

Eisen(III)-fluorid und Butyl-ammoniumfluorid.

Aus der Lösung mit dem Komponenten-Verhältnis 1:1 wurden rosa-farbene Krystalle erhalten, bei denen es sich, wie die Analyse ergab, um das Dihydrat des Butylammonium-fluoro-tetraferriats handelte.

$[\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{NH}_3]_2[\text{FeF}_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. Fe 23.08, F 31.41, N⁶) 5.79.
Gef. „ 22.89, 22.86, „ 31.93, „ 5.39, 5.88.

Aus den Lösungen mit den Komponenten-Verhältnissen 1:2 und 1:3 krystallisierte das Monohydrofluoridat des Butylammonium-pentafluoro-ferriats in weißen, schön glänzenden, kleinen Blättchen.

$[\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{NH}_3]_2[\text{FeF}_5]\text{HF}$.
Ber. Fe 17.50, F 35.73, $[\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{NH}_3]$ 46.45.
Gef. I „ 17.70, 17.67, „ 36.19, 35.80, „ 46.26, 46.99, 46.69.
„ II „ 17.73, 17.81, „ 35.96, 36.02, „ 46.60, 46.55.

Aus der Lösung mit dem Komponenten-Verhältnis 1:6 krystallisierte das Dihydrofluoridat des Butylammonium-hexafluoro-ferriats in sehr kleinen, weißen Blättchen von starkem Glanz.

$[\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{NH}_3]_3[\text{FeF}_6]\cdot 2\text{HF}$.
Ber. Fe 12.92, F 35.17, $[\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{NH}_3]$ 51.44.
Gef. „ 12.81, 12.88, „ 35.22, 34.96, „ 51.24, 51.52.

202. Costin D. Nenitzescu und Jon Chicos: Durch Aluminiumchlorid katalysierte Reaktionen, V. Mitteil.: Über die bei der Kondensation von Cyclohexan und Acetylchlorid entstehenden Verbindungen.

[Aus d. Laborat. für organ. Chemie d. Universität, Bukarest.]

(Eingegangen am 7. Juni 1933.)

Die Umsetzung zwischen Cyclohexan und Acetylchlorid¹⁾ in Gegenwart von Aluminiumchlorid führt zu einem gesättigten und einem ungesättigten Keton, welche als 1-Methyl-2-acetyl-cyclopentan²⁾ und als 1-Methyl-2-acetyl- $\Delta^{1,2}$ -cyclopenten³⁾ erkannt wurden. Die Struktur dieser Körper wurde durch Synthesen gestützt⁴⁾.

In einer vor kurzem erschienenen Mitteilung von N. D. Zelinsky und E. M. Tarassowa⁵⁾ wird nun die Konstitution des ungesättigten Ketons im hier angegebenen Sinne angezweifelt und für dieses auf Grund theoretischer Überlegungen und des Vergleichs seines Hydrierungsprodukts mit bekannten Verbindungen, die Struktur des 1-Acetyl-cyclohexens vorgeschlagen. Das gesättigte Keton soll ferner nicht reines Methyl-acetyl-cyclopentan sein, sondern auch Methyl-cyclohexyl-keton enthalten.

⁶⁾ Die Stickstoff-Bestimmung erfolgte in diesem Falle mikro-gasometrisch nach der Methode von Pregl. ¹⁾ Literatur-Zusammenstellung: B. **65**, 808 [1932].

²⁾ C. Nenitzescu u. C. Ionescu, A. **491**, 189 [1931].

³⁾ F. Unger, B. **65**, 467 [1932].

⁴⁾ C. Nenitzescu u. C. Ionescu, l. c.; Unger, l. c.; C. Nenitzescu u. J. Cantuniari, B. **65**, 1449 [1932].

⁵⁾ B. **65**, 1249 [1932]. Zu den Prioritäts-Ansprüchen dieser Autoren möchte ich bemerken, daß ich die Arbeiten von N. D. Zelinsky aus dem Jahre 1898 in der I. Mitteil. mit Ionescu (l. c.) ausführlich besprochen und auch in der III. Mitteil. mit Cantuniari (B. **65**, 807 [1932]) erwähnt habe. Die Reklamation von Zelinsky ist also, soweit sie mich betrifft, gegenstandslos. C. Nenitzescu.

Da nun das Auftreten von Ketonen mit einem Sechsring bei der hier besprochenen Reaktion von prinzipiellem Interesse erscheint, haben wir unsere früheren Versuche in größerem Maßstabe wiederholt und in den zwischen 160–200⁰ siedenden Fraktionen nach anderen Körpern als den bisher gefundenen gefahndet. Zu diesem Zwecke wurden die Semicarbazone hergestellt, diese fraktioniert krystallisiert, bis sie einheitlich waren, aus ihnen die Ketone regeneriert und ihre physikalischen Konstanten ermittelt. Für das Vorkommen anderer Körper als der bisher beschriebenen fanden wir kein Anzeichen. Zum Vergleich wurden dann auch die beiden fraglichen Ketone mit Sechsring in reinem Zustand hergestellt und die Konstanten gemessen. Die Verschiedenheit dieser Verbindungen tritt deutlich zu Tage. Ketone mit Sechsring entstehen also nicht in nennenswertem Umfange bei der Umsetzung des Cyclohexans mit Acetylchlorid unter den von uns angewandten Bedingungen. Es bestätigt sich somit die früher gemachte Beobachtung, daß sämtliche in Reaktion getretenen Cyclohexan-Moleküle Isomerisierung zum Cyclopentanring erleiden.

Was die Entstehung des ungesättigten Ketons anbelangt, so glauben wir, daß sie nicht wie Zelinsky und Tarassowa⁵⁾ annehmen, von einer hypothetischen Isomerie verursacht wird, da man aus Cyclohexan je nach den Reaktions-Bedingungen entweder das gesättigte oder das ungesättigte Keton erhalten kann. Die Entstehung des ungesättigten Ketons hängt lediglich vom Wasser-Gehalt des Aluminiumchlorids ab, wie dies früher mit Cantuniari⁴⁾ gezeigt wurde.

Beschreibung der Versuche.

1-Methyl-2-acetyl-cyclopentan (stabile Form).

Der Körper wurde unter intensivem Rühren nach den Methoden ²⁾ u. ⁴⁾ dargestellt. Sdp.₇₅₅ 169.5⁰ (korr.); Sdp.₇ 52–53⁰; $d_4^{16} = 0.8990$; $n_D^{16} = 1.44341$; M.-R. ber. 36.95, gef. 37.05; Oberflächenspannung $\sigma_{16} = 30.10$ Dyn/qcm; Parachor ber. 329.5, gef. 327.5. — Semicarbazone: Schmp. 167⁰.

1-Methyl-2-acetyl- $\Delta^{1,2}$ -cyclopenten.

Die Darstellung des Körpers erfolgte nach ⁴⁾. Sdp.₇₆₀ 189–190⁰ (korr.); Sdp.₁₂ 73⁰; $d_4^{16} = 0.9542$; $n_D^{16} = 1.48568$; M.-R. ber. 36.52, gef. 37.24; $\sigma_{16} = 34.27$ Dyn/qcm; P. ber. 318.5, gef. 314.4. — Semicarbazone: Schmp. 220–221 (unt. Zers.).

1-Methyl-2-acetyl-cyclopentan (labile Form).

Zur Bereitung dieses Körpers wurde das 1-Methyl-2-acetyl-cyclopenten mit Palladium-Kohle nach Unger⁴⁾ hydriert, wobei die Aufnahme der berechneten Menge Wasserstoff erfolgte. Nach 2-maliger Vakuum Destillation zeigt der Körper folgende Eigenschaften: Sdp._{16.5} 63⁰; $d_4^{16} = 0.9092$; $n_D^{16} = 1.44802$; M.-R. ber. 36.95, gef. 37.06; $\sigma_{16} = 31.02$ Dyn/qcm; P. ber. 329.5, gef. 327.1. — Semicarbazone: Schmp. 166.5–167⁰. Der Misch-Schmp. mit dem Semicarbazone der oben beschriebenen stabilen Form wurde bei 157–158⁰ gefunden. Durch Zersetzung des Semicarbazons mit Oxalsäure wird ein Keton erhalten, dessen Semicarbazone mit demjenigen der stabilen Form, entsprechend der Beobachtung von Unger, keine Depression mehr zeigt.

Acetyl- $\Delta^{1,2}$ -cyclohexen.

Der Körper wurde nach Darzens⁶⁾, Wieland und Bettag⁷⁾ und Ru-zicka⁸⁾ dargestellt und über das Semicarbazon gereinigt. Es zeigt folgende Konstanten: Sdp.₇₆₀ 201–202⁰ (korr.); $d_4^{16} = 0.9704$; $n_D^{16} = 1.49221$; M.-R. ber. 36.52, gef. 36.16; $\sigma_{16} = 36.23$ Dyn/qcm; P. ber. 316.1, gef. 320.1. — Semicarbazon: Schmp. 220–221⁰ (unt. Zers.).

Methyl-cyclohexyl-keton.

Der Körper wurde dargestellt aus dem Acetyl-cyclohexen durch Hydrierung mit Palladium-Kohle. Er zeigt folgende Konstanten: Sdp.₇₅₅ 179.5–180.5 (korr.); Sdp.₁₃ 68–69; $d_4^{16} = 0.9254$; $n_D^{16} = 1.45652$; M.-R. ber. 36.95, gef. 37.01; $\sigma_{16} = 32.79$ Dyn/qcm; P. ber. 327.1, gef. 325.8. — Semicarbazon: Schmp. 174⁰. Nach der Reinigung über das Semicarbazon ändert der Körper seine Eigenschaften nicht.

203. Alfred Brukl und Ernst Plettinger: Das Rheniumoxytetrachlorid.

[Aus d. Institut für analyt. Chemie an d. Techn. Hochschule zu Wien.]

(Eingegangen am 3. Juni 1933.)

Briscoe¹⁾ und seine Mitarbeiter beschrieben ein Rheniumoxychlorid von der Zusammensetzung ReO_2Cl_3 . Es konnte der Eine²⁾ von uns in einer früheren Mitteilung zeigen, daß unter den Bedingungen, die der genannte Autor eingehalten hat, stets ein Gemisch von Oxychloriden gebildet wird, aus dem ReOCl_4 und ReO_3Cl abgetrennt werden können. In Übereinstimmung mit dieser Tatsache stehen auch die angeführten Eigenschaften des ReO_2Cl_3 . Vor allem fällt bei der Hydrolyse die Bildung von Rheniumdioxid auf, das in diesem Falle nur durch Zerlegung einer Re(VI) -Verbindung in saurer Lösung entstanden sein kann. Dieser Zerfall wurde an dem ReOCl_4 einwandfrei nachgewiesen. Das 7-wertige Oxychlorid ReO_3Cl wird durch Hydrolyse in Perrheniumsäure übergeführt. In dem vermeintlichen ReO_2Cl_3 befindet sich das Re ebenfalls in der höchsten Oxydationsstufe, und es ist aus analogen Gründen sicher, daß bei der Hydrolyse nur die Perrheniumsäure entstehen kann. Auch die von den genannten Autoren beigebrachten Analysen-Ergebnisse sprechen für das Vorliegen eines Oxychlorid-Gemisches, denn die Zahlen weisen eine unerlaubt große Streuung auf, aus der kein Mittelwert gezogen werden darf. Trotzdem stellten wir zahlreiche Versuche an und konnten die Existenz der von Briscoe beschriebenen Verbindung ReO_2Cl_3 nicht nachweisen. Auch Geilmann³⁾, der in jüngster Zeit die Oxychloride untersuchte, fand nur die von uns beschriebenen Körper.

Die Hydrolyse des ReOCl_4 verläuft über mehrere Zwischenstufen. Löst man diese Verbindung in trocknen, organischen Flüssigkeiten, wie

⁶⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **150**, 707 [1910].

⁷⁾ B. **55**, 2249 [1922].

⁸⁾ C. **1931**, II 3341.

¹⁾ H. V. A. Briscoe, P. L. Robinson u. A. J. Rudge, Journ. chem. Soc. London **1932**, 1104–1107. ²⁾ A. Brukl u. K. Ziegler, B. **65**, 916–918 [1932].

³⁾ W. Geilmann, Fr. W. Wrigge u. W. Biltz, Ztschr. angew. Chem. **46**, 223 [1933].