

353. H. Funk: Über die Einwirkung von Niob- und Tantalpentachlorid auf organische Verbindungen (IV. Mitteil.).

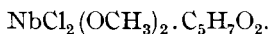
[Aus d. Anorgan.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1934.)

Auf Grund der bei früheren Arbeiten¹⁾ gemachten Beobachtungen war anzunehmen, daß die Pentachloride des Niobs und Tantals mit Acetyl- bzw. Benzoyl-aceton unter teilweisem Ersatz des Halogens durch die betreffende organische Komponente reagieren würden. Entsprechende Versuche zeigten, daß die Chloride tatsächlich mit Acetyl-aceton sehr lebhaft unter HCl-Entwicklung reagieren, wobei es aber zu einer Verunreinigung des Reaktionsproduktes infolge teilweiser Zersetzung des Acetyl-acetons kommt. Durch die Wahl eines geeigneten Lösungsmittels läßt sich diese Störung völlig oder weitgehend vermeiden. Insbesondere zeigte sich, daß man bei Verwendung von absol. Methyl- oder Äthylalkohol als Lösungsmittel schön krystallisierende, wohldefinierte Reaktionsprodukte erhält, wenn man mit genügend konzentrierten Lösungen arbeitet. Da die absol.-alkohol. Lösungen der Pentachloride bereits die Umsetzungsprodukte derselben mit den betreffenden Alkoholen enthalten²⁾, so kommen also eigentlich diese zur Reaktion mit dem Acetyl- bzw. Benzoyl-aceton. Deswegen war mit der Möglichkeit, ja mit der Wahrscheinlichkeit, zu rechnen, daß die entstehenden Verbindungen auch alkoholische Gruppen enthalten würden. In der Tat gibt die Analyse dieser Vermutung recht, denn die erhaltenen Verbindungen entsprechen der Formel $\text{MeCl}_2(\text{O.R})_2 \cdot \text{R}'$ ($\text{R} = \text{CH}_3$ bzw. C_2H_5 ; $\text{R}' = \text{Acetyl-}$, bzw. Benzoyl-aceton-Rest).

Die Farbe dieser Verbindungen liegt zwischen farblos und tief gelb, und zwar so, daß die Niob-Verbindungen wesentlich tiefer gefärbt sind als die entsprechenden Tantal-Verbindungen, die Benzoyl-aceton-Verbindungen tiefer als die entsprechenden Acetyl-aceton-Verbindungen, und die Äthyl-Verbindungen einen Schein heller als die Methyl-Verbindungen. Diese Substanzen krystallisieren in rhombischen Tafeln. Einige scheiden sich jedoch zunächst in kugeligen Rosetten von Nadeln und Prismen ab, die sich bisweilen erst nach kürzerem oder längerem Stehen unter der Mutterlauge in die Tafeln umwandeln. Bei anderen läßt sich diese Umwandlung durch Umkrystallisieren erreichen. Beim Erhitzen schmelzen diese Körper — allerdings etwas unscharf —, und zwar liegen die Schmelzpunkte der Niob-Verbindungen fast durchweg höher als die der entsprechenden Tantal-Verbindungen. Die starke Feuchtigkeits-Empfindlichkeit der Pentachloride ist in ihnen stark herabgemindert und macht sich noch am ehesten bei den Tantal-Acetyl-aceton-Körpern bemerkbar. Im Gegensatz zu den in den früheren Mitteilungen beschriebenen Verbindungen enthalten die nachfolgend beschriebenen zwei verschiedene organische Reste an ein Niob- bzw. Tantal-Atom gebunden.

Beschreibung der Versuche.



5.5 g NbCl_5 (etwa $\frac{1}{50}$ Mol.) wurden in 10 ccm absol. Methylalkohol gelöst. Die rasch durch ein Glasfritten-Filter filtrierte Lösung wurde mit 2.5 g (etwas mehr als $\frac{1}{50}$ Mol.) Acetyl-aceton versetzt, wobei die Flüssig-

¹⁾ B. 62, 1688 [1929].

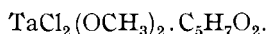
²⁾ l. c.

keit sich bräunte. Als bald begann eine gelbe Substanz prächtig zu krystallisieren. Nach etwa 1-stdg. Stehen wurden die Krystalle abgesaugt, mit absol. Methylalkohol gewaschen und dessen Rest im Vakuum abgesaugt. Hellgelbe, derbe, rhombische Tafelchen. Ausbeute knapp 2 g. Schmp. 128—129°.

Bei der Berechnung der Analysen wurde für Nb der kürzlich von O. Hönigschmid und K. Wintersberger³⁾ neubestimmte Atomgewichtswert Nb = 92.91 benutzt. — 0.2928 g Sbst.: 0.1212 g Nb₂O₅, 0.2561 g AgCl. — 0.2994 g Sbst.: 0.1209 g Nb₂O₅, 0.2630 g AgCl. — 0.2604 g Sbst.: 0.2456 g CO₂, 0.0976 g H₂O.

Ber. Nb 28.59, Cl 21.83, C 25.85, H 4.03.

Gef. „ 28.94, 28.23, „ 21.64, 21.73, „ 25.72, „ 4.19.

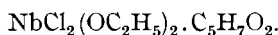


5.5 g TaCl₅ wurden in 8 ccm absol. Methylalkohol gelöst und die filtrierte Lösung mit 2 g Acetyl-aceton versetzt. Die Flüssigkeit bräunte sich, und nach einigen Augenblicken begann das Reaktionsprodukt auszu-krystallisieren. Nach kurzem Stehen wurde es abgesaugt und, wie bei der entsprechenden Nb-Verbindung beschrieben, weiterbehandelt. Weißes, ganz schwach gelbstichiges Krystallpulver. Unter dem Mikroskop farblose, rhombische Tafeln, die durch die Luft-Feuchtigkeit weiß und undurchsichtig werden. Diese Verbindung läßt sich durch Umkrystallisieren aus wenig absol. Methylalkohol auch in 4-seitigen Prismen erhalten. Ausbeute etwa 2.5 g. Schmp. 113—115°.

0.2852 g Sbst.: 0.1532 g Ta₂O₅, 0.1978 g AgCl. — 0.2224 g Sbst.: 0.1198 g Ta₂O₅, 0.1522 g AgCl. — 0.2778 g Sbst.: 0.2056 g CO₂, 0.0830 g H₂O.

Ber. Ta 43.88, Cl 17.15, C 20.32, H 3.17.

Gef. „ 44.01, 44.14, „ 17.16, 16.93, „ 20.18, „ 3.34.

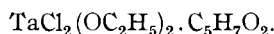


5.5 g NbCl₅ wurden in 8 ccm absol. Alkohol gelöst und die filtrierte Lösung mit 2.5 g Acetyl-aceton versetzt. Die gelbbraune Flüssigkeit erstarrte nach wenigen Augenblicken zu einem Krystallbrei. Die Krystalle wurden nach dem Absaugen gut mit wenig absol. Alkohol gewaschen und im Vakuum vom anhaftenden Alkohol befreit. Schwach gelbes Krystallpulver. Unter dem Mikroskop dünne, rhombische Blättchen. Ausbeute etwa 1.5 g. Schmp. 74—76°.

0.2902 g Sbst.: 0.1100 g Nb₂O₅, 0.2380 g AgCl. — 0.3013 g Sbst.: 0.1147 g Nb₂O₅, 0.2435 g AgCl. — 0.3350 g Sbst.: 0.3744 g CO₂, 0.1510 g H₂O.

Ber. Nb 26.32, Cl 20.09, C 30.60, H 4.86.

Gef. „ 26.50, 26.61, „ 20.29, 19.99, „ 30.48, „ 5.04.

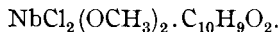


5.5 g TaCl₅ wurden in 5—6 ccm absol. Alkohol gelöst und die filtrierte Lösung mit 2 g Acetyl-aceton versetzt. Die Flüssigkeit wird braun, und nach einiger Zeit beginnt die Krystallisation. Die Krystalle wurden wie oben beschrieben isoliert. Ausbeute etwa 2 g. Rein weißes Krystallpulver. Unter dem Mikroskop rhombische Blättchen, die an feuchter Luft HCl abgeben und undurchsichtig werden. Schmp. 63—65°.

³⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **219**, 161 [1934].

0.2411 g Sbst.: 0.1211 g Ta₂O₅, 0.1572 g AgCl. — 0.3300 g Sbst.: 0.1670 g Ta₂O₅, 0.2116 g AgCl. — 0.3028 g Sbst.: 0.2709 g CO₂, 0.1088 g H₂O.

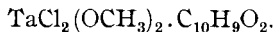
Ber. Ta 41.09, Cl 16.06, C 24.46, H 3.88.
 Gef. „ 41.15, 41.46, „ 16.13, 15.86, „ 24.40, „ 4.02.



5 g NbCl₅ wurden in 10 ccm absol. Methylalkohol gelöst. Die filtrierte Lösung wurde mit einer Lösung von 2.5 g Benzoyl-aceton in 10 ccm absol. Methylalkohol vermischt. Sofort nach dem Mischen erfolgte aus der tief gelben Flüssigkeit die Krystallisation. Diese Verbindung schied sich zunächst in nadelförmigen, zu kugeligen Rosetten verwachsenen Krystallen ab. Bei längerem Stehen — etwa über Nacht — verwandelten sich diese in tiefgelbe, rhombische Platten. Ausbeute etwa 5 g. Schmp. 144—145°.

0.2744 g Sbst.: 0.0936 g Nb₂O₅, 0.2028 g AgCl. — 0.3783 g Sbst.: 0.1310 g Nb₂O₅, 0.2768 g AgCl. — 0.2830 g Sbst.: 0.3870 g CO₂, 0.1038 g H₂O.

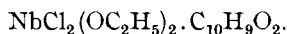
Ber. Nb 24.01, Cl 18.33, C 37.21, H 3.91.
 Gef. „ 23.85, 24.21, „ 18.28, 18.10, „ 37.29, „ 4.10.



5.5 g TaCl₅ wurden in 10 ccm absol. Methylalkohol gelöst und mit einer Lösung von 2.5 g Benzoyl-aceton in 10 ccm absol. Methylalkohol versetzt. Die Flüssigkeit wurde gelb, und nach kurzer Zeit begann die Krystallisation des Reaktionsproduktes in zu Büscheln vereinigten Nadeln. Bei längerem Stehen in der Mutterlauge gehen diese in derbere Prismen und rhombische Platten über. Ausbeute etwa 5 g. Schwefelgelbes Krystallpulver. Schmp. 138—139°.

0.4370 g Sbst.: 0.2048 g Ta₂O₅, 0.2605 g AgCl. — 0.3506 g Sbst.: 0.1631 g Ta₂O₅, 0.2102 g AgCl. — 0.2680 g Sbst.: 0.2972 g CO₂, 0.0874 g H₂O.

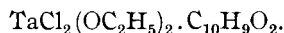
Ber. Ta 38.15, Cl 14.92, C 30.29, H 3.18.
 Gef. „ 38.40, 38.12, „ 14.75, 14.83, „ 30.25, „ 3.65.



5.5 g NbCl₅ wurden in 10 ccm absol. Alkohol gelöst und die filtrierte Lösung mit einer Lösung von 3.5 g Benzoyl-aceton in 10 ccm absol. Alkohol vermischt, wobei die Flüssigkeit sich gelb färbte. Nach einigen Sekunden setzte die Krystallisation ein (Rosetten von Nadeln und Prismen), bis alles zu einem Krystallbrei erstarrte. Auch nach 15-stdg. Stehen in der Mutterlauge hatten sich die Prismen noch nicht in rhombische Blättchen umgewandelt. Jedoch erhält man die Substanz in dieser Form, wenn man sie aus absol. Alkohol umkrystallisiert. Hell citronengelbes Krystallpulver. Ausbeute etwa 6 g. Schmp. 110—112°.

0.4544 g Sbst.: 0.1439 g Nb₂O₅, 0.3120 g AgCl. — 0.3134 g Sbst.: 0.0996 g Nb₂O₅, 0.2170 g AgCl. — 0.2284 g Sbst.: 0.3396 g CO₂, 0.0975 g H₂O.

Ber. Nb 22.39, Cl 17.09, C 40.48, H 4.62.
 Gef. „ 22.14, 22.23, „ 16.98, 17.13, „ 40.55, „ 4.78.



5.5 g TaCl₅ wurden in 10 ccm absol. Alkohol gelöst und die filtrierte Lösung mit einer Lösung von 2.5 g Benzoyl-aceton in 10 ccm absol. Alkohol

vermischt. Aus der gelben Flüssigkeit scheidet sich nach einigem Stehen das Reaktionsprodukt in schönen Rosetten rhombischer Blättchen ab, die sich bei längerem Stehen in der Flüssigkeit zu derberen Täfelchen umbilden. Ausbeute 4–4.5 g. Schwefelgelbes Krystallpulver. Schmp. 114–116°.

0.4092 g Sbst.: 0.1794 g Ta₂O₅, 0.2314 g AgCl. — 0.3518 g Sbst.: 0.1550 g Ta₂O₅, 0.2010 g AgCl. — 0.2852 g Sbst.: 0.3490 g CO₂, 0.1070 g H₂O.

Ber. Ta 36.03, Cl 14.09, C 33.37, H 3.80.

Gef. „ 35.92, 36.10, „ 13.99, 14.13, „ 33.37, „ 4.20.

354. Heinrich Walbaum und Anton Rosenthal: Bemerkungen zu der Untersuchung von Ernst Späth und Friederike Keszler über den Veilchenblätter-Aldehyd.

(Eingegangen am 5. Oktober 1934.)

E. Späth und Fr. Keszler haben sich damit beschäftigt, die Konstitution des von uns in dem Veilchenblätteröl aufgefundenen Aldehyds C₉H₁₄O zu bestimmen¹⁾. Wir hatten in unserer Arbeit²⁾ unter Anwendung nicht zu kleiner Mengen Untersuchungsmaterial in völlig überzeugender Weise dargetan, daß der Aldehyd kein Ringsystem, sondern eine unverzweigte Kette mit zwei nicht-konjugierten Doppelbindungen enthält, also ein Nonadienal ist.

Die Behauptung von Späth und Keszler, daß wir dieses Ergebnis nur wahrscheinlich gemacht hätten, ist irreführend und unberechtigt. Die von ihnen vorgenommene Nachprüfung konnte daher die Richtigkeit unserer Angaben lediglich bestätigen.

An der Fortsetzung unserer Untersuchung, die noch die Lage der Doppelbindungen feststellen sollte, waren wir bis jetzt durch besondere Umstände verhindert. Die von Späth und Keszler zu diesem Zweck gemachten Versuche bestätigten ebenfalls unseren Befund, daß bei der Oxydation aus dem Aldehyd unter geeigneten Bedingungen Oxalsäure entsteht. Ferner fanden sie Bernsteinsäure und bei der Ozon-Behandlung des Semicarbazons die Gruppe CH₃.CH₂.CH:. Diese beiden neuen, für die Beurteilung der Lage der beiden Doppelbindungen wichtigen Ergebnisse sind aber aus der Verarbeitung so minimaler Mengen des Aldehyd-Semicarbazons erhalten worden, daß die daraus abgeleitete Formel Nonadien-(2.6)-al-(1) wohl noch durch die Synthese des Aldehyds gestützt werden müßte.

¹⁾ Ernst Späth u. Friederike Keszler, Die Konstitution des Veilchenblätter-Aldehyds, B. 67, 1496 [1934].

²⁾ Heinrich Walbaum u. Anton Rosenthal, Über das ätherische Öl der grünen Veilchenblätter, Journ. prakt. Chem. [2] 124, 55 [1929].