

30 g Acetanhydrid nach 10-stündigem Erhitzen auf 170° im Rohr bei darauffolgender Kondensation mit Natriumacetat Storax zimtsäure liefert, spricht zugunsten der Zustandsänderung.

Die ausführliche Beschreibung der Versuche erfolgt an anderer Stelle.

**169. Eduard Kurowski: Thallo-Acetylacetonat.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Odessa.]

(Eingegangen am 31. März 1910.)

Bei der Fortsetzung meiner Untersuchungen über die Acetylacetone von verschiedener Metalle<sup>1)</sup> wollte ich auch die Acetylacetone des Thalliumoxyds und -oxyduls darstellen. Die Thalliumoxydulverbindung ist leicht zu erhalten, dagegen ist es mir bis jetzt nicht gelungen, das Derivat des Thalliumoxyds darzustellen. Das Thalliumoxyd löst sich zwar beim Umschütteln oder langen Stehen mit einer alkoholischen Lösung des Acetylacetons auf, aber dabei wird das Oxyd zu Oxydul reduziert. Das Acetylacetonat des  $Tl_2O$  bietet wegen seiner Reaktion mit Schwefelkohlenstoff Interesse; ich will deshalb hier in kurzen Umrissen die Eigenschaften, sowie die Art und Weise der Darstellung dieser Thalliumverbindung beschreiben.

Das Thallo-Acetylacetonat wird durch Einwirkung von Acetylaceton auf  $Tl_2CO_3$  dargestellt. Zu diesem Zweck wird  $Tl_2CO_3$  mit einer Lösung von Acetylaceton in Alkohol gekocht, wobei das sich bildende Thallo-Acetylacetonat vom Alkohol gelöst wird. Der Überschuß an  $Tl_2CO_3$  wird abfiltriert; nach dem Erkalten scheiden sich Krystalle des Thallo-Acetylacetonats aus, welche mit Äther gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet werden. Das Salz besteht aus weißen, kleinen, nadelartigen Krystallen mit einer schwachen bräunlichen Schattierung, welche nach langem Waschen mit Äther immer intensiver wird. Unter dem Mikroskop sieht man, daß jeder Krystall eine flache, nadelige Form hat. Die Krystalle gehören der holodriischen Form des monoklinen Systems an<sup>2)</sup>. In gewöhnlichem Lichte sind die Krystalle ganz durchsichtig und im polarisierten zeigen sie eine starke Interferenz-Färbung. Das Thallo-Acetylacetonat schmilzt

<sup>1)</sup> Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. 40, 580 [1908].

<sup>2)</sup> Nach der Bestimmung von Hrn. Prof. M. D. Sidorenko.

bei 160° unter Zersetzung. Es löst sich gut in Wasser und Alkohol, schwerer in Benzol und Chloroform. Die Analyse des Salzes ergab:

$C_3H_2O_2Tl$ . Ber. Tl 67.32.  
Gef. Tl (als TlJ bestimmt) 67.52.

Die Bestimmung des Molekulargewichts nach der ebullioskopischen Methode in alkoholischer Lösung ergab  $M = 314$ ; ber.  $M = 303$ .

Das Thallo-Acetylacetonat kann auch durch Einwirkung von Acetylaceton auf metallisches Thallium erhalten werden. Aber diese Methode ist unbequem, weil sie große Vorsicht wegen der leichten Zersetzunglichkeit des Acetylacetonats erfordert; es muß jedoch bemerkt werden, daß langes Erwärmen des  $Tl_2CO_3$  mit Acetylaceton und einer kleinen Quantität Wasser enthaltendem Alkohol auch einen Zerfall des Acetylacetonats hervorrufen kann.

Wenn man zu einer Alkohol- oder Benzollösung des Thallo-Acetylacetonats einen Tropfen Schwefelkohlenstoff hinzufügt, bildet sich ein voluminöser orangefarbener Niederschlag. Wenn in der Lösung nur Spuren von Schwefelkohlenstoff vorhanden sind, so färbt sich die Flüssigkeit gelb und wird trübe. Diese Reaktion ist sehr empfindlich und kann zum Nachweis der kleinsten Spuren von Schwefelkohlenstoff dienen. Wenn man z. B. zu Benzol, welches auf einen Liter nur einen Tropfen Schwefelkohlenstoff enthält, einige Krystalle des Acetylacetonats hinzufügt und die Lösung ordentlich kocht, so bemerkt man nicht nur eine gelbliche Färbung, sondern die Flüssigkeit wird auch trübe. Eine ähnliche Reaktion gibt das Thallo-Acetylacetonat auch mit einigen anderen organischen Verbindungen, welche Schwefel enthalten, aber der Niederschlag hat dabei verschiedene Farben. Ich erwähne diese Reaktion hier nur kurz, weil die Bestimmung der Zusammensetzung der sich dabei bildenden Verbindungen noch nicht beendet und auch die Zahl der Verbindungen, welche mit dem Thallo-Acetylacetonat eine derartige Reaktion geben, noch nicht festgestellt ist. Die Untersuchung wird von mir fortgesetzt werden.

Odessa, 28. März 1910.