

Zersetzbarkeit durch verdünnte Schwefelsäure. Die Chloride unterscheiden sich durch ihre sehr verschiedene Löslichkeit in Kochsalzlösung<sup>1)</sup>. Die Sulfide, aus den Sulfaten mit Schwefelammonium dargestellt, werden durch rauchende Salzsäure verschieden schnell zersetzt. Gewöhnliches Bleisulfid bleibt unter der Säure bei Zimmertemperatur längere Zeit bräunlichgrau, das Radiobleisulfid wird sofort weiss. Bleisulfat leuchtet unter der Einwirkung der Kathodenstrahlen mit blauem Lichte, das radioactive Sulfat strahlt hierbei hellblau und phosphorescirt nachträglich.

Die sehr stark activen Sulfate färben sich beim Erhitzen auf 500° unter Luftzutritt intensiv rosa, fast wie Erbinoxyd. Auch die Krystalle des Chlorides färben sich öfters schön rosa; aber hier wie bei dem Sulfat können wir noch nicht angeben, unter welchen Bedingungen diese Erscheinung mit Sicherheit auftritt. Von acht Proben des Sulfates, die sonst keine Verschiedenheit erkennen liessen, blieben zwei ungefärbt.

#### 464. Alfred Stock und Martin Blix: Ueber das Borimid, $B_2(NH)_3$ .

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 15. August 1901.)

Den Gegenstand der folgenden Mittheilung bilden eine Reihe bemerkenswerther Reactionen, welche uns die Einwirkung von wasserfreiem Ammoniak auf das kürzlich beschriebene<sup>2)</sup> Borsulfidsulphhydrat,  $B_2S_3, H_2S$ , ergab.

Das Borsulfidsulphhydrat stellten wir nach der früher gegebenen Vorschrift dar, doch setzten wir, um möglichst bromfreies Ausgangsmaterial zu erhalten, das Einleiten des Schwefelwasserstoffes in die Borbromidlösung 10 — 12 Tage fort.

Warum die Reaction zwischen Borbromid und Schwefelwasserstoff, welche zu Beginn äusserst lebhaft ist, sich gegen das Ende hin so ausserordentlich verlangsamt, wird durch die Beobachtung erklärt, dass krystallisirte Verbindungen von einem Molekül Borsulfid mit einem Molekül Borhalogen existiren, in welchen das Letztere nur schwer durch Schwefelwasserstoff zu zersetzen ist. So erhält man die Verbindung  $B_2S_3, BBr_3$  mit grösster Leichtigkeit, wenn man Borsulfidsulphhydrat in überschüssigem Borbromid auflöst und im Vacuum zur Trockne eindampft. Der Körper  $B_2S_3, BBr_3$  hinterbleibt dann

<sup>1)</sup> S. 3035.

<sup>2)</sup> Stock und Poppenberg, diese Berichte 34, 399 [1901].

in farblosen Krystallen, welche etwas oberhalb  $100^{\circ}$  schmelzen und bei stärkerem Erhitzen in ihre Componenten zerfallen. Dasselbe findet statt, wenn man die Lösung in Schwefelkohlenstoff längere Zeit kocht, indem mit den Schwefelkohlenstoffdämpfen Borbromid entweicht. Die oben angegebene Zusammensetzung folgt aus den Analysen:

$B_2S_3, BBr_3$ .	Ber. B 8.95,	S 26.03,	Br 65.02.
	Gef. » 9.07, 9.19, »	26.47, 26.51, »	65.00, 64.83.

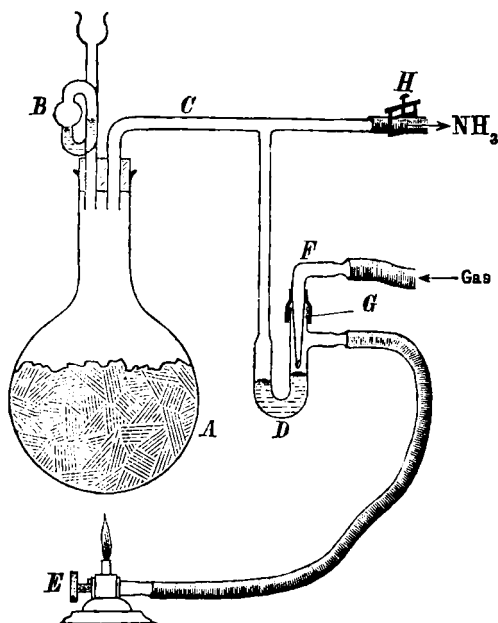
Wir haben auch eine entsprechende Verbindung mit Borchlorid dargestellt, welche ebenfalls schön krystallisirt. Auch bei ihr weisen die Analysenzahlen auf die Zusammensetzung  $B_2S_3, BCl_3$  hin, obgleich der Gehalt an Borchlorid wegen der leichteren Flüchtigkeit des Letzteren meist um einige Procente hinter dem durch die Formel geforderten zurückbleibt.

Durch die Bildung dieser krystallisirten Doppelverbindungen wird es klar, warum die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Borbromid direct, d. h. ohne Anwendung eines Lösungsmittels, nicht zu halogenfreien Körpern führt. Und dass derselbe Umstand auch beim Arbeiten mit einer Schwefelkohlenstoff-Borbromidlösung die Reaction sehr verlangsamt, geht besonders aus folgendem Versuche hervor. Als wir wenig Borbromid in viel Schwefelkohlenstoff lösten und bei  $0^{\circ}$  Schwefelwasserstoff einleiteten, entwichen zunächst dicke Bromwasserstoffdämpfe. Nach etwa  $1\frac{1}{2}$ -stündigem Einleiten liess die Bromwasserstoffbildung in augenfälliger Weise nach. Als wir nun das Einleiten von Schwefelwasserstoff unterbrachen, die Lösung zur Trockne verdampften und den Rückstand analysirten, fanden wir noch einen Bromgehalt von 60.88 pCt.; es lag also noch grösstentheils die Doppelverbindung  $B_2S_3, BBr_3$  vor, für welche, wie oben angeführt, 65.02 pCt. Brom berechnet sind. So ist es verständlich, dass erst nach etwa 10-tägigem Einwirken von Schwefelwasserstoff bei der Siedetemperatur des Schwefelkohlenstoffes das Brom völlig ausgetrieben ist.

Bevor wir mit der Beschreibung unserer eigentlichen Versuche beginnen, wollen wir noch einige Worte über die Arbeitsweise, speciell über die Darstellung des Ammoniaks sagen, das wir in grossen Mengen benöthigten. Da wir häufig 10 — 20 ccm flüssiges Ammoniak auf verhältnissmässig wenig Substanz einwirken lassen mussten, so kam es besonders darauf an, dass das verwendete Ammoniak rein und vor Allem trocken war. Hugot, der bei seinen Arbeiten über Reactionen mit Natriumammonium gleichfalls trocknes Ammoniak in grossen Quantitäten brauchte, comprimirte<sup>1)</sup> das aus wässriger Ammoniaklösung entwickelte und mit Aetznatron getrocknete Gas in einem speciellen Eisenapparate. Vor jedem Versuche entnahm er eine kleine Quantität und trocknete sie vollständig, indem er das ver-

<sup>1)</sup> Charles Hugot, Ann. de chim. et de phys. [7] 21, 11 [1900].

flüssigte Ammoniak im Einschlussrohr längere Zeit mit umgeschmolzenem Aetznatron in Berührung liess. Die von uns benutzte Einrichtung ist bedeutend einfacher. Wir entwickelten das Ammoniak aus einem Gemenge von Chlorammonium und Kalk. Wir verwendeten etwa  $1\frac{1}{2}$  kg Ammoniumchlorid und die entsprechende Menge Marmorkalk. Der Letztere war nicht vollständig gelöscht, sondern nur vorsichtig mit soviel Wasser versetzt worden, dass er zu Pulver zerfiel. Bei der Reaction bildet sich ja Wasser, welches neue Mengen gebrannten Kalkes löscht, und man erhält auf diese Weise von vornherein fast trocknes Ammoniak. Das gut durchgearbeitete Gemenge von Salmiak und Kalk wurde in einen 5 Liter-Kolben, *A* (siehe die



Figur), gegeben. Dieser trug einen doppelt durchbohrten Gummistopfen, durch den ein mit Quecksilber abgeschlossenes Sicherheitsrohr *B* und das Gasableitungsrohr *C* gingen. Das Letztere stand durch eine Verzweigung mit dem kleinen nach Art der üblichen Thermoregulatoren construirten Apparate *D* in Verbindung, welcher die Gaszufuhr zum Brenner *E* verringerte, sobald der Druck im Innern des Ammoniakapparates eine gewisse Höhe erreichte und das im U-förmigen Theile von *D* befind-

liche Quecksilber das Leuchtgaszuleitungsrohr *F* mit Ausnahme des kleinen Nothloches *G* sperrte. Zur Erhitzung des Kolbens verwendet man am besten die hohe leuchtende Flamme, die man erhält, wenn man an einem gewöhnlichen Bunsenbrenner das lange Rohr abschraubt. Der beschriebene Apparat functionirt vorzüglich; durch blosses Oeffnen und Schliessen der Klemmschraube *H* kann man ihm einen rascheren oder langsamen Ammoniakstrom entnehmen. Die oben angegebene Beschickung hält 14 Tage vor, wenn man Tag und Nacht einen mässigen Gasstrom entweichen lässt. Die Geschwindigkeit des Letzteren bleibt während dieser Zeit durchaus dieselbe, weil ja stets constanter Druck im Kolben *A* herrschen muss. Das bei *H* entwei-

chende Gas passirte eine mit wenig Glycerin gefüllte Blasen-zählflasche, eine Reihe mit Aetzkalk und Natronkalk beschickter Trockenthürme und schliesslich eine ca. 4 m lange, in etwa 20 mm weiten Glasröhren befindliche Schicht Natriumdraht. Das so erhaltene Ammoniak erwies sich als völlig trocken und rein. Um es zu verflüssigen, bedienten wir uns zur Abkühlung des Alkohols und flüssiger Luft. Sollte eine Substanz mit flüssigem Ammoniak zusammengebracht werden, so geschah das stets in Einschlussröhren aus leicht schmelzbarem Glase. Die meisten dieser Röhren hielten Stand, selbst wenn sie mit ihrem Inhalt auf Temperaturen von 100—115° erhitzt wurden. Kam es uns darauf an, die ammoniakalische Lösung von etwa zurückgebliebenem Ungelösten zu trennen, so bedienten wir uns Röhren von der in neben-



stehender Abbildung wiedergegebenen Form. Nachdem die Substanz in den unteren Theil *A* hineingebracht und das Ammoniak darin verflüssigt ist, wird in dem kugelförmigen Theil *B* etwas trockner Asbest festgestopft und das Rohr am oberen Ende von *C* geschlossen. Sobald die Lösung eingetreten ist, wird das Rohr umgedreht, so dass *C* nach oben kommt. Beim gelinden Abkühlen von *C* filtrirt dann die ammoniakalische Lösung durch den Asbestpfropf in *C* hinein. Vor dem Oeffnen wurden die Röhren mit flüssiger Luft gekühlt; es herrschte unter diesen Umständen im Innern niemals Ueberdruck. Um das Springen der Druckröhre beim Abkühlen durch die flüssige Luft unmöglich zu machen, empfiehlt es sich, sie zunächst in einen längeren Dewar'schen Cylinder einzuhängen, auf dessen Boden sich nur wenig flüssige Luft befindet. Man vermehrt deren Menge erst, sobald das Rohr die tiefe Temperatur der umgebenden gasförmigen Luft angenommen hat.

Die geschilderte Arbeitsmethode verfolgten wir stets bei den im Folgenden beschriebenen Versuchen, sodass wir auf sie nicht mehr zurückzukommen brauchen.

Verflüssigt man Ammoniak über dem farblosen krystallisirten Borsulfidsulfhydrat, so tritt nach mehrstündigem Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur völlige Lösung ein. Die entstandene Flüssigkeit ist tief gelb gefärbt. Lässt man das Ammoniak nach dem Oeffnen des Rohres bei 0° verdampfen, so hinterbleibt eine gelbe Flüssigkeit, welche beim Erwärmen auf Zimmertemperatur noch viel Ammoniak und Schwefelwasserstoff entweichen lässt; gleichzeitig scheidet sich ein intensiv gelber Körper in schlecht ausgebildeten, zweigartigen Krystallgebilden ab von der Zusammensetzung  $B_2S_3, 6NH_3$ .

$B_2S_3, 6NH_3$ . Ber. B 9.99, N 38.18, S 43.59, H 8.24.

Gef. » 9.89, 10.11, » 38.14, 38.00, » 43.68, 43.48, » —

Der Körper zersetzt sich mit Wasser ohne besondere Heftigkeit unter Bildung einer gelben Lösung. Zur Analyse wurden abgewogene

Mengen einmal zur Bor- und Schwefel-Bestimmung durch verdünnte Alkalilösung, ein anderes Mal zur Ammoniakbestimmung durch verdünnte Säure zersetzt. Diese letztere Lösung wurde alkalisch gemacht, das Ammoniak abdestillirt und durch Titration bestimmt. Für die Schwefelbestimmung wurde die alkalische Lösung mit Bromwasser oxydirt und die gebildete Schwefelsäure als Baryumsulfat zur Wägung gebracht. Die Borbestimmung erfolgte durch Titration mit Barytlauge unter Mannitzusatz.

Dieser gelbe Körper ist wahrscheinlich identisch mit dem von Moissan <sup>1)</sup> aus Bortrisulfid und Ammoniak erhaltenen, nicht weiter untersuchten, gelben Producte. Merkwürdig ist jedoch, dass sich Borsulfid, welches wir durch Erhitzen des Borsulfidsulphhydrates im trocknen Wasserstoffstrom auf 300° darstellten, im flüssigen Ammoniak nicht oder nur zum kleinen Theile auflöste. Es schien uns ferner, als ob man das gelbe Product, welches Moissan unter den Händen hatte, vorwiegend bei niederer Temperatur erhält; bei Zimmertemperatur liefert die Reaction zwischen gasförmigem Ammoniak und Borsulfid meist heller gefärbte Körper von wechselnder Zusammensetzung.

In der Verbindung  $B_2S_3, 6NH_3$  ist der Schwefel nur noch locker gebunden und sehr geneigt, sich nach der Gleichung:



als Ammoniumsulfid unter Hinterlassung von Borimid abzuspalten. Die Reaction nach der angegebenen Gleichung beginnt bei 105°; erwärmt man das gelbe  $B_2S_3, 6NH_3$  während mehrerer Stunden auf 115–120° in einem trocknen Wasserstoff- oder Ammoniak-Strom, so bleibt schliesslich ein fast farbloses, lockeres Pulver zurück, Borimid, welches nur noch durch einige Procente Schwefel verunreinigt ist. Ein reineres Product als durch Erhitzen der gelben Verbindung erhält man, wenn man das Borsulfidsulphhydrat bei höherer Temperatur mit Ammoniakgas behandelt. Aber auch unter diesen Verhältnissen ist die Neigung des Borimids, Schwefel zurückzuhalten, so gross, dass es uns erst nach monatelangem Variiren der Versuchsbedingungen gelungen ist, fast schwefelfreie Producte, mit nur  $\frac{1}{2}$ – $\frac{3}{4}$  pCt. Schwefel, darzustellen. Wir verfahren folgendermaassen:

Das Borsulfidsulphhydrat wurde möglichst schnell fein zerrieben und in einem engen U-Rohr im Schwefelsäurebad auf 75° erhitzt. Wenn diese Temperatur erreicht war, liessen wir das Ammoniak in ganz langsamem Strom hinzutreten. Sobald die Hauptreaction beendet war (aus dem an dem offenen Schenkel des U-Rohres aufgesetzten Natron-

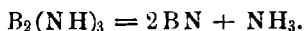
<sup>1)</sup> Compt. rend. 115, 207 [1892] schreibt Moissan: Le gaz ammoniac sec se combine au trisulfure de bore avec un grand dégagement de chaleur. Il se forme une poudre jaune qui, par une elevation de temperature, laisse un résidu blanc fournissant de l'ammoniaque par la potasse aqueuse.

kalkrohr entwich dann Ammoniak), was bei Verarbeitung von etwa 3 g Sulfhydrat 12 — 15 Stdn. dauern muss, erhöhten wir die Temperatur auf 115—120° und leiteten mehrere Tage lang einen rascheren Ammoniakstrom über die Substanz. Will man den Schwefelgehalt noch weiter herabdrücken, so empfiehlt es sich, das Imid aus dem U-Rohre herauszunehmen, schnell ganz fein zu pulvern und noch einmal tagelang bei 115° mit Ammoniak zu behandeln.

Zu Beginn der Operation setzen sich im kälteren Theile des Rohres schön ausgebildete Schwefelammoniumkrystalle ab, die sich bald wieder verflüchtigen. In welcher Form die geringe Menge Schwefel in dem Imid zurückbleibt, konnten wir noch nicht mit Sicherheit ermitteln. Aus Gründen, auf die wir weiter unten zurückkommen, ist es aber wahrscheinlich, dass er als freier elementarer Schwefel vorliegt. Durch siedenden Schwefelkohlenstoff kann er nicht entfernt werden.

Das Borimid, welches man so erhält, ist ein weisses leichtes Pulver von der Zusammensetzung  $B_2(NH)_3$ . Mit Wasser zersetzt es sich unter starker Erwärmung in Borsäure und Ammoniak; diese Reaction erlaubte es uns, den Stickstoffgehalt des neuen Körpers durch Titration des bei der Zersetzung mit verdünnten Säuren gebildeten Ammoniaks quantitativ zu bestimmen. Die Borsäure und der Schwefel wurden genau so ermittelt, wie es oben für den gelben Körper  $B_2S_3$ ,  $6NH_3$  geschah.

Beim Erhitzen auf 125 — 130° beginnt das Borimid Ammoniak abzugeben und zerfällt bei höherer Temperatur quantitativ nach der Gleichung:



Indem wir die Zersetzung einer gewogenen Menge Substanz bei Rothgluth im Porcellanschiffchen ausführten, bot sich uns durch Titration des in verdünnter Säure aufgefangenen Ammoniaks ein Mittel, den Wasserstoffgehalt des Imids direct festzustellen. Der im Apparat verbleibende Rest von Ammoniak wurde bei der Analyse durch einen trocknen Wasserstoffstrom gleichfalls in die Vorlagen getrieben.

Folgendes sind die Zahlen, welche wir so erhielten:

$B_2(NH)_3$ .				
Ber. B	32.84,	N	62.69,	H 4.47, S — — —
Gef. »	32.52, 32.53,	»	62.50, 62.56,	» 4.46, 4.49, » 0.81, 0.51, 0.86.

Die einzelnen Analysen waren selbstverständlich mit Substanzen verschiedener Darstellung ausgeführt worden.

Es gelang uns nicht, ein Lösungsmittel für das Borimid zu finden, welches es nicht zersetzt. Es ist unlöslich in absolutem Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff. Besondere Aufmerksamkeit schenken wir seinem Verhalten flüssigem Ammoniak gegenüber, da wir hofften,

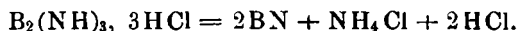
dass es uns vielleicht durch Ammoniakaufnahme das Boramid liefern würde. Das Borimid ist in Ammoniak unlöslich; als wir es mit flüssigem Ammoniak bei 115° 12 Stdn. lang schüttelten, hatte es sein Aussehen völlig verändert. Der vorher pulverige Körper hatte sein Volumen stark vermehrt und glich dem schleimigen Aluminiumhydroxyd; nach dem Verdampfen hinterblieben dünne Krusten, gleichfalls getrocknetem Thonerdehydrat ähnlich, deren Analysen uns aber heute noch nicht gestatten, Vermuthungen über die Veränderungen auszusprechen, welche das Imid beim Erhitzen mit Ammoniak erleidet. Von einer Umwandlung in das Amid ist dabei aber keinesfalls die Rede.

Mit Salzsäure reagirt das Imid heftig, indem starke Erwärmung stattfindet, und es bildet sich das Chlorhydrat  $B_2(NH)_3, 3HCl$ . Man erhält es am schönsten als schweres weisses Pulver, wenn man über dem Imid einen Ueberschuss trockner Chlorwasserstoffsäure verflüssigt, das geschlossene Rohr einige Zeit schüttelt und den Ueberschuss der Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten lässt. Das Chlorhydrat wird durch Wasser zersetzt, während es in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ganz unlöslich ist.

$B_2(NH)_3, 3HCl$ . Ber. B 12.46, N 23.86, H 3.43, Cl 60.25.

Gef. » 12.71, » 23.36, » — » 60.22, 60.34.

Bei stärkerem Erhitzen des Borimidchlorhydrates verflüchtigen sich Salzsäure und Salmiak, Borstickstoff bleibt zurück:



Eine höchst sonderbare Reaction giebt das Borimid mit einer Lösung von Schwefel in flüssigem Ammoniak, dem von Moissan kürzlich näher untersuchten Sulfammonium<sup>1)</sup>. Während, wie wir anführten, das Borimid mit reinem verflüssigtem Ammoniak weiss und ungelöst bleibt, löst es sich, sobald man etwas Schwefel zusetzt und auf 100° erwärmt, leicht mit dunkelblauer Farbe auf. Die Farbe der Lösung hat, zumal in der Wärme, einen Stich in das Violette, ist aber ganz verschieden von der purpurrothen Färbung des Sulfammoniums. Von diesem unterscheidet sich die neue gefärbte Verbindung aber vor allem dadurch, dass sie beim Verdampfen des Ammoniaks sich nicht zersetzt. Es hinterbleibt vielmehr ein tiefblauer, an trockner Luft beständiger, amorpher Körper, dessen Untersuchung uns in der nächsten Zeit beschäftigen soll. Mit eiskaltem Wasser giebt diese blaue Verbindung eine violette Lösung, welche sich beim Stehen langsam, auf Zugabe von Säuren augenblicklich entfärbt. Es scheidet sich dabei Schwefel als Milch ab. Viel haltbarer ist die gleichfalls intensiv violette Lösung der blauen Substanz in wasserfreiem Alkohol; un-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 132, 510 [1901].

löslich ist der Körper in siedendem Schwefelkohlenstoff, durch den, wie wir hoffen, es gelingen wird, ihn vom überschüssig zugesetzten Schwefel zu befreien.

Fordos und Gélis<sup>1)</sup> machten vor langen Jahren die Beobachtung, dass mit Schwefel verunreinigter Schwefelstickstoff eine verdünnte alkoholische Kalilösung amethystroth färbt, wie es noch früher Soubeiran bereits gefunden hatte; auch alkoholische Alkalisulfidlösung giebt nach den genannten Autoren mit Schwefelstickstoff die rasch vorübergehende Rothfärbung. Vielleicht besteht zwischen diesen und unseren, oben mitgetheilten Farbenercheinungen ein Zusammenhang. Die fragliche Farbenreaction ist jedenfalls so empfindlich, dass schon ein Schwefelgehalt des Borimids von wenigen Procenten mit Ammoniak tiefblaue Lösungen hervorruft; aus diesem Grunde nehmen wir auch an, dass der Schwefel in dem Imid in elementarer Form vorliegt. Als Schwefelwasserstoff ist er nicht vorhanden, denn dieser veranlasst keine Blaufärbung beim Erwärmen mit Ammoniak. Der Körper  $B_2S_3, 6 NH_3$  färbt, mit flüssigem Ammoniak erhitzt, dieses nur grünlich, während sich eine weisse Substanz, wahrscheinlich Borimid, aus der Lösung abscheidet.

Wie wir schon oben erwähnten, geben das Borimid sowie sein Chlorid beim Erwärmen einen aus Borstickstoff bestehenden Rückstand. Derselbe hat die Zusammensetzung BN:

BN. Ber. B 44.00, N 56.00.

Gef. » 43.22, » 55.32.

Der Formel nach stimmt er also mit dem schon längst bekannten Borstickstoff überein; er unterscheidet sich von diesem aber durch seine grössere Reactionsfähigkeit. Im Gegensatz zu ihm wird er schon von kaltem Wasser beim Stehen langsam, von kochendem Wasser ziemlich leicht, von heisser verdünnter Natronlauge und Ammoniaklösung rasch unter Ammoniakentwicklung gelöst.

Glüht man diese neue Modification des Borstickstoffs kurze Zeit im Platintiegel vor dem Gebläse, so verwandelt er sich in den anderen, längst bekannten Borstickstoff und wird nunmehr weder durch kochendes Wasser noch Alkalilösung im geringsten angegriffen; nur schmelzendes Alkali löst ihn leicht auf. Vielleicht besteht diese Veränderung in einer durch die hohe Temperatur veranlassten Polymerisation.

Zum Schlusse unserer heutigen ersten Mittheilung über diesen Gegenstand wollen wir bemerken, dass das vorstehend beschriebene Borimid die erste, bekannte, anorganische Amid-, bzw. Imidverbindung eines Metalloides ist, wenn man nämlich von dem Phospham Liebig's und Wöhler's absieht, das nach ihnen die Zusammensetzung  $PN_2H$  haben und sich beim Erhitzen, sowie gegen

<sup>1)</sup> Ann. de chim. et de phys. [3] 32, 389 [1851].



Wasser und Säuren völlig indifferent verhalten soll. Nach allen neueren Untersuchungen erscheint die Existenz des Phosphams aber recht zweifelhaft.

Das Borimid schliesst sich somit den wenigen, bekannten, anorganischen Amidkörpern, dem Kalium-, Natrium-, Lithium- und Calcium-Amid, als Vertreter eines neuen Typus an.

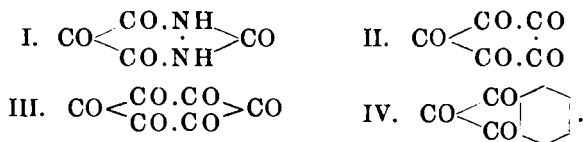
Der Eine von uns ist in Gemeinschaft mit Hrn. Berthold Hoffmann mit ähnlichen Reactionen beim Silicium und Phosphor beschäftigt.

#### 465. Franz Sachs und Hermann Barschall: Ueber das Triketopentan. I.

[Mittheilung aus dem ersten chemischen Institute der Universität Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. F. Sachs.)

Die Zahl der Verbindungen, welche drei Carbonylgruppen in Nachbarstellung enthalten, ist bisher eine sehr kleine. Zudem sind in vielen dieser Verbindungen die Carbonylgruppen Glieder eines Ringes, wie im Alloxan (I), in der Leukonsäure (II), der man die Formel eines Cyclopentakopentans zuschreibt, in dem Trichinoyl (III), der entsprechenden Verbindung mit sechs Kohlenstoffatomen, und in dem noch etwas hypothetischen Triketohydrinden (IV), von welchem noch keine Analyse vorliegt.



Nicht grösser ist die Zahl der Derivate, welche die drei Carbonylgruppen in offener Kette enthalten, von diesen sind die Mesoxalsäure,  $\text{OH.CO.CO.CO.OH}$ , und die Dioxyweinsäure,  $\text{OH.CO.CO.CO.OH}$ , kaum noch zu den Triketonen zu rechnen, sodass von echten, nicht cyclischen Triketonen nur ein von v. Pechmann und de Neufville<sup>1)</sup> dargestelltes Diphenyltriketon,  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CO.CO.CO}.\text{C}_6\text{H}_5$ , und das von Söderbaum und Abenius<sup>2)</sup> gefundene Diphenyltetraketon,  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CO.CO.CO.CO}.\text{C}_6\text{H}_5$ , sowie Homologe, resp. Substitutionsproducte desselben zu nennen sind. v. Pechmann erhielt sein Triketon nach folgenden beiden Methoden. Er benutzte als

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 3379 [1890].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 3034 [1891]; 25, 3474 [1892]; 27, 660 [1894].