

Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der
Universität Zürich.

Ueber Siliconium-, Boronium- und Titanoniumsalze;
von *Walther Dilthey*.

(Zum Theil gemeinschaftlich mit *F. Eduardoff* und
F. J. Schumacher.)

(Eingelaufen am 13. November 1905.)

Da in neuerer Zeit besonders durch die Arbeiten von Baeyer¹⁾ und Werner²⁾ das Problem der Oniumsalze einer lebhaften Discussion unterworfen wird, halten wir es für zweckmässig, zusammenfassend auf eine neue grosse Reihe von Verbindungen hinzuweisen, welche unzweifelhaft in die Klasse der Oniumsalze gehören. Es erscheint dies um so eher am Platze, als erst kürzlich A. Baeyer³⁾ auf die Unvollständigkeit der Versuche hinwies, die speciell in der Gruppe des Kohlenstoffs und Bors des periodischen Systems in Bezug auf Salzbildung bis heute vorliegen.

„Unter *Oniumsalzen* verstehen wir solche Verbindungen höherer Ordnung, in welchen ein Metalloïd als Centralatom der positiven Salzcomponente fungirt.“

Diese Definition hat die Vortheile:

1) nichts auszusagen über die *Natur* der Gruppen oder die Bindungsverhältnisse des positiven Salzcomplexes, die sehr verschieden sein können, und

2) den Oniumsalzbegriff an die *Metalloïdnatur* des Centralatoms zu heften, indem solche Elemente, die durch ihren metallischen Charakter überhaupt zum Träger des positiven Elektrons in Salzen bestimmt sind, ausgeschaltet werden.

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 569 (1905) mit Literatur.

²⁾ Diese Annalen **322**, 280.

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 569 (1905).

Es ist selbstverständlich, dass Uebergangselemente, wie Zinn, Titan u. s. w. auch in Bezug auf die Oniumsalzbildung Abstufungen zeigen werden, auf die auch in dieser Arbeit aufmerksam gemacht wird.

Als wichtigstes Ergebniss der oben citirten Abhandlungen haben wir die Feststellung zu betrachten, dass die Oniumverbindungen in zwei grosse Klassen zerfallen, die sich scharf von einander unterscheiden:

- 1) Oniumsalze der Stickstoff-, Sauerstoff- und Halogen-
gruppe, die man auch als Additions- oder Anlagerungs-
salze bezeichnen kann.

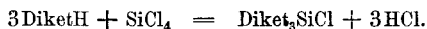
Es gehören hierher die Ammonium-, Phosphonium-,
Arsonium-, Stibonium-, Oxonium-, Sulfonium-, Seleno-
nium-, Telluronium- und Jodoniumsalze.

- 2) Oniumsalze der Kohlenstoff- und Borgruppe, die man
auch als Substitutionssalze bezeichnen könnte.

Speciell der Ausbau der zweiten Klasse ist Gegenstand dieser Arbeit, da es gelungen ist, zu den bisher allein bekannten Carboniumsalzen noch Siliconium-, Boronium- und, wenn auch in beschränktem Masse, Titanoniumsalze aufzufinden.

Bildungsweise der neuen Oniumsalze.

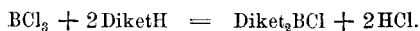
Wie früher gezeigt werden konnte⁴⁾, reagirt Siliciumtetrachlorid mit 1,3-Diketonen, gleichgültig wieviel von beiden Reagentien mit einander in Reaction gebracht wird, immer nach folgender Gleichung:



Bei Verwendung von Titanetetrachlorid sind wir berechtigt, auf ganz analoge Reaction zu schliessen⁵⁾,



und Borchlorid verhält sich ebenso:



⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 923, 1595, 3207 (1903).

⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 588 (1904).

Es fällt ohne Weiteres auf, dass diese Reaction weder in einem weniger vorgerückten Stadium, etwa bei der Bildung von Monosubstitutionsproducten, angehalten, noch bis zum Ersatz des letzten Halogenatoms durchgeführt werden kann.

Die Reaction ist allgemein für alle 1,3-Diketone, welche Neigung zeigen, in die Enolform überzugehen und tritt um so leichter ein, je beständiger diese Enolform ist. So verläuft die Einwirkung am stürmischsten mit Acetylaceton, während Malonsäureester selbst ohne Lösungsmittel nicht reagirt, und wenn man seine Mononatriumverbindung mit Siliciumchlorid in ätherischer Lösung in Reaction bringt, so lässt sich nach dem Abfiltriren vom ausgeschiedenen Kochsalz zwar ein siliciumhaltiger, unbeständiger, organischer Körper bemerken; ein Siliconiumsalz ist derselbe jedoch nicht.

Die Salznatur der neuen Verbindungen.

Der Gedanke, dass die nach den oben beschriebenen Reactionen entstehenden Verbindungen Salze seien, wurde dadurch geweckt, dass dieselben ein auffallendes Additionsvermögen für Metallhalogenide zeigen und Verbindungen liefern, die ganz den Typen normaler Doppelsalze entsprechen: z. B. $[\text{Ac}_3\text{Si}]\text{FeCl}_4$, $[\text{Ac}_3\text{Si}]_2\text{PtCl}_6$, $[\text{Ac}_2\text{B}]\text{FeCl}_4$, $[\text{Ac}_2\text{B}]_2\text{SnCl}_6$, $[\text{Ac}_3\text{Ti}]\text{FeCl}_4$ u. s. w. Als es dann noch allgemein gelang, Perjodide z. B. $[\text{Ac}_3\text{Si}]\text{J}_3$, $[\text{Aetac}_3\text{Si}]\text{J}_3$, $[\text{Ac}_2\text{B}]\text{J}_3$, sowie zahlreiche einfache Salze $[\text{Ac}_3\text{Si}]\text{J}$, $[\text{Dibenz}_3\text{Si}]\text{Cl}$, $[\text{Dibenz}_3\text{Si}]\text{Br}$, $[\text{Benzac}_2\text{B}]\text{J}$, in einem Falle sogar Sulfat, $[\text{Dibenz}_3\text{Si}]\text{SO}_4\text{H}$, und Nitrat, $[\text{Dibenz}_3\text{Si}]\text{NO}_3$, zu isoliren, so war hiermit schon die Salznatur sichergestellt, denn alle diese Verbindungen bilden sich unter Erscheinungen, die bei normalen Ionenreactionen auftreten. Speciell bei dem beständigsten dieser Salze, dem Dibenzoylmethansiliconiumchlorid, $[\text{Dibenz}_3\text{Si}]\text{Cl}$, kann die Fällbarkeit des Chlors durch Silbernitrat in alkoholischer Lösung sehr leicht demonstriert werden. Folgende Umsetzung verläuft in Alkohol quantitativ:



Heute können wir noch eine kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Eisessig hinzufügen, die an dem vorher erwähnten Chlorid ausgeführt, lediglich die Hälfte des verlangten Molekulargewichts ergab, so dass auf vollständige elektrolytische Dissociation in diesem Lösungsmittel geschlossen werden muss. Leider können diese Salze in wässriger Lösung nicht untersucht werden, da sie in derselben allzu rasch in Keton und anorganische Säure gespalten werden. Leitfähigkeitsmessungen in Wasser erscheinen daher vorläufig ausgeschlossen. Dieser Mangel wird jedoch die Salznatur der Verbindungen gewiss nicht zu bezweifeln gestatten.

Es steht also fest, dass 1,3-Diketonreste im Stande sind, den Metalloïden Silicium, Bor und Titan basische Eigenschaften zu verleihen. In Bezug auf die Qualität der Gruppen weichen diese Oniumsalsze zwar von sämtlichen bekannten derartigen Salzen erheblich ab, trotzdem können wir sagen, dass sie zu den typischen Vertretern der Oniumsalsze gehören, denn die Salznatur steht auch bei den einfachsten Salzen, den Halogeniden, ausser Zweifel, was bei den Carboniumsalszen bekanntlich nicht der Fall ist. Daraus folgt gleichzeitig, dass es auf die *Natur* der Gruppen viel weniger ankommt als auf die Fähigkeit derselben, den ganzen Raum eines Centralatoms einzunehmen und dadurch als Ionen beständige Reste abzudrängen. Was die Phenylreste beim Silicium und Bor nicht zu Stande bringen, gelingt den grösseren 1,3-Diketonresten mit Leichtigkeit. (Es wird jedoch nöthig sein, das Triphenylsiliciumchlorid sowie das Diphenylborchlorid genauer in diesem Sinne zu untersuchen.)

Als wichtigste Aufgabe bleibt nun noch die unseren Salzen zu Grunde liegenden Basen zu isoliren, doch kennen wir vorläufig noch kein Lösungsmittel, welches zur Erreichung dieses Zieles geeignet wäre.

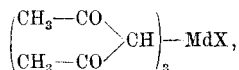
Nomenclatur.

Da der Name „Oniumsalsze“ für solche Salze gebräuchlich ist, in welchen ein Metalloïd als Centralatom des positiven

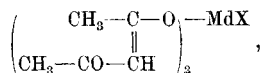
Ions fungirt und dies in den vorliegenden Salzen zweifellos der Fall ist, so schlagen wir vor, dieselben mit Siliconium-, Boronium- und Titanoniumsalze zu bezeichnen. Und zwar halten wir es für das Bequemste, an den einfachen Namen des Diketons das Metalloïd mit onium-Endung anzuhängen. Statt Triacetylacetonysiliconiumchlorid, $[\text{Ac}_3\text{Si}]\text{Cl}$, werden wir einfach Acetylacetonsiliconiumchlorid sagen, statt Tridibenzoylmethanilsiliconiumchlorid, $[\text{Dibenz}_3\text{Si}]\text{Cl}$, — Dibenzoylmethansiliconiumchlorid, wobei selbstredend der Diketonrest beim Silicium dreimal, beim Bor zweimal zu verstehen ist, was durch die Onium-endung ja schon zum Ausdruck kommt. Natürlich kann man die Zahl der Diketonreste auch voraussetzen, was besonders dann nöthig werden wird, wenn Salze mit verschiedenen Diketonresten erhalten werden können.

Constitution.

Betrachten wir nun die Constitution dieser Salze, so haben wir zunächst die Frage zu entscheiden, ob das Diketon in der Keto- oder der Enol-Form reagirt hat, mit anderen Worten, ob in den Salzen Metalloïd-Kohlenstoff, z. B.



oder Metalloïd-Sauerstoffbindung, z. B.



vorliegt.

Die Beantwortung dieser Frage ergibt sich unseres Erachtens aus folgenden Thatsachen:

- 1) Reagirt das leichtest enolisirende Diketon am leichtesten;
- 2) ist die Bindung des Diketonrestes mit dem Metalloïd-atom gegen hydrolysirende Agentien sehr unbeständig.

Nicht allein durch Wasser wird dieselbe nämlich gesprengt unter Rückbildung des Ketons und Ausscheidung von Kiesel-, Titan- oder Borsäure, sondern sogar ganz mässiges Erhitzen an feuchter Luft ist im Stande, das unveränderte Diketon aus

diesen Körpern zu entfernen, was besonders schön bei den Dibenzoylmethansiliconiumsalzen beobachtet werden kann. Ja, es gelingt in einzelnen Fällen bei unbeständigeren Derivaten, z. B. beim Acetylaceton-siliconiumsalz, Ac_3SiCl , durch sechs- bis achtstündiges Erhitzen auf $90\text{--}100^\circ$ mit wasserfreiem Chloroform im Einschlussrohre die Kieselsäure quantitativ abzuspalten. Wenn damit auch nicht gesagt sein soll, dass der Zerfall unbedingt durch ein Zerreißen des Moleküls zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff stattfindet, da immerhin die Möglichkeit vorhanden ist, dass sich durch Zersetzung des Diketonrestes Wasser bildet und dieses die Spaltung verursacht, so spricht dieser Versuch doch für die Si-O-Bindung, da die Si-C-Bindung unter diesen Umständen wahrscheinlich auch nicht verändert werden würde.

Im Gegensatz zu diesen Körpern sind die bereits bekannten organischen Silicium- bzw. Borverbindungen, in denen ohne Zweifel das Metalloïd an Kohlenstoff gebunden ist, z. B. $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$ u. s. w., von grosser Beständigkeit, vielfach unzersetzt destillierbar oder schmelzbar, gegen Wasser, was die Bindung des organischen Restes betrifft, vollkommen beständig, ja in fast allen Fällen, z. B. bei der Phenylsiliconsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiOOH}$, bei Phenylboroxyd, $\text{C}_6\text{H}_5\text{BO}$, bedarf es sogar der Sodaschmelze oder andauernden Erhitzens mit concentrirter Schwefelsäure, um die Substanz vollkommen zu zerstören. Man wird daher ohne Weiteres zugeben, dass die plausibelste Annahme für die Siliconiumsalze unbedingt die Metalloïd-Sauerstoffbindung ist.

3) Kommt bei den Titanoniumverbindungen überhaupt nur Titan-Sauerstoffbindung in Betracht.

Schon früher⁶⁾ wurde darauf hingewiesen, dass die Annahme von Titan-Kohlenstoffbindung so lange mindestens als verfrüht betrachtet werden müsse, als Alkyltitanverbindungen unbekannt sind. Wir haben in Folge dessen solche nach dem Grignard'schen Verfahren darzustellen versucht, jedoch ohne

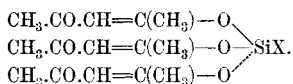
⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 588 (1904).

Erfolg und können daher unseren damaligen Schluss aufrecht halten. Derselbe wird dadurch fast zur Gewissheit, dass Titanchlorid mit solchen 1,3-Diketonen, die nur in der Enolform existenzfähig sind, z. B. Salicylsäureester, o-Oxyacetophenon u. s. w.⁷⁾, Reactionsproducte liefert, die denen mit 1,3-Diketonen vollkommen analog sind. Da in jenen Titan-Sauerstoffbindung vorliegen muss, folgern wir, dass dies auch in diesen der Fall ist. Ist diese Bindung aber für die Titanverbindungen als die allein in Betracht kommende anzusehen, so liegt kein Grund vor, sie für die ganz analogen Siliconium- und Boroniumverbindungen zu verwerfen.

Wir kommen also zu dem Schlusse: In den neuen Siliconium-, Titanonium- und Boroniumsalzen sind die 1,3-Diketonreste mittelst Sauerstoff an das Centralatom gebunden.

(Es ist kaum zu hoffen, dass sich die Reactionsproducte von Siliconchlorid und Borchlorid mit Salicylsäureester, o-Oxyacetophenon u. s. w. von genügender Beständigkeit erweisen werden, um ebenfalls in dem angeführten Sinne untersucht werden zu können.)

Danach wäre also jetzt z. B. das Acetylacetonsiliconiumhalogenid, Ac_3SiX , folgendermassen zu schreiben:



Diese Formel würde derartige Verbindungen also in die Klasse der gewöhnlichen Kieselsäureester vom Typus des Monochlorhydrins, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCl}$, bringen und stimmt auch, was die Siliconiumsauerstoffbindung anbetrifft, mit den Eigenschaften der Verbindung gut überein.

Dagegen zeigt das Halogen ein ganz anderes Verhalten. Während dasselbe in den citirten Kieselsäureestern nichts von seinem ursprünglichen Charakter eingebüsst hat, z. B. sehr gut durch einen Alkyl- oder Methoxylrest ersetzt werden kann,

⁷⁾ Eine Bestätigung dieser Ansicht bringen Rosenheim und Schnabel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 2777.

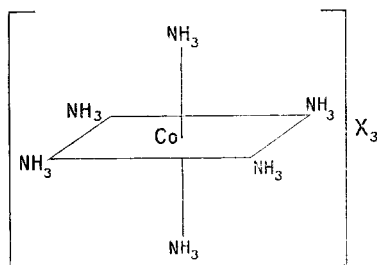
auch in Beziehung auf Beständigkeit, Destillirbarkeit u. s. w. dem Siliciumtetrachlorid nichts nachgiebt, daher sich wohl auch in derselben engen Bindung mit dem Centralatom befindet, wie die Chloratome bei diesem, haben wir gesehen, dass sich dies in den Diketonverbindungen alles durchaus geändert hat. Das Halogen kann hier nicht mehr durch Alkylreste oder Diketonreste ersetzt werden und hat allen Reactionen zufolge Salzcharakter angenommen. Es verhält sich demgemäss durchaus den Säureresten der Hexamminmetallsalze entsprechend, und ebenso wie in diesen die Ammoniakmoleküle den ganzen am Centralatom verfügbaren Raum einnehmen, haben in unseren Salzen die Diketonreste durch eine umfassende Gruppierung das Halogen von seinem Centralatom abgedrängt. Der Vorgang ist dem der Abdissociirung von Säureresten bei Alkylhalogeniden oder Metallsalzen durch Ammoniakmoleküle durchaus vergleichbar; das Halogenatom wird in die zweite Zone gedrängt, bleibt aber valenzchemisch mit dem Centralatom verbunden.

Darüber kann also gewiss kein Zweifel herrschen, dass die obige Formulirung zur Erklärung der Eigenschaften unserer Verbindungen durchaus nicht genügt, und wenn man es für richtig gefunden hat, den Functionswechsel des Halogens beim Uebergange der Alkylhalogenide in Ammoniumsalze constitutionell zum Ausdruck zu bringen, wird man dies auch hier zu thun versuchen.

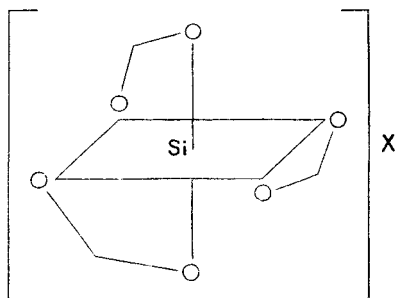
Wie dies am besten zu geschehen hat, hat bereits A. Werner⁸⁾ bei dem Acetylacetonaten des zweiwerthigen Platins angedeutet, indem er annimmt, dass beide Sauerstoffatome des Diketons, das eine durch Haupt-, das andere durch Nebenvalenz an das Platinatom gebunden sind, eine Annahme, die nichts Unwahrscheinliches enthält, da jedes Sauerstoffatom, und besonders das ketonartig gebundene, nicht allein für Säuren, sondern auch für neutrale Metallsalze ein grosses Additionsvermögen besitzt, indem es Nebenvalenzen absättigt.

⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2584 (1901).

Nehmen wir also an, dass jedes der drei nicht valenz-chemischen Sauerstoffatome des Diketons coordinativ mit dem Siliconium in Bindung tritt und dass die Gruppierung der organischen Reste möglichst symmetrisch den ganzen Raum um das Centralatom erfüllt, so erhalten wir eine Anordnung, die mit der eines Hexamminkobaltsalzes durchaus zu vergleichen ist. Während in diesen der durch sechs Coordinationsstellen repräsentierte Raum um das Kobaltatom durch sechs Ammoniakmoleküle vollständig ausgefüllt ist und dadurch die drei hauptvalenz-



Hexamminkobalthalogenid.



Diketonsiliconiumhalogenid.

Der Einfachheit halber wurde der Diketonrest $\text{RCO} \cdot \text{CH} \cdot \text{COR}$ nicht ausgeschrieben, sondern nur die beiden Sauerstoffatome angeführt.

chemisch gebundenen Halogenatome in die zweite Zone gedrängt werden, nehmen in unseren Verbindungen diesen Raum sechs zu drei Diketonresten gehörende Sauerstoffatome ein. Daher mag es das Einfachste sein, die Art der Gruppierung in beiden Fällen analog zu gestalten, und da die räumliche oktaëdrische

Anordnung bei den Metallammoniaken heute allgemein zur Anerkennung gelangt ist, schlagen wir vor, die Diketonverbindungen der Metalloide Silicium, Titan und Bor, soweit sie Salzcharakter aufweisen, ebenfalls nach diesem Vorbilde zu formuliren.

Eine solche Formel giebt die Eigenschaften der Körper unzweifelhaft am besten wieder. Wenn auch alle sechs Sauerstoffatome in dieser Formel nicht gleichmässig gebunden erscheinen, indem die in Nachbarstellung der Lückenbindung befindlichen durch Haupt-, die anderen drei hingegen durch Nebenvalenzen gebunden sind, so ist nach Werner anzunehmen, dass sich in einem solchen System wahrscheinlich ein Gleichgewichtszustand herausbildet, in welchem die durch eine doppelte Bindung angezeigte Lücke sich symmetrisch zwischen den beiden Sauerstoffatomen verteilt.

Dem Silicium kämen also hier ungezwungen sechs Coordinationsstellen zu, von welchen drei gleichzeitig eine Hauptvalenz absättigen, während die vierte Hauptvalenz erst in der zweiten Zone das Halogen bindet, dessen grosse Beweglichkeit, Neigung zur elektrolytischen Dissociation dadurch gut zum Ausdruck kommt.

Die entsprechenden Formeln für die Titanoniumsalsze gestalten sich natürlich ganz analog.

Bei den Boroniumsalszen kommen zwei Configurationsmöglichkeiten in Betracht, nämlich 1) die räumlich tetraëdrische und 2) die plane quadratische; zwischen diesen beiden Formeln kann jedoch vorläufig noch nicht entschieden werden.

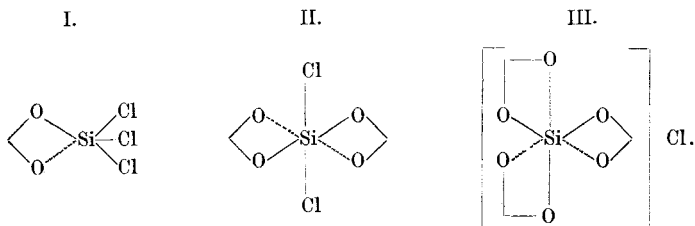
Das Studium der mit unsymmetrischen 1,3-Diketonen zu erhaltenden Isomeren wird hier wahrscheinlich Klarheit bringen.

Für den praktischen Gebrauch sind diese Formeln natürlich zu umfangreich; hierzu bedienen wir uns der eckigen Klammern, welche die Zugehörigkeit der einzelnen Radicale deutlich genug zum Ausdruck bringen.

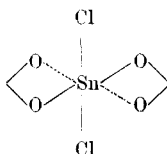
Die Coordinationslehre.

Wir haben uns zur Erklärung dieser merkwürdigen Verhältnisse in ausgedehntem Maasse der Werner'schen Coordinationslehre bedient; es sei daher gestattet, an dieser Stelle darauf hinzuweisen, in welch' einfacher Weise diese Theorie das chemische Verhalten der Reactionsproducte von 1,3-Diketonen mit Metalloïdhalogeniden erklärt und voraussehen lässt.

Dass Siliconium die Coordinationszahl sechs besitzt, also in maximo sechs Atome oder Gruppen in der ersten Zone zu binden vermag, wissen wir aus unserer Kenntniss der Kieselfluorwasserstoffsäure, $H_2[SiF_6]$, in welcher das Siliconium die beiden Wasserstoffatome nicht mehr direct zu binden vermag, welche also in Folge dessen elektrolytisch abdissoziiren. Da in unseren Verbindungen sechs Sauerstoffatome sämtliche Coordinationsstellen besetzen, ergiebt sich, dass das vierte Chlor keinen Platz mehr findet und daher Salznatur annehmen muss, was thatsächlich der Fall ist. Die Theorie sagt uns also vorher, dass bei successiver Einführung von Diketonresten an Stelle von Halogen im Siliconiumtetrachlorid erst Salze entstehen können, wenn drei Chloratome ersetzt sind, denn erst dann sind sämtliche Coordinationsstellen durch Sauerstoffmoleküle ausgefüllt, wie folgende Reihe zeigt:

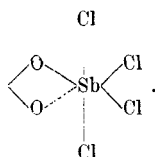


Die Verbindungen I und II sind beim Siliconium noch unbekannt, die Tendenz zur Oniumsalzbildung ist eben zu gross, als dass die Reaction bei ihnen stehen bliebe. Beim Zinn hingegen, bei welchem dieselbe abgeschwächt ist, erhalten wir Producte, die Nr. II entsprechen:



und die keine Salznatur zeigen.

Hierin liegt auch die Erklärung, weshalb beim Antimonpentachlorid lediglich *ein* Diketonrest eintritt, denn dieser bewirkt schon, da Antimon die Coordinationszahl sechs besitzt, die Sättigung des Antimonatoms:



Diese Verbindung ist nicht dissociirt und monomolekular.

Es dürfte verlockend erscheinen, diese oder ähnliche coordinativ gesättigte Nichtlektrolyte doch noch mit Diketonen in Reaction zu bringen und dann die Eigenschaften der übrigen Halogenatome zu untersuchen.

Noch überzeugender liegt die Sache beim Bor.

Da nämlich das nächst höhere Homologe dieses Elements, das Aluminium, ausserordentlich beständige Diketonate von der allgemeinen Formel Diket_3Al liefert, so war auf Grund der Valenzlehre für die Diketonate des Bors die allgemeine Formel Diket_3B zu erwarten. Die Coordinationslehre hingegen liess, da Bor die Coordinationszahl vier besitzt (Aluminium: sechs), voraussehen, dass beim Ersatz von zwei Halogenatomen des Bortrichlorids durch Diketonreste Salze zu erwarten seien. Der Versuch hat, wie in dieser Arbeit gezeigt ist, diese Folgerung bestätigt und damit wieder gezeigt, dass eine Erweiterung der Valenzlehre auf sterischer Grundlage dieser nur zum Vorthail gereichen kann.

Vergleich der Silicium-, Boronium- und Titanoniums Salze und die Isomerie bei unsymmetrischen 1,3-Diketonen.

Bei einem Vergleich der neuen Oniums Salze fällt die grosse Aehnlichkeit zwischen Siliconium- und Boroniumsalzen sofort in die Augen. In der That sind beide Salzreihen fast nur durch die Analyse zu unterscheiden, denn nicht allein ist der äussere Habitus fast vollständig identisch, sondern auch die Löslichkeitsverhältnisse ergeben kaum Unterschiede. Die Schmelzpunkte sind allerdings meist genügend von einander verschieden, doch ist dieses Unterscheidungsmittel nur bei wenigen Salzen anwendbar. Wir erkennen hier wieder, wie gering der Einfluss des Centralatoms bei complexen Verbindungen auf die Natur derselben ist, wie vielmehr analoge Gruppen analoge Eigenschaften hervorrufen.

Etwas abweichende Eigenschaften zeigen die Reactionsproducte von Titanatetrachlorid mit 1,3-Diketonen. Zunächst sind diese Verbindungen lebhaft gelbroth gefärbt, dann aber erscheint auch die Neigung zur Oniumsalzbildung sehr herabgemindert. Ueberhaupt ist die Bindung des Diketonrestes mit dem Titanatom sehr viel lockerer als bei Siliconium- und Boroniumverbindungen, und hierin nähern sich diese Körper schon den Zinnchloridacetylacetonaten, die keine Salzeigenschaften mehr aufweisen. Letztere entsprechen vielmehr durchweg der allgemeinen Formel $\text{Diket}_2\text{SnX}_2$, und keine der dargestellten Verbindungen zeigt Salzcharakter. Daher ist die Annahme, dass die Reactionsproducte von Titanatetrachlorid mit 1,3-Diketonen eine analoge, also monomolekulare Formel $\text{Diket}_2\text{TiCl}_2$ besitzen, und dass diese erst mit Eisenchlorid u. s. w. in Oniumsalze übergehen unter Austritt von Titanatetrachlorid, z. B.:



nicht direct von der Hand zu weisen. Die Aetherlöslichkeit der Titankörper spricht z. B. für diese Annahme. Da alle diese Eigenschaften durch die Uebergangsstellung des Titans im periodischen System zum Ausdruck kommen, haben wir nicht ge-

zögert, unsere Titansalze als Oniumsalze anzusprechen, obwohl wir diese Ansicht bis heute lediglich mit zwei Eisenchlorid- und einem Platinchloridsalz stützen können.

Es erübrigt sich noch, die Reactionsfähigkeit der drei Di-ketone Acetylaceton, Benzoylaceton und Dibenzoylmethan gegenüber Silicium- und Borchlorid zu vergleichen und hierbei einen Blick auf die Isomeriefälle zu werfen.

Beim Silicium konnte bekanntlich gezeigt werden, dass die Siliconiumsalze des Acetylacetons und Dibenzoylmethans an Beständigkeit nur verhältnissmässig wenig von einander differiren, und diesem Umstande schreiben wir es zu, dass es gelungen ist, bei den Benzoylaceton-siliconiumverbindungen isomere Eisen- und Goldsalze zu isoliren, von denen die eine Form jedenfalls der Acetylaceton-, die andere der Dibenzoylmethanverbindung entspricht.

Beim Bor zeigt sich ein wesentlich abweichendes Verhalten, denn es gelingt nur mit grosser Mühe, das Eisensalz der Dibenzoylmethanverbindung zu Gesicht zu bekommen, und nur besonders grosse Krystalle sind an der Luft für Augenblicke haltbar.

Hierin sehen wir den Grund unserer Misserfolge bei der Isolirung der isomeren Benzoylacetonboroniumsalze, obgleich deutliche Anzeichen von Isomerie bemerkt wurden, gleichzeitig aber auch den Weg angedeutet, auf welchem diese Frage gelöst werden kann.
