

2. Bei dieser Reaction entstehen je nach den angewandten Mengen der drei Componenten Pentose, Phloroglucin und Salzsäure, 1, 2 oder 3 Absorptionsstreifen nebeneinander.

3. Den drei Streifen entsprechen höchstwahrscheinlich drei Verbindungen, von denen jede durch einen Absorptionsstreifen charakterisiert ist. Dies wird dadurch bewiesen, dass man drei Lösungen darstellen kann, von denen jede nur einen der drei Streifen zeigt.

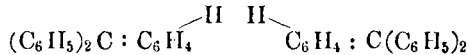
4. Beim Erhitzen mit Salzsäure gehen die andere Streifen zeigenden Lösungen in solche über, die allein den Streifen im Gelb, d. h. den Pentosenstreifen, besitzen.

Mittheilung aus dem agricultur-chemischen Laboratorium der Universität Göttingen.

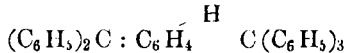
122. A. E. Tschitschibabin: Zur Frage nach der Structurformel des Triphenylmethyls.

(Eingegangen am 2. Februar 1905.)

In meiner Abhandlung<sup>1)</sup>, welche die Structur des bekannten Gomberg'schen »Triphenylmethyls« betrifft, habe ich die Gründe angeführt, die nach meiner Meinung dafür sprechen, dass dieser Kohlenwasserstoff die Constitution des Hexaphenyläthans,  $(C_6H_5)_3C.C(C_6H_5)_3$ , besitzt. Ausser dieser Formel und der Triphenylmethylformel  $(C_6H_5)_3C.$ , war noch von Heintschel<sup>2)</sup> die chinoide Formel:



vorgeschlagen; ausgehend von meiner Arbeit, welche für den Kohlenwasserstoff von Ullmann und Borsum die Structur als Benzhydryl-tetraphenylmethan festsetzt, hat Jacobson<sup>3)</sup> nunmehr eine mittlere Formel zwischen Heintschel's chinoïder Formel und der Formel des Hexaphenyläthans aufgestellt. Diese Formel:



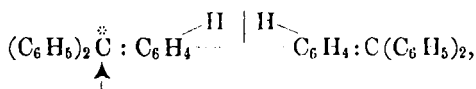
kann monochinoïd genannt werden im Gegensatz zur bichinoïden Formel von Heintschel und zur nichtchinoïden Hexaphenyläthan-Formel.

Man muss zugeben, dass die Isomerisation des Kw. G. zum Kw. U. + B. bei Annahme einer von den beiden chinoïden Formeln eine gute Erklärung in der Analogie mit den Umlagerungen der

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 4709 [1904].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 36, 320, 579 [1903].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 38, 196 [1905].

structur-ähnlichen Chinole findet. In dieser Hinsicht hat aber die monochinoide Formel keinen besonderen Vorzug vor der bichinoiden; lässt man die Letztere zu, so muss die Isomerisation in der Wanderung der zweiten Molekülhälfte zu demjenigen Kohlenstoffatom bestehen, welches durch \* bezeichnet ist:



wobei gleichzeitig die Isomerisation der beiden Hälften in die aromatische Form stattfinden muss. Gegen die bichinoide Formel spricht aber bis zu einem gewissen Grade der Umstand, dass man von einem Körper solcher Structur die leichte Umwandlung in den Kohlenwasserstoff  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  erwarten könnte, eine solche Umwandlung aber bis jetzt noch nicht beobachtet worden ist.

Dennoch giebt es einige Gründe, die gegen die chinoïden Formel sprechen.

Erstens besteht ohne jeden Zweifel der engste Zusammenhang zwischen den Haloïdverbindungen des Triphenylmethyls und dem Kw. G. Dieser Zusammenhang äussert sich in der aussergewöhnlichen Leichtigkeit der Bildung des Kw. G. aus den Triphenylmethylhaloïdverbindungen durch Einwirkung sogar solcher Metalle, wie Silber, für welches (wie auch für dessen Haloïdsalze) kaum irgend welche isomerisirende Wirkung zugelassen werden kann. Auch die rückwärtigen Uebergänge zu den Triphenylmethylverbindungen vollziehen sich mit ungemeiner Leichtigkeit. So umwandlungsfähig die Chinole auch sind, so halte ich doch die tiefgreifende molekulare Umlagerung, welche von Jacobson für die Bildung des Peroxyds unter dem Einflusse nur des Luftsauerstoffs angenommen wird, für wenig wahrscheinlich. Da die chinoïde Structur der Triphenylmethylhaloïdverbindungen nach den Arbeiten von Baeyer und Villiger<sup>1)</sup> wenig wahrscheinlich ist, so ist auch die chinoïde Structur für den Kw. G. nicht sehr wahrscheinlich<sup>2)</sup>.

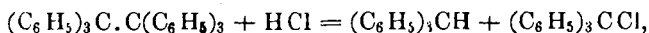
Andererseits giebt es jetzt kaum Gründe, die Existenzfähigkeit eines solchen Kohlenwasserstoffs, wie des Hexaphenyläthans, zu bezweifeln, nachdem es sich erwies, dass die Derivate des Tetraphenylmethans nicht nur existenzfähig, sondern vielmehr ganz beständig sind und oft ungemein leicht sich bilden. Das Letztere bezieht sich auch auf andere Derivate des Triphenylmethans, in welchen das Wasserstoff-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 3018 [1902].

<sup>2)</sup> In dieser Hinsicht gestattet die bichinoïde Formel eine bessere Erklärung, als die monochinoïde, vom Standpunkte der Thiele'schen Partialvalenzentheorie (Heintschel, l. c.).

atom der Methingruppe durch Radicale von grossem Gewicht ersetzt wird.

Schliesslich kann die Umwandlung des Hexaphenyläthans in das Benzhydryltetraphenylmethan — abgesehen von der von Jacobson besprochenen Analogie mit der Semidinuumlagerung — noch durch eine Addition der Elemente der Chlorwasserstoffmolekel (oder analog auch anderer Molekeln), die zur Bildung von Triphenylmethan und Triphenylchlormethan führt:



mit nachfolgender Condensation unter Ausscheiden des Chlorwasserstoffs erklärt werden<sup>1)</sup>.

Wenn auch diese Ueberlegungen die nichtchinoide Hexaphenyläthanformel für mich sehr wahrscheinlich machen, so scheiden sie die Frage doch freilich nicht endgültig aus, besonders wenn man die Möglichkeit der leichten, gegenseitigen Umwandlung (Tautomerieart) der zwei oder aller drei Formen, d. h. der nichtchinoisden und der beiden chinoiden, zugiebt. In der That müssen die Anhänger der chinoiden Formeln solche Umwandlungen (wenigstens in gewissen Momenten der Reactionen) auch zulassen. In letzterem Falle aber wird die Entscheidung der Frage zu Gunsten einer von diesen Formen sehr schwer, da die Auffindung von Unterscheidungsmethoden der verschiedenen tautomeren Formen zu den feinsten Aufgaben der Experimentalchemie gehört, welche sich den Chemikern zur Lösung bieten. Die in diesem Sinne endgültige Lösung der Frage müssen zukünftige eingehende experimentale Untersuchungen herbeischaffen, unter anderen die Untersuchung der *p*-substituirten Derivate des Kw. G., wie auch die Untersuchung der chinoiden Kohlenwasserstoffe, zu welcher der Anfang von Thiele gelegt wurde.

Petrowskoje Rasumowskoje, Landwirthschaftliches Institut.  
29. (16.) Januar 1905.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 4711 [1904].