

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].

Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Aceton, Äther oder Benzol, auf und leitet geringe Mengen von Feuchtigkeit ein, so scheidet sich ein blauer Niederschlag ab, der jedoch nicht einheitlich zusammengesetzt ist. Analysen haben nun gezeigt, daß das Verhältnis Re zu Cl sehr nahe 1 zu 2 liegt, und daß demnach nur 2 Halogenatome entfernt wurden. Der Sauerstoff-Gehalt weist sehr starke Schwankungen auf und berechtigt zu der Annahme, daß neben dem Sauerstoff auch Hydroxylgruppen an dem Austausch beteiligt sind. Zufolge der großen Temperatur-Empfindlichkeit konnte eine Trennung der Bestandteile nicht erzielt werden. Sicher besteht ein enger Zusammenhang dieser Körper mit jenem blauen Oxychlorid, das gelegentlich der Darstellung der anderen Oxychloride in Spuren auftritt und durch leichten Zerfall ausgezeichnet ist.

Klarer läßt sich der stufenweise Abbau der Halogenatome durch Austausch mit Amidogruppen verfolgen. Sowohl mit verflüssigtem, als auch gasförmigem Ammoniak tritt eine lebhafte Umsetzung ein, und nach Entfernung des hierbei entstehenden Ammoniumchlorides verbleibt ein brauner Körper von der Zusammensetzung $\text{ReO}(\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2$, das Diamidorheniumoxydichlorid. Wird im Ammoniakstrom durch Temperatur-Erhöhung ein völliger Umsatz angestrebt, so zerfällt oberhalb 400° diese Verbindung unter Hinterlassung von Metall und Dioxyd. Die beiden im Molekül verbleibenden Halogenatome lassen sich durch Feuchtigkeit und bei erhöhter Temperatur auch durch Sauerstoff leicht verdrängen. Es muß daher bei der Darstellung dieses Körpers auf vollständige Abwesenheit von Sauerstoff im angewendeten Ammoniak geachtet werden. Die große Haftfestigkeit der Amidogruppen veranlaßte Versuche mit gelinder Hydrolyse vorzunehmen. Mit Eiswasser zusammengebracht, werden zwei Hydroxylgruppen eingeführt und man erhält die dunkelbraun gefärbte Diamidorheniumsäure, $\text{ReO}(\text{OH})_2(\text{NH}_2)_2$. Durch warmes Wasser werden auch die Amidogruppen abgespalten, wobei die nun gebildete Rheniumsäure in bekannter Weise zerfällt. Im Vakuum bei 100° wird 1 Mol. Wasser abgegeben, und die Säure geht in das ebenfalls dunkelgefärbte Diamidorheniumdioxyd, $\text{ReO}_2(\text{NH}_2)_2$, über. Ein weiteres Erhitzen führt zum Zerfall.

Beschreibung der Versuche.

In ein längeres Glasrohr, das mit trockenem und sauerstoff-freiem Stickstoff gefüllt ist, wird das ReOCl_4 enthaltende Röhrchen rasch eingeführt. Nach dem Entfernen der eingedrungenen Luft, sublimiert man bei gelinder Wärme das Oxychlorid aus dem Röhrchen in das weite Glasrohr. Um die Heftigkeit der Reaktion zu mildern, wird das Ammoniakgas erst nach vollständigem Erkalten einwirken gelassen. Trotzdem kann bei größeren Mengen starkes Erwärmen und Zerstäuben eintreten. Mit einem Glasstab, der durch einen Stopfen eingeführt wird, kann man das verstäubte Material sammeln. Zur Entfernung des bei diesem Umsatz gebildeten Ammoniumchlorides, wird ein elektrischer Ofen über das Glasrohr gezogen und auf 300° gebracht. Das Anheizen hat langsam zu erfolgen, da erst jetzt eine vollständige Umwandlung stattfindet. Im Ammoniak-Strom hält man die vorgeschriebene Temperatur so lange ein, bis kein Ammoniumchlorid aus der Substanz mehr sublimiert, was einige Stunden dauern kann. Die so gewonnene Verbindung ist bei Abwesenheit von Feuchtigkeit an der Luft gut haltbar.

Analysen: Durch den Eintritt von Amidogruppen verliert das ReOCl_4 die leichte Löslichkeit in konz. Salzsäure und Schwefelsäure. In gesonderten Einwaagen wurden die

Bestandteile bestimmt. — Re: Das eingewogene Präparat wurde in schwach alkalischer Lösung hydrolysiert, auf dem Wasserbade der größte Teil des Ammoniaks ausgetrieben und das Re mit eben hinreichender Menge Wasserstoffperoxyd in die siebenwertige Form gebracht. Fällung mit Nitron. — Cl: Mit heißem Wasser hydrolysiert und mit wenig Salpetersäure das Rheniumdioxyd aufgelöst. Ausgewogen als AgCl. — NH₂: Mit konz. Schwefelsäure bis zur vollständigen Lösung aufgeschlossen und nach Destillation aus alkalischer Lösung das Ammoniak mit n/10-Salzsäure titriert.

0.0981, 0.0515, 0.0866 g Sbst.: 0.1815, 0.0948, 0.1601 g Nitronperrhenat = 61.17, 60.86, 61.13 % Re. — 1 ccm HCl = 0.002011 g NH₂. 0.1253, 0.1035, 0.0665 g Sbst.: Verbrauch an ccm HCl: 6.50, 5.40, 3.60 = 10.43, 10.49, 10.64 % NH₂. — 0.0405, 0.0533, 0.0677 g Sbst.: 0.0382, 0.0509, 0.0628 g AgCl = 23.34, 23.62, 22.95 % Cl.

1 Re . . .	186.31	Ber. 61.03 %	Gef. 61.05 %	Mittelwert
1 O . . .	16.00	Ber. 5.24 %	Gef. 5.13 %	Differenz
2 Cl . . .	70.91	Ber. 23.23 %	Gef. 23.30 %	Mittelwert
2 NH ₂ . . .	32.05	Ber. 10.50 %	Gef. 10.52 %	Mittelwert
ReO(NH ₂) ₂ Cl ₂ =	305.27	100.00 %	100.00 %	

Durch Eiswasser wird die oben beschriebene Verbindung teilweise hydrolysiert, wobei die beiden Halogenatome zuerst angegriffen werden. Der Ersatz tritt augenblicklich ein, und nach kurzem Umrühren kann durch einen Glassintertiegel filtriert werden. Trotzdem der Niederschlag einigemal rasch gewaschen worden ist, enthält er absorbierte Chlor-Ionen. So wurde im Präparat I mit 1.27, II. 0.68, III. 0.81 % Cl gefunden. Bei längerem Digerieren wird auch die Amidogruppe langsam ausgetauscht. Nach scharfem Absaugen der Feuchtigkeit wird über Phosphorperoxyd getrocknet, das dem Präparat das anhaftende Wasser über Nacht entzieht.

0.1588 (II)*, 0.0424 (III), 0.1109 (I) g Sbst.: 0.3341, 0.0889, 0.2320 g Nitronperrhenat = 69.55, 69.32, 69.16 % Re. — 1 ccm HCl = 0.001437 g NH₂. 0.1022 (II)*, 0.1074 (III), 0.0977 (I) g Sbst.: Verbrauch an ccm HCl: 8.15, 9.00, 8.30 = 11.46, 12.04, 12.20 % NH₂.

*) Das Präparat II wurde längere Zeit mit kaltem Wasser behandelt.

1 Re . . .	186.31	Ber. 69.42 %	Gef. 69.34 %	Mittelwert
2 NH ₂ . . .	32.05	Ber. 11.94 %	Gef. 11.90 %	Mittelwert
1 O	16.00	Ber. 5.96 %	Gef. 18.76 %	Differenz
2 OH . . .	34.02	Ber. 12.67 %		
ReO(OH) ₂ (NH ₂) ₂ =	268.38	99.99 %	100.00 %	

Im Hochvakuum bei 100° gibt die Diamido-rheniumsäure 1 Mol. Wasser ab.

0.0623, 0.0718 g Sbst.: 0.1403, 0.1608 g Nitronperrhenat = 74.45, 74.03 % Re. — 1 ccm HCl = 0.001437 g NH₂: 0.1274, 0.0823, 0.1750 g Sbst.: Verbrauch an ccm HCl: 11.05, 7.20, 15.30 = 12.47, 12.57, 12.56 % NH₂.

1 Re . . .	186.31	Ber. 74.41 %	Gef. 74.24 %	Mittelwert
2 O	32.00	Ber. 12.80 %	Gef. 13.26 %	Differenz
2 NH ₂ . . .	32.05	Ber. 12.78 %	Gef. 12.50 %	Mittelwert
ReO ₂ (NH ₂) ₂ =	250.36	99.99 %	100.00 %	

Wie orientierende Versuche zeigen, ist das Rhenium nicht befähigt, eine dem Oxytetrachlorid entsprechende Bromverbindung zu bilden.