

Tabelle V.

Zahl der O-Atome	ccm $n\text{-KMnO}_4$	α_D^{20}
0	0.0	—7.10
1	8.33	—5.91
2	16.66	—5.06
3	24.99	—4.52
4	33.32	—3.84
5	41.65	—3.23
6	49.98	—2.72
7	58.31	—1.99
8	66.64	—1.55
9	74.97	—1.10
10	83.30	—0.75
11	91.63	—0.40

Tabelle VI.

Zahl der O-Atome	ccm $n\text{-KMnO}_4$	α_D^{20}
0	0.0	—0.86
1	8.33	—0.50
2	16.66	—0.30
3	24.99	—0.07
4	33.32	+ 0.01
5	41.65	+ 0.13
6	49.98	+ 0.15
7	58.31	+ 0.14
8	66.64	+ 0.13
9	74.97	+ 0.12
10	83.30	+ 0.11

449. Alfred Stock, Egon Wiberg und Hans Martini: Borwasserstoffe, XIV.¹⁾: Zur Kenntnis des B_4H_{10} .

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 20. Oktober 1930.)

B_4H_{10} ist das Hauptprodukt der Zersetzung von Borid mit Säure und läßt sich von allen Boranen am leichtesten und reichlichsten erhalten. Aber seine schon bei Zimmer-Temperatur beträchtliche Zersetzung erschwert die Handhabung so, daß die Reaktionen dieses nächst dem B_2H_6 einfachsten Borhydrides bisher nur oberflächlich bekannt waren²⁾. Wir haben diese Lücke ausgefüllt, indem wir das Verhalten des B_4H_{10} gegenüber einigen Reagenzien (HCl, Na-Amalgam, NH_3) untersuchten, die bei anderen Boranen zu charakteristischen, für die theoretische Deutung der Bor-Chemie wertvollen Reaktionen geführt hatten.

Das B_4H_{10} gewannen wir noch in der früher beschriebenen Weise aus Magnesiumborid und Salzsäure. Die jüngste Zeit brachte hinsichtlich der Darstellung der Borane einige neue Beobachtungen. Wir fanden (XIII. Mitteilung), daß man aus Berylliumborid reineres, nämlich silan-freies Hydrid bekommen kann. Nach B. D. Steele und J. E. Miles³⁾ läßt sich, wie unsere Versuche bestätigten, die Boran-Ausbeute erhöhen, wenn man das Magnesiumborid mit Phosphorsäure, statt mit Salzsäure, zersetzt. Mit weiteren Untersuchungen über die Boran-Darstellung sind wir beschäftigt; bei allen Verfahren scheint B_4H_{10} als Hauptprodukt zu entstehen.

Für die folgenden Versuche⁴⁾ diente wieder das Vakuum-Verfahren, das Störungen durch Luft, Feuchtigkeit und Hahnfett ausschließt. Es zeigte

¹⁾ XIII.: Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 188, 32 [1930]; XII.: B. 62, 90 [1929].

²⁾ vergl. A. Stock u. E. Küß, B. 56, 789 [1923].

³⁾ Journ. chem. Soc. London 1930, 74. Die Verfasser erhielten auch aus Ce- und Al-Borid Boran, doch mit einer für die praktische Darstellung zu geringen Ausbeute; aus den Daten über die Fraktionierung des Hydrides kann man schließen, daß nur etwa $\frac{1}{4}$ und $\frac{1}{10}$ % des als B_2O_3 verwendeten B in Boran überging.

⁴⁾ vergl. auch die Dissertations-Arbeit von H. Martini: „Zur Kenntnis der Borwasserstoffe“, Karlsruhe 1930.

sich übrigens, daß die Zersetzung des B_4H_{10} , wenn auch immer vorhanden, in weiten Grenzen schwankte. Offenbar wird sie stark vom Glase der Apparatur beeinflußt; B_4H_{10} ist ja äußerst alkali-empfindlich.

B_4H_{10} und HCl.

Auch beim B_4H_{10} ist wie beim B_2H_6 (und den Silanen) die merkwürdige Chlorierung durch gasförmiges HCl unter Freiwerden von H zu beobachten. Bei Zimmer-Temperatur verläuft sie sehr langsam; Beschleunigung durch Erwärmen verbietet sich wegen der Selbstzersetzung des Hydrides. Ähnlich wie B_2H_5Cl , $B_2H_4Cl_2$ usw. unbeständig sind und sich in BCl_3 und B_2H_6 verwandeln, halten sich auch hier teil-chlorierte Produkte, B_4H_9Cl usw., nicht und gehen in BCl_3 und B_4H_{10} über.

9.6 ccm B_4H_{10} und 115.2 ccm HCl⁵⁾ in zugeschmolzenem 200-ccm-Gefäß bei Zimmer-Temperatur. Nach 8 Tagen entstanden: 6.2 ccm H₂, nach weiteren 9 Tagen: 4.7 ccm, nach weiteren 14: 4.0 ccm, insgesamt 14.9 ccm H₂. Übrige Reaktionsprodukte durch Destillieren und fraktioniertes Kondensieren untersucht. Destillations-Temperatur langsam von -185° auf Zimmer-Temperatur gesteigert; 1. Vorlage -120° (Kondensat I), 2. Vorlage -185° (II); nicht-flüchtiger, weißer Rückstand (IV). II nochmals fraktioniert kondensiert: 1. -120° (Ia), 2. -165° (IIa), 3. -185° (III). Ia mit I vereinigt und zusammen analysiert.

Fraktion I + Ia: 5.2 ccm; Tensionen etwas höher als bei B_4H_{10} . Mit H₂O durch 48-stdg. Erhitzen auf 90° im Einschlußrohr hydrolysiert (wobei nach Vorsuchen B_4H_{10} quantitativ nach $B_4H_{10} + 6H_2O = 2B_2O_3 + 11H_2$ zersetzt wird). Gef.: 43.8 ccm H₂ (entspr. 4.0 ccm B_4H_{10}), 17.9 ccm „B“ (Titration mit Barytlauge und Mannit), 3.3 ccm „Cl“ (als AgCl bestimmt). Der Befund entsprach einem Gemisch von 4.0 ccm B_4H_{10} und 1.1 ccm BCl_3 , für das sich berechnen: 5.1 ccm Gesamtvolum, 44.0 ccm H₂, 17.1 ccm „B“, 3.3 ccm „Cl“. Hiermit standen auch die Tensionen im Einklang (Siedepunkt des B_4H_{10} 18° , des BCl_3 12.5°). Da sie höher waren als diejenigen des B_4H_{10} , war die Anwesenheit von B_4H_9Cl , $B_4H_8Cl_2$ usw. ausgeschlossen.

Fraktion IIa: 105.5 ccm. Tensionen fast genau HCl entsprechend, ein wenig niedriger. Wie I hydrolysiert: 2.1 ccm H₂, 0.9 ccm „B“, 105.3 ccm „Cl“; Gemisch von 0.2 ccm B_4H_{10} und 105.3 ccm HCl.

Fraktion III: 7.6 ccm. Hydrolysiert: 16.8 ccm H₂, 6.0 ccm „B“, 4.7 ccm „Cl“; Gemisch von 2.9 ccm B_2H_6 und 4.7 ccm HCl (berechnet: 17.4 ccm H₂, 5.8 ccm „B“, 4.7 ccm „Cl“); dem entsprachen die Tensionen; nach der Flüchtigkeit konnte das Borhydrid nur B_2H_6 sein.

Die Zusammensetzung des nicht-flüchtigen Rückstandes (IV) berechnet sich zu 14.3 ccm „B“, 11.3 ccm „H“, 1.9 ccm „Cl“. Augenscheinlich bestand er im wesentlichen aus $[B_5H_4]_x$, das immer bei der Selbstzersetzung des B_4H_{10} auftritt⁶⁾, neben einer kleinen Menge eines hochchlorierten, nicht destillierenden Produktes.

Gesamtergebnis: Von den 9.6 ccm B_4H_{10} fanden sich 4.2 ccm unverändert wieder, nur 0.3 ccm waren zu BCl_3 , eine ähnlich kleine Menge zu nicht-flüchtigen Produkten chloriert worden, und der Rest von etwa 5 ccm hatte sich in der üblichen Weise, hauptsächlich in B_2H_6 (2.9 ccm) und $[B_5H_4]_x$ (etwa 3 ccm), zersetzt. Der Selbstzerfall war also durch die Anwesenheit des überschüssigen HCl, das freies Alkali im Glase neutralisieren mußte, nicht verhindert worden.

⁵⁾ Alle Volumina beziehen sich auf Gas von 0° , 760 mm. Der stöchiometrischen Vergleichbarkeit halber werden auch die Mengen nicht gasförmiger Stoffe als „Normalgas“ angeführt, z. B. ccm „B“. Alle verwendeten Stoffe waren nach dem Vakuum-Verfahren sorgfältig gereinigt. ⁶⁾ A. Stock u. K. Friederici, B. 46, 3362 [1913].

Bei einem zweiten ähnlichen Versuch, auf den nicht näher eingegangen sei, wurde das Reaktionsgefäß zuvor mit AlCl_3 beschlagen, mit dessen Hilfe wir die Chlorierung des B_2H_6 mittels HCl bei 80° früher durchgeführt hatten⁷⁾. Hier war bei Zimmer-Temperatur keine katalytische Wirkung zu beobachten. Bei Erwärmung auf 50° beeinträchtigte der starke Selbstzerfall des B_4H_{10} den Versuch zu sehr.

B_4H_{10} und Na-Amalgam.

Experimentelle Durchführung wie früher in ähnlichen Fällen⁸⁾; Na-Gehalt des Amalgams titriert. Beim Abmessen des klebenden Amalgams ließ sich eine gewisse Ungenauigkeit nicht vermeiden. Daß B_4H_{10} von überschüssigem Amalgam beim Schütteln absorbiert wird, war qualitativ schon festgestellt worden⁹⁾.

B_4H_{10} im Überschuß: 5 ccm Na-Amalgam, etwa 17.8 ccm „Na“ enthaltend, mit 19.1 ccm B_4H_{10} im Einschlußrohr 24 Stdn. bei Zimmer-Temperatur geschüttelt. Danach gefunden: 0.2 ccm H_2 und 10.4 ccm unverändertes B_4H_{10} (von genau stimmenden Tensionen); auf dem Hg und an den Gefäßwandungen durch Hg grau gefärbtes Pulver. 17.8 ccm „Na“ banden also 8.7 ccm B_4H_{10} , d. h. $2\text{Na} : 1\text{B}_4\text{H}_{10}$. Das frei gebliebene B_4H_{10} in das Reaktionsgefäß zurückdestilliert und nochmals 20 Stdn. geschüttelt — alles unter Ausschluß von Luft, Feuchtigkeit und Hahnfett. Keine weitere Reaktion: neben Spuren H wurde das B_4H_{10} unverändert zurückgewonnen. Ein zweiter quantitativ durchgeführter Versuch hatte ein ganz entsprechendes Ergebnis.

Aus überschüssigem B_4H_{10} und Na als Amalgam entsteht also festes, nicht-flüchtiges $\text{B}_4\text{H}_{10} \cdot 2\text{Na}$. Dieses gibt, wie schon früher gefunden wurde⁹⁾, mit H_2O H und ein Na-Hypoborat, das in seinen Reaktionen mit dem aus NaOH und B_4H_{10} oder B_2H_6 zu erhaltenden NaOBH_3 übereinstimmt.

Es ist bemerkenswert, daß, wie die geringe H-Entwicklung zeigte, die gewöhnliche Selbstzersetzung des B_4H_{10} bei diesen Versuchen fast ganz ausblieb, wohl eine Folge der scharfen Trocknung des Reaktionsraumes durch das Na.

Na-Amalgam im Überschuß: Struktur-theoretische Erwägungen, denen diese mühevollen Untersuchungen ja in erster Linie dienen sollen, führten zu der Frage, ob es außer $\text{B}_4\text{H}_{10} \cdot 2\text{Na}$ Na-reichere Verbindungen gibt. Die experimentelle Beantwortung machte Schwierigkeiten. Man konnte nicht einfach B_4H_{10} mit überschüssigem Na-Amalgam behandeln und den Na-Überschuß mit Säure zurücktitrieren, denn bei Berührung mit Wasser zersetzte sich ja auch das Na-Salz sofort unter Entstehung einer basischen Lösung. Wir versuchten zwei Wege, um das nach Behandeln von B_4H_{10} mit überschüssigem Amalgam noch frei vorhandene Na zu bestimmen:

1.) Wir gaben in das Reaktionsgefäß nach Ablauf der ersten Reaktion überschüssiges B_2H_6 . Dieses reagiert mit Na-Amalgam quantitativ nach $\text{B}_2\text{H}_6 + 2\text{Na} = \text{B}_2\text{H}_8 \cdot 2\text{Na}$ ¹⁰⁾. Aus der Menge des absorbierten B_2H_6 sollte sich das nicht an B_4H_{10} gebundene Na und damit auch das an B_4H_{10} gebundene berechnen lassen.

⁷⁾ B. 56, 800 [1923].

⁸⁾ A. Stock u. C. Somieski, B. 54, 525 [1921].

⁹⁾ B. 56, 807 [1923].

¹⁰⁾ A. Stock u. E. Pohland, B. 59, 2213 [1926].

2.) Wir verwendeten statt des B_2H_6 überschüssiges HCl-Gas, das sich mit Na-Amalgam quantitativ nach $2Na + 2HCl = H_2 + 2NaCl$ umsetzt¹¹⁾, und hofften, aus der Menge des hierbei gebildeten H in ähnlicher Weise wie bei 1.) die Zusammensetzung der $B_4H_{10} \cdot 2Na$ -Verbindung ableiten zu können.

Beide Wege führten zwar nicht zu dem angestrebten Ziele, aber zu anderen mitteilenswerten Beobachtungen.

Wir prüften zunächst, wie sich $B_4H_{10} \cdot 2Na$ gegenüber B_2H_6 verhielt. Das Reaktionsprodukt des oben beschriebenen Versuches (8.7 ccm „ $B_4H_{10} \cdot 2Na$ “) wurde mit 28.6 ccm B_2H_6 24 Stdn. geschüttelt. Es verschwanden 1.7 ccm B_2H_6 ; 26.9 ccm B_2H_6 wurden unverändert wiedergefunden. Bei nochmaligem 24-stdg. Schütteln fand kein B_2H_6 -Verbrauch mehr statt. $B_4H_{10} \cdot 2Na$ reagiert also mit B_2H_6 nicht. Daß hier zunächst eine kleine Menge B_2H_6 verbraucht wurde, ist ersichtlich auf eine Nebenreaktion zurückzuführen, vielleicht auf etwas noch vorhandenes Na-Amalgam.

Bei dem eigentlichen Versuch schüttelten wir 4.6 ccm B_4H_{10} 40 Stdn. mit etwa 35.5 ccm „Na“ (10 ccm Amalgam), d. h. einem Überschuß Na gegenüber der Formel $B_4H_{10} \cdot 2Na$. Unter Entstehung von 0.1 ccm H_2 wurde das B_4H_{10} glatt absorbiert; außer der Spur H fand sich im Rohr nichts Flüchtiges mehr vor. Nun füllten wir eine große Menge B_2H_6 (51.5 ccm) ein und schüttelten von neuem 30 Stdn. bei Zimmer-Temperatur. 22.0 ccm B_2H_6 wurden gebunden, 29.5 ccm B_2H_6 rein (Tensions-Messungen) wiedergefunden; im übrigen war außer 0.1 ccm H_2 nichts Flüchtiges vorhanden. Bei nochmaligem 40-stdg. Schütteln mit B_2H_6 erfuhr dieses keine Veränderung mehr. — Der B_2H_6 -Verbrauch ist auffallend hoch, denn 22.0 ccm B_2H_6 entsprechen 22.0 ccm „ $B_2H_6 \cdot 2Na$ “, d. h. 44.0 ccm „Na“, während wir im ganzen nur 35.5 ccm angewendet hatten, von denen mindestens 9 ccm als $B_4H_{10} \cdot 2Na$ an B_4H_{10} gebunden sein mußten.

Wiederholung des Versuches: 28.8 ccm „Na“ (10 ccm Amalgam) und 4.9 ccm B_4H_{10} 40 Stdn. geschüttelt. Spuren H; B_4H_{10} ganz absorbiert. 25.5 ccm B_2H_6 hinzugegeben, 24 Stdn. geschüttelt: 0.2 ccm H_2 , 16.1 ccm B_2H_6 verbraucht, 9.4 ccm B_2H_6 unverändert. Auch hier also mehr B_2H_6 gebunden, als der Umwandlung des gesamten Na in $B_2H_6 \cdot 2Na$ entsprochen hätte (14.4 ccm).

Beide Versuche stimmen im wesentlichen, wenn auch nicht in allen stöchiometrischen Einzelheiten, überein. Da der Vorversuch gezeigt hatte, daß $B_4H_{10} \cdot 2Na$ mit B_2H_6 nicht reagiert, muß man schließen, daß sich aus B_4H_{10} mit überschüssigem Na Na-reichere Verbindungen bilden und daß diese irgendwie mit B_2H_6 reagieren¹²⁾. Man wird an die von K. Ziegler und seinen Mitarbeitern untersuchten¹³⁾ Reaktionen erinnert, die sich zwischen Na-Alkyl und ungesättigten Kohlenwasserstoffen (denen das B_2H_6 in mancher Hinsicht nahestehet) abspielen.

Versuch mit HCl: 4.9 ccm B_4H_{10} mit etwa 38.0 ccm „Na“ (15 ccm Amalgam) 30 Stdn. geschüttelt. Spur H_2 , im übrigen nichts Flüchtiges. 66.1 ccm HCl hinzugegeben und 30 Stdn. geschüttelt. Danach gefunden: 30.9 ccm H_2 und 25.6 ccm flüchtige, mit flüssiger Luft zu kondensierende Substanzen. Diese in das Reaktionsgefäß zurückdestilliert, nochmals 40 Stdn. geschüttelt: weitere 2.9 ccm H_2 (insgesamt also 33.8 ccm H_2) entwickelt; daneben 23.7 ccm andere flüchtige Produkte, nach der wie früher ausgeführten Analyse 15.5 ccm HCl, 3.8 ccm B_4H_{10} , 4.2 ccm BCl_3 (entsprechend 1.1 ccm B_4H_{10}).

¹¹⁾ Vorversuch: 10 ccm Na-Amalgam mit etwa 25 ccm „Na“ bei Zimmer-Temperatur mit 66.5 ccm HCl 16 Stdn. geschüttelt. Gef.: 12.0 ccm H_2 und 42.5 ccm unangegriffenes HCl. Nach weiterem 48-stdg. Schütteln war kein H mehr entstanden, und es wurden die 42.5 ccm HCl unverändert wiedergefunden.

¹²⁾ Nimmt man an, daß sich doch zunächst $B_4H_{10} \cdot 2Na$ bildete, so hätte bei obigen Versuchen nachher 1 „freies“ Na fast 1 B_2H_6 gebunden statt $\frac{1}{2} B_2H_6$, wie es die Formel $B_2H_6 \cdot 2Na$ verlangt.

¹³⁾ A. 473, 1 [1929].

Die beabsichtigte Bestimmung des freien Na gelang also auch hier nicht. Es hatte sich mehr H entwickelt, als dem gesamten angewandten Na entsprach (19.0 ccm H₂). Die Na-Verbindung des B₄H₁₀ war völlig zerstellt, das B₄H₁₀ zu $\frac{4}{5}$ wieder als solches frei geworden, zu $\frac{1}{5}$ in BCl₃ verwandelt — eine viel weitergehende Chlorierung als bei der unmittelbaren Einwirkung von HCl auf B₄H₁₀. Die eigentümliche, in ihren Zwischenstufen unklare Reaktion ist im Endergebnis durch die Analysenzahlen eindeutig geklärt:

Von den verschwundenen (66.1—15.5 =) 50.6 ccm HCl hatten 38.0 ccm zur Chlorierung der 38.0 ccm „Na“ gedient, 12.6 ccm zur Bildung der 4.2 ccm BCl₃. Von den gefundenen 33.8 ccm H₂ entstammten 19.0 ccm der Reaktion 2Na + 2HCl = 2NaCl + H₂, der Rest, 14.8 ccm, der Bruttoreaktion B₄H₁₀ + 12HCl = 4BCl₃ + 11H₂ (entsprechend 14.8 : 11 =) 1.3 ccm chloriertem B₄H₁₀; nachgewiesen hatten wir die 1.1 ccm B₄H₁₀ entsprechende BCl₃-Menge.

B₄H₁₀ und NH₃-Überschüß¹⁴⁾.

Bei tiefer Temperatur (-70^0) entsteht eine feste, weiße, nicht-flüchtige, in flüssigem NH₃ leicht lösliche, salzartige Verbindung B₄H₁₀, 4NH₃, die sich, im Gegensatz zu den beständigen B₂H₆, 2NH₃¹⁵⁾ und B₅H₉, 4NH₃¹⁶⁾, schon bei Zimmer-Temperatur unter H-Entwicklung zerstellt, ähnlich wie es B₅H₁₁, 4NH₃¹⁷⁾ tut, ein weiterer Beweis dafür, daß die auch für sich beständigeren Borane B₂H₆ und B₅H₉ einerseits, die wenig haltbaren B₄H₁₀ und B₅H₁₁ andererseits zusammengehören.

10.0 ccm B₄H₁₀ und 105.7 ccm NH₃ in flüssiger Luft kondensiert; auf -75^0 erwärmt; nach 1 Stde. alles bei -75^0 Flüchtige abdestilliert: 65.7 ccm NH₃ (rein; Tensions-Prüfung; von H₂O ohne H-Entwicklung absorbiert). Gebunden: 40.0 ccm NH₃, genau entsprechend B₄H₁₀, 4NH₃.

Bei einem zweiten Versuch hielten 10.2 ccm B₄H₁₀ von 107.7 ccm NH₃ 40.5 ccm zurück (für 4NH₃ ber.: 40.8 ccm).

Das überschüssige NH₃ wird von dem auskristallisierenden Salz bei -75^0 nur langsam abgegeben. 9.9 ccm B₄H₁₀ waren mit 103.5 ccm NH₃ bei -75^0 1 Stde. in Berührung gelassen. Danach destillierten in die mit flüssiger Luft gekühlte Vorlage über:

in	5	5	5	15	15	15	30	30	30	30	Min.
42.1	5.8	4.9	2.8	1.9	2.2	2.1	0.6	0.5	0.2	ccm NH ₃	

(Summe: 63.1 ccm).

Für den Rückstand berechneten sich hieraus 40.4 ccm NH₃ statt der theoretischen 39.6 ccm (Ungenauigkeit infolge der vielen Volum-Messungen).

Bei Erwärmen auf Zimmer-Temperatur zerstellt sich das B₄H₁₀, 4NH₃ unter H-Entwicklung und Abgabe von NH₃, ohne daß Stufen zu erkennen wären. Eine Probe B₄H₁₀, 4NH₃, die wir, um die NH₃-Abspaltung hintanzuhalten, bei Zimmer-Temperatur in einer NH₃-Atmosphäre aufhoben, verlor schnell 1H₂, dann in 1 Monat langsam noch etwa 1 $\frac{1}{2}$ H₂, darauf in weiteren 8 Tagen kein H mehr. Flüchtige B-Verbindungen traten nicht auf. Für den nach Abdestillieren des überschüssigen NH₃ bleibenden Rückstand berechnete sich als ungefähre Zusammensetzung B₄H₅, 3NH₃. Offenbar liefen mehrere Reaktionen nebeneinander her.

¹⁴⁾ Vorversuch: B. 56, 808 [1923].

¹⁵⁾ B. 56, 807 [1923]; A. Stock u. E. Pohland, B. 58, 657 [1925].

¹⁶⁾ A. Stock u. W. Siecke, B. 57, 563 [1924].

¹⁷⁾ B. 59, 2211 [1926].

Bei stärkerem Erhitzen des $B_4H_{10} \cdot 4NH_3$ (auf 180°) entsteht in erheblicher Menge $B_3N_3H_6$, ein vorteilhafteres Darstellungsverfahren für diese interessante, durch ihre Beständigkeit ausgezeichnete Verbindung als die bisher benutzte Gewinnung aus B_2H_6 und NH_3 ¹⁸⁾.

Das aus 10.2 ccm $B_4H_{10} \cdot 4NH_3$ im 300-ccm-Einschlußrohr 4 Std. auf 180° erwärmt. Entstanden: 76.1 ccm H_2 , ein flüchtiger B-haltiger Anteil (A), ein fester, weißer, nicht-flüchtiger Rückstand. A fraktioniert kondensiert: -50° (I), -90° (II), -185° (III). Menge von I und III zusammen nur $\frac{1}{2}$ ccm (Gas). II 5.3 ccm praktisch reines $B_3N_3H_6$, wie die Tensions-Messung bewies:

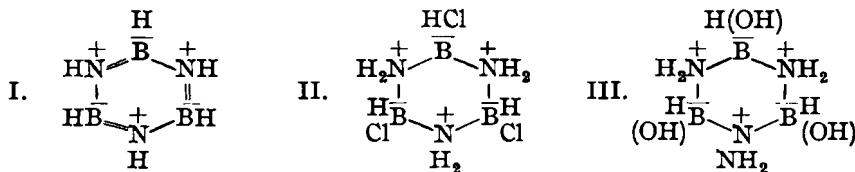
	-50.1°	-45.4°	-38.2°	-29.9°	-22.3°	-13.8°	0°
Früher ¹⁹⁾ gefunden	2	5	8	15	25	43	87 mm
	2	5	8	15	25	41	85 ..
Schmp.:	-57.0° (früher -58.0° gefunden).						

Nach $3(B_4H_{10} \cdot 4NH_3) = 4B_3N_3H_6 + 21H_2$ hätten die 10.2 ccm „ $B_4H_{10} \cdot 4NH_3$ “ im Höchstfalle 13.6 ccm $B_3N_3H_6$ geben können. Unsere Ausbeute, 5.3 ccm, betrug hiervon 40 %. Der Gleichung hätte die Entwicklung von 71.4 ccm H_2 entsprochen; die gefundene Menge, 76.1 ccm, ist nur unbedeutlich höher; etwas $B_3N_3H_6$ wird noch in Fraktion III gewesen sein. Im nicht-flüchtigen Rückstand, der nach seinen Reaktionen Borststickstoff, Imid und dergleichen enthalten möchte, mußte im ganzen das Verhältnis 1B:1N, wie es im Ausgangsmaterial vorlag und auch im $B_3N_3H_6$ besteht, erhalten geblieben sein.

Bei späterer Darstellung von $B_3N_3H_6$ aus B_4H_{10} und NH_3 ist zu prüfen, ob sich die Ausbeute durch Änderung der Erhitzungs-Dauer und -Temperatur noch verbessern läßt.

Wir benutzten das hier gewonnene $B_3N_3H_6$ zu einem Versuch über das Verhalten von $B_3N_3H_6$ gegenüber HCl.

$B_3N_3H_6$ nimmt, wie wir schon früher fanden, 3HCl auf und geht in eine nicht-flüchtige, feste, weiße Verbindung über. Diesen Vorgang sahen wir damals (l. c., S. 2222) als Salzbildung an, als Anlagerung je eines HCl an die 3 im $B_3N_3H_6$ anzunehmenden NH-Gruppen. Er kann auch anders aufgefaßt werden. Nach den von dem einen von uns (Wiberg) entwickelten Vorstellungen über die Struktur der B-Verbindungen²⁰⁾ wären in der durch verschiedene Tatsachen wahrscheinlich gemachten Ringformel des $B_3N_3H_6$ drei Doppelbindungen anzunehmen (Formel I), die je 1 HCl anlagern können (Formel II). Ähnlich ließe sich die ebenfalls beobachtete Anlagerung von 3 H_2O durch Formel III deuten²¹⁾. Diese Fragen sollen später in weiterem Zusammenhange erörtert werden.



¹⁸⁾ B. 59, 2216 [1926].

¹⁹⁾ l. c., S. 2217.

²⁰⁾ vergl. E. Wiberg, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 173, 199 [1928].

²¹⁾ Hier ist angenommen, daß Cl und OH an das B gehen, weil dieses eine kleinere Kernladung hat als N.

5.3 ccm $B_3N_3H_6$ und 11.8 ccm HCl ($B_3N_3H_6$ im Überschuß) wurden in einem mit Manometer versehenen 150-ccm-Gefäß bei Zimmer-Temperatur in Gasform zusammengebracht. Es ergaben sich die folgenden, durch das Verschwinden von $B_3N_3H_6$ und HCl allmählich kleiner werdenden Drucke:

nach	15	5	5	5	10	15	15	120 Min.	12 Std.
	65	36	26	21	18	14	12	11 $\frac{1}{2}$	9 $\frac{1}{2}$

An Flüchtigem war jetzt nur 1.2 ccm reines $B_3N_3H_6$ (die bis zu 22 mm zu messenden Tensionswerte stimmten genau) vorhanden. Es hatten also 4.1 ccm $B_3N_3H_6$ mit 11.8 ccm HCl reagiert, was innerhalb der Versuchsfehler dem Verhältnis 1:3 entspricht. Den Rückstand brachten wir bei Zimmer-Temperatur mit 5.5 ccm HCl in Berührung. Diese wurden nach 24 Std. unverändert wiedergefunden; eine weitere Chlorierung des $B_3N_3H_6Cl_3$ erfolgte also nicht.

Die trotz des Überschusses an der einen Komponente beobachtete Langsamkeit der HCl-Bindung spricht, wenn sie auch kein bündiger Beweis ist, gegen eine einfache Salzbildung, die ja meist schnell verläuft, und mehr für die andere Auffassung der Reaktion zwischen HCl und $B_3N_3H_6$.

B_4H_{10} -Überschuß und NH_3 .

Bildet B_4H_{10} noch NH_3 -ärmerre Verbindungen als $B_4H_{10}, 4NH_3$? Diese die Theorie der Bor-Chemie berührende Frage wurde von den folgenden Versuchen bejaht, ohne daß ganz Sicherer über die Zusammensetzung festzustellen war.

70.3 ccm B_4H_{10} mit 34.5 ccm NH_3 (großer B_4H_{10} -Überschuß) im 350-ccm-Gefäß mit flüssiger Luft kondensiert. 5 Min. auf -65° . Druck jetzt etwa 8 mm; -65° -Tension des NH_3 , 117 mm, des B_4H_{10} 9 mm; also alles NH_3 gebunden. Das überschüssige B_4H_{10} bei -65° abdestilliert: in den ersten 5 Min. gingen 56.2 ccm B_4H_{10} über, in weiteren 15 Min. nur noch 0.5 ccm. Der B_4H_{10} -Überschuß wurde also glatt und schnell abgegeben. Der nicht-flüchtige, feste, weiße Rückstand war aus 13.6 ccm B_4H_{10} und 34.5 ccm NH_3 entstanden, ungefähr der Bruttoformel $B_4H_{10}, 2\frac{1}{2}NH_3$ entsprechend. Wir destillierten überschüssiges NH_3 (75.2 ccm) hinzu, hielten das Gefäß 1 Std. auf -75° und destillierten das nicht gebundene NH_3 bei derselben Temperatur ab, was etwa $\frac{3}{4}$ Std. erforderte. 56.0 ccm reines NH_3 gingen über; 19.2 ccm waren gebunden. Im Rückstand jetzt 13.6 ccm $B_4H_{10} + (34.5 + 19.2 =) 53.7$ ccm NH_3 , entspr. $B_4H_{10}, 4NH_3$.

Bei einem zweiten, unter etwas abgeänderten Bedingungen durchgeführten Versuch (50-ccm-Gefäß; 32.7 ccm B_4H_{10} und 9.6 ccm NH_3 2 Std. bei -50° ; B_4H_{10} -Überschuß bei -75° abdestilliert) wurden 28.9 ccm reines B_4H_{10} zurückgehalten. Rückstand: 3.8 ccm $B_4H_{10} + 9.6$ ccm NH_3 , wieder $B_4H_{10}, 2\frac{1}{2}NH_3$. Diesmal destillierten wir die 28.9 ccm B_4H_{10} zurück, erwärmen 1 Std. auf -40° und destillierten das Flüchtige bei -70° ab. Es bestand aus den unveränderten 28.9 ccm B_4H_{10} . Eine weitere B_4H_{10} -Bindung hatte also nicht stattgefunden.

Auch diese NH_3 -ärmeren B_4H_{10} -Produkte zersetzen sich bei Zimmer-Temperatur unter H-Entwicklung, indem sie ziemlich schnell auf $1B_4H_{10}, 1H_2$, dann nur noch spurenweise H abgaben.

Ob in dem Rückstand eine einheitliche Verbindung $2B_4H_{10}, 5NH_3$ vorlag oder, was wahrscheinlicher ist (weil bei der Reaktion zwischen B_4H_{10} und dem flüchtigeren NH_3 trotz des Gesamtüberschusses an erstem vorübergehend örtlicher NH_3 -Überschuß auftreten mußte), ein Gemisch von etwas $B_4H_{10}, 4NH_3$ mit einem NH_3 -ärmeren Produkt, vielleicht $B_4H_{10}, 2NH_3$, bleibt unentschieden.

$\text{B}_4\text{H}_{10} \cdot 4\text{NH}_3$ und HCl .

Die folgenden Versuche schließen sich an frühere mit $\text{B}_2\text{H}_6 \cdot 2\text{NH}_3$ ²²⁾ und $\text{B}_5\text{H}_9 \cdot 4\text{NH}_3$ ²³⁾ an.

Wir kondensierten über 13.6 ccm „ $\text{B}_4\text{H}_{10} \cdot 4\text{NH}_3$ “ in einem 350-ccm-Gefäß 128.3 ccm HCl . Schon bei -75° setzte eine Reaktion ein; es entwickelten sich in 1 Stde. 16 ccm H_2 . Die Einwirkung bei dieser tiefen Temperatur ist um so bemerkenswerter, als B_4H_{10} selbst mit HCl auch bei gewöhnlicher Temperatur nur ganz langsam reagiert. Auch bei den anderen Boran- NH_3 -Verbindungen hatten wir entsprechende Beobachtungen gemacht.

Das Gemisch wurde nun auf Zimmer-Temperatur gebracht. Nach 15 Stdn. hatten sich insgesamt 81.0 ccm H_2 entwickelt (bei -190° abgepumpt; rein); 27.4 ccm HCl waren noch vorhanden (zur Messung bei -75° abgepumpt; danach in das Reaktionsgefäß zurückdestilliert), d. h. die Reaktion hatte 100.9 ccm HCl verbraucht. In weiteren 24 Stdn.: 9.3 ccm H_2 entstanden, 9.2 ccm HCl verbraucht; nach nochmals 24 Stdn.: nur noch 3.3 ccm H_2 entwickelt, 2.9 ccm HCl verschwunden. Die Reaktion schien im wesentlichen beendet. 15.3 ccm HCl fanden sich noch unverändert vor. Im ganzen hatten die 13.6 ccm „ $\text{B}_4\text{H}_{10} \cdot 4\text{NH}_3$ “ mit 113.0 ccm HCl , d. h. etwa der 8-fachen Menge (ber. 108.8 ccm), unter Abspaltung von 93.6 ccm H_2 , etwa der 7-fachen Menge (ber. 95.2 ccm), reagiert.

Ein zweiter Versuch verlief ähnlich, ließ aber etwas mehr Einzelheiten erkennen:

10.0 ccm „ $\text{B}_4\text{H}_{10} \cdot 4\text{NH}_3$ “ und 112.2 ccm HCl , 350-ccm-Gefäß.

Dauer	Temperatur	entwickelt	verschwunden ²⁴⁾
1 Stde.	-80°	14.5 ccm H_2	20.1 ccm HCl
1 „	-80°	0.8 „ „	2.0 „ „
1 „	Zimmer-Temp.	25.3 „ „	27.3 „ „
1 „	„	3.1 „ „	3.2 „ „
14 Stdn.	„	16.1 „ „	16.8 „ „
2 Tage	„	8.6 „ „	8.5 „ „
7 „	„	6.0 „ „	5.4 „ „

Die Reaktion war nun ziemlich zum Stillstand gekommen; der Versuch wurde beendet. An Flüchtigem waren noch 28.9 ccm vorhanden, deren Analyse (Fraktionierung, Tensions-Messung, quantitative Bestimmung wie früher) ergab: 0.6 ccm BCl_3 , 0.5 ccm B_4H_{10} , 28.0 ccm HCl .

Im ganzen hatten 10.0 ccm „ $\text{B}_4\text{H}_{10} \cdot 4\text{NH}_3$ “ mit 84.2 ccm HCl reagiert und dabei 74.4 ccm H_2 entwickelt, d. h. wieder ungefähr die 8- und 7-fache Menge.

Diesmal untersuchten wir auch den festen Rückstand, indem wir ihn durch 20-stdg. Erhitzen mit 1 ccm (flüssig) H_2O auf 90° hydrolysierten (alles natürlich unter völligem Luft-Ausschluß). Trotz dieser kräftigen H_2O -Einwirkung war nicht sämtliches B in Borsäure übergegangen. Die Lösung enthielt noch niedrigeres Boroxyd, reduzierte KMnO_4 und AgNO_3 ; die für die Unterborsäure HBOH_3 charakteristische Reaktion, Reduktion von NiSO_4 zu schwarzem Ni_2B , gab sie nicht. Darum fanden wir weniger B (die Titration mit Lauge und Mannit erfaßt quantitativ das B nur, soweit es als Borsäure vorliegt) und weniger H, als bei vollständiger Oxydation zu B_2O_3 zu erwarten gewesen wären, nämlich 33.6 ccm „B“ statt 37.4 ccm²⁵⁾ und

²²⁾ B. 59, 2214 [1926].

²³⁾ B. 57, 564 [1924].

²⁴⁾ Ohne Berücksichtigung der kleinen, zu B_4H_{10} und BCl_3 führenden Nebenreaktion.

²⁵⁾ $40.0 (\text{B}_4\text{H}_{10} \cdot 4\text{NH}_3) - 0.5 [\text{B}_4\text{H}_{10}] \times 4 - 0.6 (\text{BCl}_3) = 37.4$.

13.8 ccm H_2 statt 30.1 ccm H_2 ²⁶⁾. Die gefundene Cl-Menge, 82.6 ccm „Cl“, stimmte mit der zu erwartenden (84.2 ccm HCl an der Reaktion beteiligt, 0.6 ccm BCl_3 entstanden) überein.

Die Reaktion zwischen B_4H_{10} , 4 NH_3 und HCl verläuft also, von der geringfügigen Nebenreaktion, Entstehung von etwas BCl_3 und B_4H_{10} , abgesehen, im wesentlichen nach B_4H_{10} , 4 NH_3 + 8 HCl = 7 H_2 + $B_4H_4Cl_8$, 4 NH_3 .

Diese zunächst merkwürdig anmutende Gleichung kann auf Grund der Wibergschen Vorstellungen über die Struktur der Borane²⁷⁾ folgendermaßen gedeutet werden: B_4H_{10} , 4 NH_3 ist das Ammoniumsalz ($H_2B:BH:BH_2$)²⁸⁾ „4 (NH_4)“. Es reagiert mit HCl, indem die 6 H-Atome der B_4H_6 -Gruppe in der bei den Silanen und Boranen geläufigen Art durch Cl ersetzt werden ($BH + HCl = BCl + H_2$) und die beiden Doppelbindungen je 1 HCl anlagern, worauf das neben Halogen am B-Atom wenig beständige H abgespalten wird: $Cl_2B:BCl.BCl:BCl_2 + 2 HCl \rightarrow Cl_3B.BHCl.BHCl.BCl_3 \rightarrow Cl_3B.BCl.BCl_3 + H_2$.

Beide Reaktionen gehen nebeneinander her. Im Anfang, wo nach den obigen Versuchen mehr HCl gebunden als H_2 entwickelt wird, überwiegt die zweite, während später, wo die Menge des verschwindenden HCl und des freiwerdenden H_2 merklich gleich sind, nur noch die erste erfolgt.

Für die Prüfung dieser Reaktions-Deutung wird es von Wert sein, auch die bisher nur flüchtig behandelte Einwirkung von HCl auf B_2H_6 , 2 NH_3 ²⁸⁾ und auf B_5H_9 , 4 NH_3 ²⁹⁾ eingehender zu untersuchen. Soweit die durch Nebenreaktionen stärker getrübten bisherigen Versuchszahlen erkennen lassen, ist die letztgenannte Reaktion ebenfalls zu erklären, wenn man die NH_3 -Verbindung als das Salz ($H_2B:B:BH_2$)²⁸⁾ „4 (NH_4)“ ansieht, auf das HCl in der oben angenommenen Weise einwirkt.

Elektrolyse der Lösung von B_4H_{10} , 4 NH_3 in wasser-freiem NH_3 .

Früher³⁰⁾ wurde ein ähnlicher Versuch mit dem NH_3 -Anlagerungsprodukt des $B_{10}H_{14}$ beschrieben. Die Apparatur war jetzt im wesentlichen die gleiche. Wir verflüssigten 693.3 ccm NH_3 , das besonders sorgfältig gereinigt und mit Na getrocknet war (kein merklicher Stromdurchgang bei 10 Volt Spannung und -70°), lösten darin 12.0 ccm B_4H_{10} und legten an die Pt-Elektroden eine allmählich steigende Spannung. Temperatur während der Elektrolyse dauernd -70° . Bei 0.8 Volt erster merklicher Stromdurchgang; bei 1 Volt 1 Milliampere und Gasentwicklung; bei 2 Volt 20 Milliampere, bei 3 Volt 60 Milliampere. Wir elektrolysierten mit 40–60 Milliampere etwa 20 Stdn. Zuletzt wurde die Spannung bis auf 10 Volt erhöht. Als die Stromstärke nur noch 5 Milliampere betrug, unterbrachen wir die Elektrolyse. Bei dieser waren, und zwar ausschließlich an der Kathode, entstanden: 159.6 ccm H_2 und 30.8 ccm N_2 (H im Gemisch nach Paal-Amberger mit Pd-Sol, Na-Pikrat bestimmt). Im übrigen fanden sich an Flüchtigem nur 564.7 ccm NH_3 von völliger Einheitlichkeit und Reinheit

²⁶⁾ (10.0–0.5) $B_4H_{10} \times 11 = 74.4$ (H_2 bei der Reaktion entwickelt) = 30.1.

²⁷⁾ vergl. E. Wiberg, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **179**, 316 [1929]. Die dort benutzten Elektronen-Formeln sind hier mit Valenzstrichen geschrieben. Nach Wiberg befinden sich im B_4H_{10} 6 durch normale Covalenzen und 4 innerhalb der Elektronen-Hülle loser gebundene H-Atome. ²⁸⁾ B. **59**, 2214 [1926]. ²⁹⁾ B. **57**, 573 [1924].

³⁰⁾ A. Stock u. E. Pohl, B. **62**, 96 [1929].

vor (die Tensionen stimmten in allen Fraktionen genau; von H_2O restlos absorbiert; Lösung ohne reduzierende Eigenschaften).

Im Elektrolyse-Gefäß schied sich beim Verdampfen des NH_3 ein weißer, stellenweise durch feinverteiltes Hg (der Ventile) grau gefärbter, krystalliner Rückstand ab. Mit H_2O bei Zimmer-Temperatur zusammengebracht, löste er sich unter Freiwerden von 69.0 ccm H_2 . Die ammoniakalische Lösung (NH_3 nicht bestimmt; vor der B-Titration weggekocht, weil diese durch Gegenwart von NH_3 gestört wird) enthielt der Titration zufolge 48.1 ccm „B“ als Borsäure, d. h. alles B, das in Gestalt der 12.0 ccm B_4H_{10} angewendet worden war. H- und N-Gehalt des Rückstandes berechnen sich folgendermaßen:

H. Angewendet: $693.3 (\text{NH}_3) \times 3 + 12.0 (\text{B}_4\text{H}_{10}) \times 10 = 2199.9 \text{ ccm } ,\text{H}^{\prime\prime}$. — Zurück erhalten: $564.7 (\text{NH}_3) \times 3 + 159.6 (\text{H}_2 \text{ bei der Elektrolyse}) \times 2 = 2013.3 \text{ ccm } ,\text{H}^{\prime\prime}$. — Im Rückstand: 186.6 ccm „H“.

N. Angewendet: 693.3 ccm (NH_3). — Zurückerhalten: $564.7 (\text{NH}_3) + 30.8 (\text{N}_2 \text{ bei der Elektrolyse}) \times 2 = 626.3 \text{ ccm } ,\text{N}^{\prime\prime}$. — Im Rückstand: 67.0 ccm „N“.

Zusammensetzung des Rückstandes: $\text{B}_4\text{N}_{5.8}\text{H}_{15.5}$.

Die Leitfähigkeit der NH_3 -Lösung und der Verlauf der Elektrolyse sind eine starke Stütze dafür, daß $\text{B}_4\text{H}_{10} \cdot 4\text{NH}_3$ als das Salz $(\text{B}_4\text{H}_6)^{4-} \text{NH}_4^+$ anzusehen ist; an der Kathode gelangte primär NH_4^+ zur Abscheidung, das sowohl in $\text{N} + 4\text{H}$, als in $\text{NH}_3 + \text{H}$ zerfällt. Den bei der Elektrolyse entwickelten 30.8 ccm N_2 , die letzten Endes aus NH_3 herühren mußten, entsprechen $30.8 \times 3 = 92.4$ ccm H_2 . Da 159.6 ccm H_2 entstanden waren, kamen $159.6 - 92.4 = 67.2$ ccm H_2 auf irgendeinem Wege aus dem B_4H_{10} . Die Vermutung liegt nahe, daß dabei die Reaktion $\text{BH} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{B}(\text{NH}_2) + \text{H}_2$ beteiligt war, ein Seitenstück zu $\text{BH} + \text{HCl} \rightarrow \text{BCl} + \text{H}_2$. Dann mußten ebenfalls 67 ccm NH_3 in dieser Weise reagiert haben, also auch 67 ccm „N“ an B gebunden im Rückstand vorhanden sein. Dem entspricht das obige Versuchs-Ergebnis genau. Der H-Gehalt des Rückstandes berechnet sich, weil auf jedes N ein Zuwachs von 1 H kommt, zu 12.0 (Menge des angewandten B_4H_{10}) $\times 10 + 67 = 187$ ccm „H“, wieder in Übereinstimmung mit dem gefundenen Wert (186.6 ccm „H“).

Auf Grund der Wibergschen Struktur-Vorstellungen würden sich bei der Elektrolyse folgende Vorgänge abspielen:

1. An der Kathode Abscheidung von NH_4^+ (das teils in NH_3 und H, teils in N und H zerfällt), an der Anode von B_4H_6 .

2. Das primär anodisch abgeschiedene B_4H_6 reagiert nach $\text{B}_4\text{H}_6 + 2\text{NH}_3 = [\text{B}_4\text{H}_4(\text{NH}_2)_2]\text{H}_4$. Diese von der Theorie vorausgesehene Verbindung hat noch Säure-Natur und bildet das Salz $[\text{B}_4\text{H}_4(\text{NH}_2)_2]^{4-} \text{NH}_4^+$, das im flüssigen NH_3 gelöst bleibt und weiterer Elektrolyse verfällt.

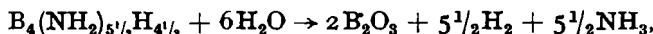
3. Der entsprechende Vorgang wiederholt sich mit dem neuen Anion: $[\text{B}_4\text{H}_4(\text{NH}_2)_2] + 2\text{NH}_3 = [\text{B}_4\text{H}_2(\text{NH}_2)_4]\text{H}_4$. Dieses bildet wieder ein NH_4^+ -Salz usw.

4. Nochmalige Einwirkung des NH_3 führt zu der letzten Reaktion $[\text{B}_4\text{H}_2(\text{NH}_2)_4] + 2\text{NH}_3 = [\text{B}_4(\text{NH}_2)_6]\text{H}_4$. Diese Verbindung ist nicht mehr sauer genug, um ein NH_4^+ -Salz zu geben. Damit finden Stromdurchgang und Elektrolyse ihr Ende.

Unabhängig von theoretischer Deutung beweist auch dieser Versuch, daß im B_4H_{10} 4 H-Atome eine andere Rolle spielen als die übrigen 6.

Die Brutto-Reaktionsgleichung lautet in einfachster Form: $B_4H_{10} + 6NH_3 = B_4(NH_2)_6H_4 + 6H_2$.

Bei unserer Elektrolyse war diese Reaktion offenbar nicht ganz vollendet, wie schon daraus geschlossen werden konnte, daß auch zuletzt noch etwas Strom durch die Lösung ging. Von den in Frage kommenden 6 H-Atomen blieb etwa $\frac{1}{2}$ noch unverändert, so daß in Wirklichkeit sich nur die Reaktion: $B_4H_{10} + 5\frac{1}{2}NH_3 = B_4(NH_2)_{5\frac{1}{2}}H_{4\frac{1}{2}} + 5\frac{1}{2}H_2$ abgespielt hatte und der Rückstand die Zusammensetzung $B_4N_{5\frac{1}{2}}H_{15\frac{1}{2}}$ besaß, wie sie sich auch aus dem Versuch ergab. Die Hydrolyse vollzog sich nach der Gleichung:



sollte also $5\frac{1}{2} \times 12.0 =$ etwa 66 ccm H_2 liefern. Gefunden waren 69 ccm, ebenfalls hinlängliche Übereinstimmung.

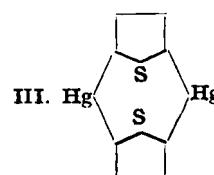
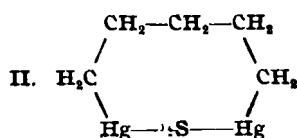
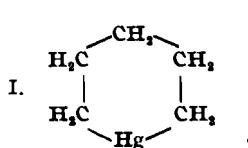
Derartige elektrolytische Versuche sollen bei Gelegenheit auch mit dem einfacheren B_2H_6 , $2NH_3$ angestellt werden.

Die in dieser Mitteilung gegebenen theoretischen Erwägungen betrachten wir vorläufig vornehmlich als Arbeits-Hypothesen. Wir wollen die Struktur der Borverbindungen, die schon soviele Federn in Bewegung gesetzt hat, endgültig erst behandeln, nachdem das Experiment noch eine Reihe weiterer Fragen beantwortet haben wird.

450. Wilhelm Steinkopf: Über die Bildung von mit Quecksilberatomen geschlossenen Heteroringen.

(Eingegangen am 27. Oktober 1930.)

Im September-Heft dieser Berichte¹⁾ gibt L. Vecchiotti an, daß er im 9,10-Dimercura-anthracen-dihydrid-9,10 den ersten, von Quecksilberatomen geschlossenen, heterocyclischen Körper dargestellt hat. Das ist ein Irrtum: Schon Hilpert und Grützner²⁾ haben aus 1,5-Dibrom-pentan und Natrium-amalgam, also auf dem analogen Wege wie Vecchiotti, das Quecksilber-*cyclo*-pentamethylen (I) dargestellt. Ebenso haben sie das Pentamethylen-1,5-diquecksilbersulfid (II) gewonnen. Schließlich erhielten Steinkopf, Bielenberg und Augustad-Jensen³⁾ aus Di-quecksilberchlorid-thiophenem und Jodnatrium Körper vom Typus des 2,5,2',5'-Di-quecksilber-dithienylens (III), in denen ebenfalls durch Quecksilber geschlossene Heteroringe vorliegen.



¹⁾ B. 63, 2275 [1930].

²⁾ B. 47, 186 [1914].

³⁾ A. 480, 63 [1923].