

Wie bereits betont, bietet die Darstellung des einsäurigen Bromids im Gegensatz zum Chlorid keine besonderen Schwierigkeiten; es fällt aus methylalkoholischer Lösung durch Äther in orangefarbenen Nadelchen aus, welche durch reines Wasser etwas hydrolysiert werden. Die Bestimmung des Verhältnisses von Brom zu Carbinol ergab 0.1319 g AgBr und 0.2123 g Carbinol. Hieraus berechnet sich Carbinol: Brom = 1:1.09. Es lag demnach nahezu reines einsäuriges Salz vor.

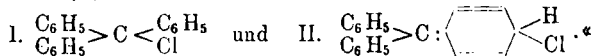
Lausanne, 11. Mai 1914, Organ. Laborat. der Universität.

322. F. Kehrman und F. Wentzel: Zur Geschichte der »Chinocarbonium-Theorie«.

(Eingegangen am 24. Juni 1914.)

W. Schlenk und E. Marcus schreiben in ihrer interessanten Arbeit über Metalladdition an organische Radikale die Chinocarbonium-Theorie der Triphenyl-carbinol-Salze Hrn. Gomberg zu¹⁾.

Hr. Bucherer sagt direkt²⁾, »Gomberg nimmt an, daß das Triphenylchloromethan und die ihm analogen Derivate des Triphenyl-methans in zwei tautomeren Formen existieren: einer farblosen benzoiden (I) und einer farbigen chinoiden (II):



Wir sehen uns gezwungen, gegen diese Art Geschichte zu schreiben, hier wiederholt³⁾ und zwar auf das allerentschiedenste Protest einzulegen. Die Theorie der Tautomerie des Triphenylmethylchlorids und analoger Körper rührt nicht von Hrn. Gomberg, sondern von uns her, und Gomberg hat sie dann später nicht nur auf Derivate des Triphenylmethans, sondern, unserer Ansicht nach mit sehr wenig Berechtigung, auf viele andre chinoiden Substanzen übertragen und Chinocarbonium-Theorie genannt.

Die beiden von Bucherer zitierten Formeln des Triphenylmethylchlorids haben wir im Jahre 1901 in einer Abhandlung, betitelt »Über die basischen Eigenschaften des Kohlenstoffs und die Konstitution des sogenannten Triphenylmethyls⁴⁾, mit den Worten vorgeschlagen:

»Man wird nach Vorstehendem annehmen müssen, daß Triphenylchloromethan und ähnliche Körper in zwei vielleicht desmotropen Formen existieren können, einer farblosen und einer gelbgefärbten. Die farblose Form ent-

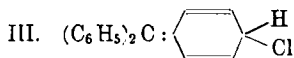
¹⁾ B. 47, 1676 [1914].

²⁾ Lehrbuch der Farbenchemie, 262 [1914].

³⁾ Vergl. B. 40, 2755 [1907] und ferner A. 372, 289 [1910].

⁴⁾ B. 34, 3815 [1901].

spricht nun zweifelsohne der bisher für Triphenylchlormethan angenommenen Strukturformel I, und nach einer die nächsten Zeilen füllenden Begründung



»Das gelbe Triphenylchlormethan entspricht also der Formel III, und das zweiwertige Kohlenstoffatom hat basischen Charakter« (Formel II ist eine jetzt verlassene Formel des Triphenylmethyls).

Wir haben ferner in derselben Arbeit die Frage diskutiert, »ob die gelbe chinoide Form des Triphenylchlormethans die Stammsubstanz der Triphenylmethan-Farbstoffe sei« und sie dahin beantwortet, daß »die chromophore Atomgruppe des Fuchsin und ähnlicher Farbstoffe demnach anscheinend nicht identisch sei mit der chromophoren Gruppe, welche die gelbe Farbe der schwefelsauren Fuchsin- resp. Triphenyl-carbinol-Lösungen bedingt«. Die definitive Antwort auf diese Frage kann nur durch ein eingehendes Studium der Absorptions-Spektren erhalten werden, welches hoffentlich bald durchgeführt werden kann.

Lausanne, 21. Juni 1914, Chem. Universitäts-Laboratorium.

323. P. Karrer: Zur Kenntnis aromatischer Arsenverbindungen¹⁾. VIII. Über einige Reduktionsprodukte der 2.4-Dinitrophenyl-arsinsäure und eine große Klasse von neuen Carbaminsäure-Derivaten.

[Aus der Chem. Abteilung des Georg-Speyer-Hauses, Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 30. Juni 1914.)

In der vorliegenden Abhandlung soll über einige Reduktionsprodukte der 2.4-Dinitrophenyl-arsinsäure berichtet werden, die z. T. auf Veranlassung von Excellenz Ehrlich hergestellt wurden und in mehrfacher Hinsicht interessante Resultate ergeben haben. Die Säure²⁾ kann auf verschiedene Weise reduziert werden: einmal so, daß die Reduktion nur die Arsingruppe angreift und die Nitrogruppen intakt läßt, dann aber auch umgekehrt, daß nur Reduktion der Nitrogruppen erfolgt, und endlich kann die Reduktion durchgreifend sein, so daß sowohl Arsenrest als auch Nitrogruppen reduziert werden. Es sind deshalb folgende Hauptreduktionsprodukte denkbar³⁾.

¹⁾ VII. Mitteilung s. B. 47, 1783 [1914].

²⁾ Die 2.4-Dinitrophenyl-arsinsäure wurde von Dr. L. Benda hergestellt, und ihre Darstellung ist in dem D. R.-P. 266944 beschrieben. Hrn. Dr. Benda bin ich für die Überlassung einer größeren Menge von dieser Substanz zu größtem Dank verpflichtet.

³⁾ Die verschiedenen möglichen Nitraminverbindungen sollen hier nicht erwähnt werden.