

Denn sonst müsste der gelbe Ammoniakkörper beim Behandeln mit flüssigem Ammoniak ungelöstes Imid hinterlassen und andererseits beim Durchleiten eines indifferenten Gases das doch so leicht flüchtige Ammoniumsulfid abgeben. Beides ist nicht der Fall. Entweichen von Ammoniak und Schwefelwasserstoff findet, wie wir es seiner Zeit schon veröffentlicht haben, erst bei Temperaturen oberhalb 100° statt.

Es ist also ausgeschlossen, dass der Körper $B_2S_3, 6NH_3$ ein einfaches Gemenge ist. Wir glauben vielmehr, dass auch zwischen Borsulfid und Ammoniak ähnliche Reactionen vor sich gehen, wie sie in der voranstehenden Mittheilung für Ammoniak und Phosphorpentasulfid beschrieben sind. Mit diesbezüglichen Versuchen sind wir beschäftigt.

Merkwürdig erscheint uns übrigens die Angabe des Hrn. Joannis, dass er bei Temperaturen bis 440° aus dem anfangs gebildeten Borsamid das Imid erhalten hat, während das von uns dargestellte Borsimid schon von 125° an Ammoniak abzuspalten begann.

67. E. Heintschel: Ueber eine Formel des Triphenylmethyls mit vierwerthigem Kohlenstoff.

(Eingeg. am 16. Jan. 1903; in der Sitzung vorgetr. von Hrn. C. Liebermann.)

Auf Grund seiner schönen Arbeiten, die ihn zu dem sogenannten Triphenylmethyl führten, betrachtet Gombert¹⁾ diese Verbindung als freies Radical und nimmt in ihr ein dreiwertiges Kohlenstoffatom an. Bei dem schroffen Widerspruch, in welchem diese Formulierung zu den Grundlagen der Theorie steht, auf der sich heute noch die ganze organische Chemie aufbaut, möchte ich durch folgende Betrachtungen zu zeigen versuchen, dass die Gombert'sche Verbindung auch mit Beibehaltung der Lehre vom vierwerthigen Kohlenstoff formulirbar erscheint.

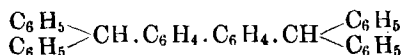
Zunächst ist der Beweis Gombert's²⁾, dass das Triphenylmethyl wirklich die monomolekulare Formel $C_{19}H_{15}$ besitzt, doch noch ganz unsicher. Will man der Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode wirklich einen so entscheidenden Werth beilegen, so sind die von Gombert aus seinen Bestimmungen abgeleiteten Molekulanzahlen doch keineswegs beweisend. Während nämlich die Formel $C_{19}H_{15}$ zu der Molekulargrösse 243 und die verdoppelte Formel zur Molekulargrösse 486 führt, findet Gombert die Zahlen 330 und 372, im Mittel also 351. Diese Zahl steht von der für die monomolekulare Formel er-

¹⁾ Diese Berichte **33**, 3150 [1899]; **34** 2727 [1900]; **35** 1822, 3914 [1901].

²⁾ Diese Berichte **34**, 2731 [1900].

forderten um 108, für die der dimolekularen Formel um 135 Einheiten ab, liegt also fast in der Mitte. Es handelt sich also nicht um ein »etwas zu hoch« gefundenes Molekulargewicht, wie Gombert meint, sondern diese Bestimmungen gestatten überhaupt nicht, irgend einen Schluss zu ziehen.

Dass das Triphenylmethyl allerdings nicht, wie man ursprünglich annehmen konnte, ein durch die 6 Phenyle besonders brüchig gewordenes Hexaphenyläthan sein kann, ist erwiesen, seitdem diese Verbindung durch die Arbeit von Ullmann und Borsum¹⁾ bekannt geworden ist und sich als sehr stabil erwiesen hat. Auch die folgende, von diesen Autoren angedeutete Formel:



befriedigt nicht, da es sich bei ihr um ein Diphenylderivat handeln würde, das durchaus beständig sein dürfte.

Die gegen die Kehrman'sche Hypothese²⁾ einer desmotropen Form des Triphenylchlormethans



von v. Baeyer und Villiger³⁾ erhobenen Einwände dürften der folgenden Formulierung des Triphenylmethyls nicht im Wege stehen, insofern diese die Kehrman'sche desmotrope Formel nur als eine nicht gerade nothwendige Zwischenstufe der Kürze wegen heranzieht.

Denkt man sich aus zwei Molekülen dieser desmotropen Form die Chloratome fortgenommen und die beiden Reste verbunden, so erhält man die folgende Formel des Triphenylmethyls:



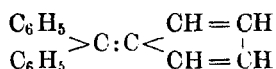
welche ich für die bisher einwandfreieste für diese Verbindung ansehe.

Diese Formel enthält zwei chinonartig aufgelöste Kerne, deren gemeinsame Bindung an einem der Chinon-*p*-Kohlenstoffatome liegt. Die Folge einer derartigen Atomgruppierung dürfte zunächst eine sehr geringe Beständigkeit sein. Hieraus würde sich dann die Additionsfähigkeit des Triphenylmethyls, z. B. die Aufnahme von Chlor oder Jod unter Uebergang in Triphenyl-Chlor- bzw. Jod-Methan schon in der Kälte, und auch die Bildung des Peroxydes ohne Weiteres erklären. Im ersteren Fall würde nämlich das Chlor an den doppelt gebundenen Methankohlenstoff treten, wodurch unter Aufhebung der Doppelbindung

¹⁾ *ibid.* 35, 2877 [1901].

²⁾ Diese *Berichte* 34, 3815 [1900]. ³⁾ *ibid.* 35, 1189, 3013 [1901].

der bis dahin aufgelöste Benzolkern sich wieder herstellt, unter gleichzeitigem Zerfall des Moleküls in die beiden Hälften. Auch der auffallende Umstand, dass das Triphenylmethyl in Lösung intensiv gelb gefärbt ist, lässt sich auf diesen chinonartigen Bau des Kohlenwasserstoffs zurückführen. Der Grund der Färbung wäre hier ein ähnlicher, wie ihn Graebe¹⁾ für seine gefärbten Kohlenwasserstoffe und namentlich Thiele²⁾ für seine farbigen Fulvene, z. B. das Diphenylfulven:



annimmt.

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

68. R. Scholl und F. Kačer: Die Aldoximierung der Benzolhomologen durch Knallquecksilber und Aluminiumoxychlorid.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 17. Januar 1903.)

Während sublimirtes Aluminiumchlorid mit Benzol und Knallquecksilber fast ausschliesslich Benzonitril bildet³⁾, entsteht bei Verwendung einer Pulvermischung von sublimirtem mit krystallwasserhaltigem Chlorid und Aluminiumhydrat vorwiegend Benzaldoxim⁴⁾, neben Benzonitril, sowie kleinen Mengen Benzaldehyd und Benzamid. Die Entstehung des Benzaldoxims wird offenbar vermittelt durch aus dem sublimirten und wasserhaltigen Chlorid sich bildendes Aluminiumoxytetrachlorid, Al_2OCl_4 . Das Aluminiumhydrat dient nur dazu, das Zusammenbacken der Pulvermischung zu verhindern.

Es hat sich nun gezeigt, dass die Reaction bei den Benzolhomologen leichter eintritt und mit grösserer Geschwindigkeit verläuft als beim Benzol selbst — was bei der Reactionsträgheit des Letzteren bei Aluminiumchlorid-Synthesen im Vergleich mit seinen Homologen vorauszusehen war —, und dass wohl aus diesem Grunde bei Versuchen zur Synthese der homologen Benzaldoxime vorwiegend Nitrile entstehen, wenn man nicht die Wirkung der Pulvermischung dadurch abschwächt, dass man das wasserhaltige Aluminiumchlorid vermehrt.

¹⁾ Diese Berichte 25, 3146 [1892]. ²⁾ Diese Berichte 33, 666 [1900].

³⁾ Scholl, diese Berichte 36, 10 [1903].

⁴⁾ Scholl, diese Berichte 32, 3492 [1899].