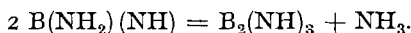
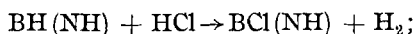
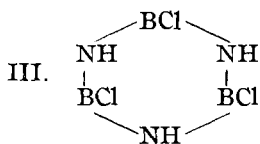


es bildet sich das Borimid:



e) Die Einwirkung von  $\text{H}_2\text{O}$  führt zunächst zum Trihydrat, in dem das  $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ -Molekül noch unversehrt enthalten ist; weiterhin zu einer Teilhydrolyse, bei der die Imidgruppen abgespalten werden und vermutlich Stoffe wie  $\text{BH}(\text{OH})_2$  auftreten; schließlich zu vollständiger Hydrolyse unter Bildung von Borsäure und Wasserstoff.

f) Die Wechselwirkung zwischen dem Trihydrat und  $\text{HCl}$  geht nach der in der Chemie der B-Hydride nicht ungewöhnlichen Art unter Ersetzung des an B gebundenen H durch Cl vor sich; Schema:



es entsteht dabei wahrscheinlich die Verbindung III als Hydrat. Dieser Stoff entwickelt bei der hydrolytischen Zerstörung natürlich kein H mehr.

### 353. Alfred Stock und Erich Pohland: Borwasserstoffe,

#### X. 1): $\text{B}_2\text{H}_5\text{J}$ . Synthese des $\text{B}_4\text{H}_{10}$ .

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 5. August 1926; vorgetragen von Hrn. A. Stock in d. Sitzung am 12. Juli 1926.)

Die zwei einfachsten bekannten Borhydride sind  $\text{B}_2\text{H}_6$  und  $\text{B}_4\text{H}_{10}$ .  $\text{B}_4\text{H}_{10}$  bildet sich bei der Zersetzung des aus  $\text{B}_2\text{O}_3$  und Mg entstehenden „Magnesiumborides“ mit Säure in einer ihrem Wesen nach noch ungeklärten Reaktion; es ist das wichtigste Ausgangsmaterial für die Erforschung der einfachen flüchtigen B-Verbindungen.  $\text{B}_2\text{H}_6$  bildet sich daraus beim Erwärmen.

$\text{B}_2\text{H}_6$  und  $\text{B}_4\text{H}_{10}$  entsprechen in ihren Formeln dem Äthan und Butan. Wir hatten uns schon früher die Frage vorgelegt, ob zwischen ihnen dieselben konstitutionellen Zusammenhänge bestehen, wie zwischen diesen beiden gesättigten Kohlenwasserstoffen. Gleich nach Auffindung der Bromierungs- und Chlorierungsprodukte des  $\text{B}_2\text{H}_6$  versuchten wir,  $\text{B}_2\text{H}_5\text{Br}$  mit Na in Reaktion zu bringen, um so  $\text{B}_4\text{H}_{10}$  aus  $\text{B}_2\text{H}_6$  aufzubauen<sup>2)</sup>:  $2 \text{B}_2\text{H}_5\text{Br} + 2 \text{Na} = \text{B}_4\text{H}_{10} + 2 \text{NaBr}$ . Damals wollte diese „Wurtzsche Reaktion“ nicht gelingen. Jetzt kamen wir zum Ziel, indem wir  $\text{B}_2\text{H}_5\text{J}$  mit Na-Amalgam reagieren ließen.



Die Einwirkung von J auf  $\text{B}_2\text{H}_6$  lieferte hauptsächlich  $\text{BJ}_3$  und ölige Produkte, mit denen wenig anzufangen war. Dagegen ließ sich  $\text{B}_2\text{H}_5\text{J}$  aus  $\text{HJ}$  und  $\text{B}_2\text{H}_6$  verhältnismäßig gut darstellen:  $\text{B}_2\text{H}_6 + \text{HJ} = \text{B}_2\text{H}_5\text{J} + \text{H}_2$ . Die Reaktion erfolgte bei  $50^\circ$  schon ohne Katalysator, also wesentlich leichter als zwischen  $\text{B}_2\text{H}_6$  und  $\text{HBr}$ , wo es höherer Temperatur und eines Katalysators ( $\text{AlBr}_3$ ) bedarf<sup>3)</sup>.

Ein Beispiel für die Darstellung des  $\text{B}_2\text{H}_5\text{J}$ : In ein mit einer Capillare versehenes, mit der Vakuum-Apparatur verbundenes Glasgefäß von 150 ccm Inhalt wurden 23.4 ccm<sup>4)</sup>

1) IX.: Voranstehende Mitteilung.    2) B. 47, 3140 [1914].

3) B. 56, 799 [1923].    4) Alle Gasvolumina auf  $0^\circ$ , 760 mm bezogen.

$B_2H_6$  und 18.9 ccm  $HJ^5$ ) hineindestilliert, wobei ein auf  $-60^\circ$  gehaltener „Hg-Fänger“ das Mitkondensieren von Hg-Dämpfen verhinderte ( $B_2H_5J$  ist überaus empfindlich gegen Hg). Das Rohr wurde abgeschmolzen, 12 Stdn. auf etwa  $50^\circ$  erwärmt, durch Verkitten wieder mit der Vakuum-Apparatur verbunden, mit flüssiger Luft gekühlt und durch Abbrechen der Capillare mit dem Vakuum-Rohröffner geöffnet. Es fanden sich 11.3 ccm H vor. Im übrigen bestanden die Reaktionsprodukte aus unverändertem  $B_2H_6$  und  $HJ$ , aus  $B_2H_5J$ , kleinen Mengen weiterjodiertem  $B_2H_6$  und aus  $BJ_3$ . Scheidung durch Destillieren und fraktioniertes Kondensieren: Destillationsgut langsam bis auf  $-30^\circ$  erwärmt; Vorlage I.:  $-120^\circ$ , II.:  $-155^\circ$ , III.:  $-185^\circ$  (flüssige Luft).  $BJ_3$  blieb zurück. In I 4.8 ccm ziemlich einheitliches  $B_2H_5J$ , in II 8.9 ccm unverbrauchtes  $HJ$  (durch  $H_2O$  restlos zu absorbieren), in III 16.1 ccm unangegriffenes  $B_2H_6$  (Tensionen stimmten auf  $B_2H_6$ ; für weitere  $B_2H_5J$ -Darstellungen verwendet). Zur Trennung des  $B_2H_5J$  von den beigemengten höheren Jodierungsprodukten sammelten wir die  $B_2H_5J$ -Fraktionen vieler Darstellungen und reinigten sie durch wiederholte fraktionierte Kondensation: Destillationsgut:  $-30^\circ$  bis  $-40^\circ$ ; Vorlage I.:  $-60^\circ$ , II.:  $-115^\circ$  bis  $-120^\circ$ , III.:  $-185^\circ$ . Das  $B_2H_5J$  kondensierte sich, reiner und reiner werdend, in II.

$B_2H_5J$  ist eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit von geringer Beständigkeit. Es reagiert schon mit Spuren Hg unter Bildung von rotem  $HgJ_2$ . Andererseits zerfällt es bereits in der Kälte ziemlich schnell auch in der Richtung  $B_2H_5J \rightarrow B_2H_6 + BJ_3$ .

Wir haben hier dieselbe Erscheinung, die man am  $B_2H_5Cl$  und  $B_2H_5Br$  beobachtet und die sich auch bei entsprechenden Verbindungen anderer Elemente findet<sup>6)</sup>: Unbeständigkeit teil-halogenierter Hydride und Umlagerung in Hydrid und Halogenid.

Diese Zersetzlichkeit erschwerte die Feststellung der physikalischen Konstanten und die Handhabung des  $B_2H_5J$  beträchtlich. Wir mußten die Präparate zwischen den Messungen und Versuchen immer in flüssiger Luft aufbewahren.

Schmelzpunkt:  $-110^\circ$ .

Dichten:  $D_{-112^\circ}$  (fest) = 2.0;  $D_{-108^\circ}$  (flüssig) = 1.8.

Gasdichte: 1 ccm wiegt (auf  $0^\circ$ , 760 mm bezogen) 6.89 mg; daraus berechnet sich das Molekulargewicht zu 154.4 (theoretisch: 153.6).

$0^\circ$ -Tension eines frisch gereinigten Präparates: 78 mm; sie steigt infolge der  $B_2H_6$ -Bildung stetig, bald auf 100 mm und höher. Die folgenden Tensionwerte können daher nur annähernd genau sein:

$-100^\circ < 1$  mm;  $-58^\circ$  3 mm;  $-29.5^\circ$  18 mm;  $-27^\circ$  20 mm;  $-12^\circ$  45 mm.

$B_2H_5J$  ähnelt in Schmelzpunkt und Flüchtigkeit dem  $C_2H_5J$ . Dasselbe gilt übrigens für  $B_2H_5Br$  und  $C_2H_5Br$ , sowie auch für  $B_2H_6$  und  $C_2H_6$ :

	$B_2H_5J$	$C_2H_5J$	$B_2H_5Br$	$C_2H_5Br$	$B_2H_6$	$C_2H_6$
Schmelzpunkt:	$-110^\circ$	$-111^\circ$	$-104^\circ$	$-119^\circ$	$-166^\circ$	$-172^\circ$
Siedepunkt:	—	—	—	—	$92^\circ$	$89^\circ$
Tension:	( $0^\circ$ ) 8 cm	4 cm	( $-20^\circ$ ) 16 cm	6 cm	—	—

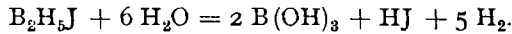
Die Selbstzersetzung des  $B_2H_5J$  verläuft ohne H-Entwicklung. Sie wird durch Hg beschleunigt, findet aber auch bei Abwesenheit von Hg statt.

<sup>5)</sup> Nach Ruff (B. 41, 3741 [1908]) aus Jodwasserstoff-Lösung von der Dichte 1.96 mit  $P_2O_5$  dargestellt; sorgfältig getrocknet und durch fraktionierte Kondensation im Vakuum gereinigt; Vorrat dauernd in flüssiger Luft aufbewahrt.

<sup>6)</sup> vergl. Stock: „Das Verhalten der Nichtmetall-Hydride gegenüber Chlor“, B. 53, 837 [1920].

2.18 ccm (Gas) B<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J enthielten, in ein 10-ccm-Rohr eingeschmolzen, nach 3 Wochen 1.1 ccm B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> und nur noch 0.5 ccm unverändertes B<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J.

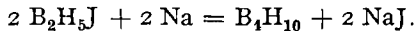
An der Luft raucht B<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J, ohne sich zu entzünden. Es riecht stechend und zugleich dumpf nach Borhydrid. Durch H<sub>2</sub>O wird es in wenigen Sekunden quantitativ hydrolysiert:



Hierauf gründete sich die Analyse. Wir fanden z. B. beim Zersetzen von 1.09 ccm B<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J durch 2-stdg. Behandeln mit 1 ccm H<sub>2</sub>O im Einschlußrohr 5.58 ccm H (ber. 5.45 ccm) und 11.2 mg AgJ, entspr. 1.07 ccm J (Gas; ber. 1.09 ccm).

#### Synthese des B<sub>4</sub>H<sub>10</sub> aus B<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J.

Anfängliche Versuche, das J mit Ag und Hg zu entfernen, scheiterten: Bei gewöhnlicher Temperatur störte die schnelle B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>-Bildung; in der Kälte verliefen die Reaktionen nicht oder zu langsam. Erst die Anwendung von Na-Amalgam bei möglichst tiefer Temperatur führte zur Reaktion:



Einer der entscheidenden Versuche sei beschrieben: Wir schüttelten 7.5 ccm (Gas) B<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J mit einer Lösung von 8.0 mg Na (entsprechend 7.8 ccm „Na“-Gas) in 2 ccm Hg im Einschlußrohr 45 Min. bei -35°. Auf dem Hg schied sich ein grauschwarzes Pulver aus. Es hatte sich 0.1 ccm H (von unvermeidlichen Spuren H<sub>2</sub>O herrührend) gebildet. Die flüchtigen Reaktionsprodukte bestanden im übrigen aus unverändertem B<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J, aus B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> und B<sub>4</sub>H<sub>10</sub>. Sie wurden fraktionierter Kondensation unterworfen: Vorlage I: -140°, II: -185°. In II kondensierten sich 2.87 ccm B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (durch Tensionsmessungen und Hydrolyse identifiziert). Kondensat I (B<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J, B<sub>4</sub>H<sub>10</sub>) wurde 3 Min. mit einigen ccm H<sub>2</sub>O bei 0° geschüttelt. B<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J wird durch H<sub>2</sub>O schnell, B<sub>4</sub>H<sub>10</sub> viel langsamer zersetzt<sup>7)</sup>.

Das Gas bestand nunmehr nur noch aus B<sub>4</sub>H<sub>10</sub> und H<sub>2</sub>O-Dampf. Das H<sub>2</sub>O wurde durch weitere fraktionierte Kondensation beseitigt: Destillationsbad -40°; Vorlage I: -100°, II: -185°. In I wurde das H<sub>2</sub>O zurückgehalten; in II kondensierte sich reines B<sub>4</sub>H<sub>10</sub> (0.53 ccm). Untersuchung dieses Kondensates (die eingeklammerten Werte sind die Konstanten des B<sub>4</sub>H<sub>10</sub>):

Schmelzpunkt: -120.8° (-120.0°);

Tensionen: -113.4° -89.3° -74.9° -68.3° -60.2° -57.8°  
0.3 (0.2) 1.3 (1.3) 4.2 (4.1) 7.0 (6.9) 12.0 (12.2) 15.8 (16.0) mm.

Die Substanz wurde durch 12-stdg. Erhitzen mit H<sub>2</sub>O auf 85° hydrolysiert. Entwickelt: 5.91 ccm H (für 0.53 ccm B<sub>4</sub>H<sub>10</sub> berechnet: 5.83 ccm H). In der Lösung B titriert<sup>8)</sup>: Gef. 2.12 ccm B (als Gas berechnet), ber. 2.12 ccm B.

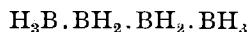
Die Identität des hier erhaltenen Hydrides mit dem B<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, das aus dem sog. Magnesiumborid mit Säure entsteht, ist somit bewiesen. Die Ausbeute an B<sub>4</sub>H<sub>10</sub> beträgt bei dem besprochenen Versuch über 30% der Theorie,

<sup>7)</sup> Untersuchung der wäßrigen Lösung: 8.56 ccm H waren entwickelt; die Lösung enthielt (11.5 mg AgJ gefunden) 1.1 ccm J (als Gas berechnet), entspr. 1.1 ccm B<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J, die bei der Hydrolyse 5.5 ccm H entwickelt haben mußten. 3 ccm H entstammten also der Hydrolyse des B<sub>4</sub>H<sub>10</sub>.

<sup>8)</sup> Die Genauigkeit der Titration wurde durch Anwendung von Mikro-büretten gesteigert.

wenn man vom angewandten  $B_2H_5J$  die Menge abzieht, die unverändert geblieben oder in  $B_2H_6$  übergegangen war.

Stellt man sich auf den Boden der üblichen organischen Struktur-Betrachtungen, so muß man auf Grund der Tatsache, daß  $B_4H_{10}$  aus  $B_2H_5J$  nach der Wurtz'schen Reaktion aufzubauen ist, dem  $B_4H_{10}$  die dem normalen Butan entsprechende Struktur:



zuschreiben. Hierbei wird vorausgesetzt, daß  $B_2H_6$  in seiner Struktur dem Äthan entspricht. Dies ist aus mehreren Gründen wahrscheinlich, wie wir in der XI. Mitteilung zeigen werden.

Es sei daran erinnert, daß sich  $B_4H_{10}$ , allerdings in winzigen Mengen, auch von selbst aus  $B_2H_6$  bildet (vergl. die VIII. Mitteilung):  $2 B_2H_6 = B_4H_{10} + H_2$ .

Mit den höheren Jodierungsprodukten, die neben  $B_2H_5J$  aus  $B_2H_6$  und  $HJ$  entstehen, haben wir uns wenig beschäftigt. Ihre Untersuchung und Trennung waren durch die kleinen Substanzmengen erschwert. Die Fraktionierung zeigte die Anwesenheit verschiedener leicht veränderlicher Stoffe (darunter Verbindungen, die bei etwa  $-45^\circ$  und oberhalb  $0^\circ$  schmolzen). Bei dieser Gelegenheit stellten wir übrigens fest, daß reines  $BJ_3$  bei  $48.1^\circ$  schmilzt, nicht bei  $43^\circ$ , wie man bisher annahm<sup>9)</sup>.

Wir danken der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Unterstützung, die sie diesen Arbeiten weiterhin zuteil werden ließ.

Frl. Käte Schmidt hat uns bei den Versuchen mit unermüdlicher Hingabe und mit großem Geschick geholfen.

### 354. Alfred Stock: Borwasserstoffe, XI.<sup>1)</sup>: Strukturformeln der Borhydride.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 5. August 1926; vorgetragen von Hrn. A. Stock in d. Sitzung am 12. Juli 1926.)

$B_2H_6$  wurde optisch untersucht und mit den entsprechenden Hydriden  $C_2H_6$  und  $Si_2H_6$  verglichen:

Hr. H. Mark führte eine Röntgen-Strukturanalyse der festen Hydride durch Aufnahme der Cu-, Fe-, Zn-Debye-Scherrer-Diagramme aus. Das Ergebnis ist bereits veröffentlicht worden<sup>2)</sup>. Fig. 2 veranschaulicht

<sup>9)</sup> Moissan, C. r. **112**, 717 [1891].

<sup>1)</sup> X.: Voranstehende Mitteilung.

<sup>2)</sup> H. Mark und E. Pohlend, Ztschr. Krystallogr. **62**, 103 [1925]. — Diese Mitteilung, in der die Ergebnisse der Untersuchung des  $Si_2H_6$  fortgelassen wurden, weil sie wenig Quantitatives brachten, sei hier durch einige apparative Angaben ergänzt (siehe Fig. 1): Es mußte mit sehr wenig, einigen Milligrammen, Substanz unter Ausschluß von Luft,  $H_2O$  und Fett gearbeitet werden. Der Innenraum des Vakuum-Zylinders A ist durch die Glas-Spirale B mit Rohr C und der feinen Capillare D (1 mm weit, 3 cm lang,  $1/100$  mm Wandstärke) verbunden. Der mit Ramsay-Fett gedichtete Schliff E stellt die Verbindung mit der gläsernen Aufnahmekammer (5.7 cm Durchmesser) her. An dieser befinden sich: ein weiter, bei F eingeschliffener, mit Marineleim gedichteter, stöpselartiger Deckel; in einem seitlichen Schliffansatz (ebenfalls mit Marineleim gedichtet) das Messingrohr G (bei H Schlitz,  $1 \times 4$  mm, mit Al-Folie; im übrigen mit Pb-Schirm abgedeckt),