103 g Substanz: 0·0933 g TlJ.

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_5\text{Tl}$. Ber.: 52·23% Tl.

Gef.: 52·1% Tl.

Was die Versuche zur Darstellung der CS_2 -Verbindung betrifft, so gilt auch hier das unter XII. Gesagte.

XV. Versuche mit Diacetyl ($\text{CH}_3\text{COCOCH}_3$).

Das Diacetyl wurde nach Diels und Stefan²⁰ aus Äthylmethylketon über das Isonitrosomethylacetone dargestellt und durch Rektifikation gereinigt. Es gibt weder ein Thalliumsalz noch eine CS_2 -Verbindung.

¹⁸ L. c.

¹⁹ Ann. 246, 315 (1888).

²⁰ Ber. 40, 4338 (1907).

XVI. Versuche mit Acetonylacetone
($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$).

Dieses 1,4-Diketon wurde nach Knorr²¹ durch Spaltung des Diacetbernsteinsäureäthylesters mit Pottasche dargestellt und durch Vakuumdestillation gereinigt. Es gibt weder ein Thalliumsalz noch eine CS_2 -Verbindung.

Die vorliegende Arbeit wurde mit Hilfe eines Stipendiums der Van-t'Hoff-Stiftung durchgeführt.

²¹ Ber. 33, 1219 (1900).