

### 315. A. Gutbier und F. Krauß: Über Bromosalze des Rutheniums.

[Mitteilung aus dem Laboratorium für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart.]

(Eingegangen am 9. September 1921.)

Im Anschluß an unsere Arbeit über die Pentachloro-rutheniate<sup>1)</sup> haben wir uns im Sommer-Semester 1914 bemüht, auch Pentabromosalze des Rutheniums zu bereiten. Bei diesen Versuchen ist es uns gelungen, wenigstens einige von solchen Verbindungen in analysenreinem Zustande zu gewinnen, sodaß wir über Vertreter dieser Klasse Folgendes sagen können.

Bei der Bereitung der Pentabromo-rutheniate ist es vorteilhaft, die ihrem Gehalte nach bekannten Lösungen der Bestandteile so miteinander reagieren zu lassen, daß die  $H_2[RuBr_5]$  enthaltende, über  $RuO_4$  nach schon mitgeteilten Verfahren<sup>2)</sup> hergestellte Flüssigkeit mindestens in 4- bis 5-fachem Überschusse zugegen ist. Die Neigung der Lösung von  $H_2[RuBr_5]$  zur Selbstzersetzung bei längerem Stehen kann durch erhöhte Konzentration an  $HBr$  so gut wie vollständig aufgehoben werden<sup>3)</sup>, doch wirkt eine solche Erhöhung der Säurekonzentration auf die Bildung mancher Anlagerungsverbindungen je nach ihren Löslichkeitsverhältnissen ungünstig ein insofern, als einige Ammoniumbromide aus einer viel  $HBr$  enthaltenden Lösung von  $H_2[RuBr_5]$  unverändert auskrystallisieren. Da andererseits  $H_2[RuBr_5]$  für manche Bromosalze schon bei gewöhnlicher Temperatur ein gutes Lösungsmittel ist, so folgt, daß die Konzentration der Komponenten für jeden einzelnen Versuch sorgfältig abgestimmt werden muß, damit möglichst sofort krystallinische Abscheidungen entstehen. Unter diesen Bedingungen wurde die Bildung von amorphen, öligen oder gar harzigen Produkten, wie man sie sonst so oft bei der Synthese von Halogenosalzen antrifft, hier in keinem Falle beobachtet.

Durch Wasser und ebenso durch verd. Alkohol, in denen sie sich leicht lösen, werden die Präparate, namentlich in der Wärme, schnell zersetzt. Sie lassen sich aber aus mäßig verd.  $HBr$  umkrystallisieren und stellen dann prachtvoll glänzende, tiefarbige, luftbeständige Krystalle dar. Von einer krystallographischen Untersuchung mußte

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 91, 103 [1915].

<sup>2)</sup> Z. a. Ch. 45, 166 [1905]; 109, 187 [1919]; 115, 225 [1921]; B. 40, 690 [1907]; 44, 306 [1911]; Z. Ang. 22, 487 [1909].

<sup>3)</sup> Z. a. Ch. 109, 187 [1919].

leider abgesehen werden, da die Substanzen teils zu winzige, teils undurchsichtige Aggregate bildeten, an denen Messungen nicht vorgenommen werden konnten.

Die Lösung der Pentabromo-rutheniat in HBr reagiert bei gewöhnlicher Temperatur augenblicklich mit Bromdampf und scheidet dann die entsprechenden Hexabromo-rutheneate in Form von schwerlöslichen, ebenfalls tieffarbigen Kryställchen aus<sup>1)</sup>. Soweit die hier erhaltenen Hexabromo-salze noch nicht beschrieben worden sind, führen wir sie mit auf.

Wir analysierten die lufttrocknen Präparate nach früher beschriebenen Verfahren<sup>2)</sup>.

#### A. Pentabromo-salze.

1. Methylammonium-pentabromo-rutheniat,  $[\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2]_2 \text{RuBr}_5$ .  
Scheidet sich sofort in lebhaft glitzernden, kleinen, schwarzen Nadeln aus.  
 $\text{C}_2\text{H}_{12}\text{N}_2\text{RuBr}_5$ . Ber. Ru 17.99. Gef. Ru 17.37.
2. Dimethylammonium-pentabromo-rutheniat,  $[(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NH}]_2 \text{RuBr}_5$ .  
Erscheint beim Eindunsten in stark glänzenden, schwarzen Kryställchen.  
 $\text{C}_4\text{H}_{16}\text{N}_2\text{RuBr}_5$ . Ber. Ru 17.14. Gef. Ru 17.55.
3. Trimethylammonium-pentabromo-rutheniat,  $[(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{NH}]_2 \text{RuBr}_5$ .  
Braucht längere Zeit zur Abscheidung und stellt große, schwarze, undurchsichtige Krystalle dar.  
 $\text{C}_6\text{H}_{30}\text{N}_2\text{RuBr}_5$ . Ber. Ru 16.36. Gef. Ru 16.27.
4. Tetramethylammonium-pentabromo-rutheniat,  $[(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{N}]_2 \text{RuBr}_5$ .  
Krystallisiert, verhältnismäßig schwer löslich, auch aus stärker verd. Lösungen schnell in glänzenden, schwarzen Blättchen aus.  
 $\text{C}_8\text{H}_{34}\text{N}_2\text{RuBr}_5$ . Ber. Ru 15.66. Gef. Ru 15.98.
5. Äthylammonium-pentabromo-rutheniat,  $[\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2]_2 \text{RuBr}_5$ .  
Wird in kleinen, schwarzen, glänzenden Nadeln erhalten.  
 $\text{C}_4\text{H}_{16}\text{N}_2\text{RuBr}_5$ . Ber. Ru 17.14. Gef. Ru 17.39.
6. Diäthylammonium-pentabromo-rutheniat,  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{NH}]_2 \text{RuBr}_5$ .  
Bildet glänzende, schwarze Nadeln.  
 $\text{C}_8\text{H}_{34}\text{N}_2\text{RuBr}_5$ . Ber. Ru 15.66. Gef. Ru 15.73.
7. Triäthylammonium-pentabromo-rutheniat,  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{NH}]_2 \text{RuBr}_5$ .  
Ist sehr schwer rein zu erhalten und setzt sich auch nur aus stärker konz. Lösungen allmählich in Form von schwarzen, dicken Platten ab.  
 $\text{C}_{12}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{RuBr}_5$ . Ber. Ru 14.41. Gef. Ru 14.26.

<sup>1)</sup> B. 40, 690 [1907].

<sup>2)</sup> Z. a. Ch. 46, 23 [1905]; J. pr. [2] 91, 103 [1915].

8. Tetraäthylammonium-pentabromo-rutheniat,  $[(C_2H_5)_4N]_2RuBr_5$ .  
 Ließ sich nur schwer in Gestalt von kleinen schwarzen, glänzenden Blättchen isolieren.

$C_{16}H_{40}N_2RuBr_5$ . Ber. Ru 13.35. Gef. Ru 13.62.

9. *n*-Propylammonium-pentabromo-rutheniat,  $[C_3H_7.NH_3]_2RuBr_5$ .  
 Fällt langsam aus und bildet schwarze, glänzende Nadelchen.

$C_6H_{20}N_2RuBr_5$ . Ber. Ru 16.36. Gef. Ru 16.48.

10. *i*-Propylammonium-pentabromo-rutheniat,  $[C_3H_7.NH_3]_2RuBr_5$ .  
 Stellt kleine, schwarze Nadeln dar.

$C_6H_{20}N_2RuBr_5$ . Ber. Ru 16.36. Gef. Ru 16.58.

11. Dipropylammonium-pentabromo-rutheniat,  $[(C_3H_7)_2NH_2]_2RuBr_5$ .  
 Wird bei vorsichtigem Eindunsten als schwarzer, krystallinischer Niederschlag gewonnen.

$C_{12}H_{32}N_2RuBr_5$ . Ber. Ru 14.41. Gef. Ru 15.04.

12. *n*-Butylammonium-pentabromo-rutheniat,  $[C_4H_9.NH_3]_2RuBr_5$ .  
 Schießt als glänzendes Haufwerk verfilzter, schwarzer Nadelchen an.

$C_8H_{24}N_2RuBr_5$ . Ber. Ru 15.66. Gef. Ru 15.82.

13. *i*-Butylammonium-pentabromo-rutheniat,  $[C_4H_9.NH_3]_2RuBr_5$ .  
 Sondert sich nach und nach in schwarzen Kryställchen ab.

$C_8H_{24}N_2RuBr_5$ . Ber. Ru 15.66. Gef. Ru 16.30.

14. *i*-Amylammonium-pentabromo-rutheniat,  $[C_5H_{11}.NH_3]_2RuBr_5$ .  
 Wird, verhältnismäßig schwer löslich, sehr schnell in feinen, schwarzen Nadelchen ausgeschieden.

$C_{10}H_{28}N_2RuBr_5$ . Ber. Ru 15.01. Gef. Ru 15.50, 15.42.

15. Pyridinium-pentabromo-rutheniat,  $[C_5H_5.NH]_2RuBr_5$ .  
 Bildet glänzende, schwarze Schüppchen.

$C_{10}H_{12}N_2RuBr_5$ . Ber. Ru 15.37. Gef. Ru 15.88.

16.  $\beta$ -Picolinium-pentabromo-rutheniat,  $[C_5H_4.CH_3.NH]_2RuBr_5$ .

Wird bei langsamem Eindunsten in großen, glänzenden, schwarzen Krystallen gewonnen.

$C_{12}H_{16}N_2RuBr_5$ . Ber. Ru 14.75. Gef. Ru 15.28.

17. Chinolinium-pentabromo-rutheniat,  $[C_9H_7.NH]_2RuBr_5$ .

Stellt lebhaft glänzende, feine, schwarze Nadelchen dar.

$C_{18}H_{16}N_2RuBr_5$ . Ber. Ru 13.35. Gef. Ru 13.65.

#### B. Hexabromo-salze.

1. Dipropylammonium-hexabromo-rutheneat,  $[(C_3H_7)_2NH_2]_2RuBr_6$ .

Scheidet sich sogleich in Gestalt von tief blauschwarzen, feinen, glänzenden Nadeln aus, die bis zu  $\frac{1}{2}$  cm Länge erreichen und ganz undurchsichtig sind.

$C_{12}H_{32}N_2RuBr_6$ . Ber. Ru 12.94. Gef. Ru 13.19.

2. *i*-Amyl ammonium-hexabromo-rutheneat,  $(C_5H_{11}.NH_3)_2RuBr_6$ .  
Bildet glänzende, blauschwarze Kryställchen.

$C_{10}H_{30}N_2RuBr_6$ . Ber. Ru 13.42. Gef. Ru 13.18.

3.  $\beta$ -Picolinium-hexabromo-rutheneat,  $(C_5H_4.CH_3.NH_2)_2RuBr_6$ .  
Wird in Form glänzender, blauschwarzer Nadelchen gewonnen.

$C_{12}H_{16}N_2RuBr_6$ . Ber. Ru 13.22. Gef. Ru 12.59.

4. Chinolinium-hexabromo-rutheneat,  $(C_9H_7.NH)_2RuBr_6$ .  
Stellt lebhaft glitzernde, kleine, blauschwarze Kryställchen dar.

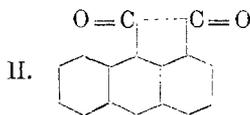
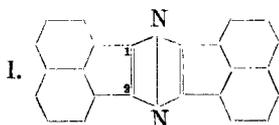
$C_{18}H_{16}N_2RuBr_6$ . Ber. Ru 12.08. Gef. Ru 11.76.

Für diese Versuche standen Mittel aus der Jubiläumsstiftung der Deutschen Industrie mit zur Verfügung.

**316. A. Schönberg: Acenaphthen-Synthese. (Vorläufige Mitteilung.) (IV. Mitteilung über *o*-Chinone und 1.2-Diketone.)**  
[Aus dem Organischen Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 19. September 1921.)

Vor einiger Zeit wurde gezeigt, daß Acenaphthylen-1.2-azin<sup>1)</sup> (I.) bei der Einwirkung von wäßrigem Ammoniak auf Acenaphthenchinon (IV.) entsteht.



Im Anschluß an diese Arbeit habe ich die Untersuchung auf substituierte Acenaphthenchinone ausgedehnt. Diese stellte ich durch Einwirkung von Oxalylchlorid resp. Oxalsäure-imid-chlorid-Derivaten nach Friedel-Crafts auf substituierte Naphthaline dar. Durch das am 10. August 1921 ausgegebene Heft des Chemischen Zentralblattes erhalte ich Kenntnis von einer Veröffentlichung, aus der ich ersehe, daß auch Hr<sup>n</sup>. Staudinger und Mitarbeitern<sup>2)</sup> die Synthese von Acenaphthenchinon und Derivaten nach dieser Methode gelungen ist.

Neben der Darstellung von substituierten Acenaphthenchinonen und der Untersuchung ihres Verhaltens gegen wäßriges Ammoniak suchte ich mit Erfolg Acenaphthen aus dem Chinon darzustellen, um auf diese Weise zu einer brauchbaren Acenaphthen-Synthese zu gelangen. Während wir für die wichtigen aromatischen Grundkohlen-

<sup>1)</sup> B. 54, 238 [1921].

<sup>2)</sup> Helv. chim. act. 4, 334 und 342 [1921].