

(Diese Probe ist von Denigès<sup>1)</sup> für den Nachweis von Mercaptanen neben Schwefelwasserstoff angegeben.)

Die beschriebene Bildung von Äthylmercaptan stellt den ersten Fall dar, in welchem dieser Stoff durch einen Gärungsvorgang entsteht.

### 321. F. Kehrmann und E. Loth. Über Resorcin-benzoin (3-Oxy-9-phenyl-fluoron).

(Eingegangen am 24. Juni 1914.)

Wir haben früher<sup>2)</sup> kurz betont, daß nur ein Resorcinbenzein, identisch mit Oxy-phenyl-fluoron, existiert, und daß die verschiedenen anderen als  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -Resorcinbenzein durch H. v. Liebig beschriebenen Körper entweder ebenfalls mit Oxy-phenyl-fluoron identisch sind oder aber mit diesem nichts zu tun haben.

Inzwischen ist eine ausführliche Arbeit von F. G. Pope<sup>3)</sup> erschienen, worin dieser Forscher zu den folgenden Schlußfolgerungen betreffend die Natur der verschiedenen Resorcinbenzeine v. Liebig's und deren Derivate gelangt.

H. v. Liebig:		F. G. Pope:
Resorcinbenzein, $C_{38}H_{30}O_9$	}	$C_{19}H_{12}O_3$ , 3-Oxy-9-phenyl-fluoron
$\alpha$ - » , $C_{19}H_{12}O_3$		
$\beta$ - » , $(C_{19}H_{12}O_3)_3 + C_2H_5.OH$		
$\gamma$ - » , $(C_{19}H_{12}O_3)_4$		
$\delta$ - » , $(C_{19}H_{12}O_3, H_2O)_x$		
I. Anhydro-resorcinbenzein, $C_{76}H_{56}O_{13} + C_2H_5.OH$		
II. » , $C_{76}H_{54}O_{14}$		
$\alpha$ -Hydrochlorid, $C_{19}H_{12}O_3, HCl$	}	$C_{19}H_{12}O_3, HCl$ , Chlorhydrat des 3-Oxy- 9-phenyl-fluorons
$\beta$ - » , $(C_{19}H_{12}O_3)_3, 3 HCl + C_2H_5.OH$		
$\gamma$ - » , $(C_{19}H_{12}O_3)_4, 4 HCl + H_2O$		
Bariumsalz, $C_{76}H_{42}O_{12}Ba_4$	}	$C_{38}H_{22}O_6 Ba$  $C_{19}H_{11}O_2.O.CO.CH_3$ $C_{19}H_{12}(O.CO.CH_3)_2$ $C_{13}H_{10}O_3 + C_6H_4(OH)_2$ Dioxy-benzophenon + Resorcin.
Acetyl-Derivat, $C_{19}H_{12}O(O.CO.CH_3)_3 + C_2H_5.OH$		
Reduziert. Derivat, $C_{38}H_{26}O_3(O.CO.CH_3)_4$		
Alkali-Schmelze, $C_{38}H_{30}O_9 + C_{19}H_{10}O_3$		

<sup>1)</sup> G. Denigès, C. r. **108**, 350 [1889].

<sup>2)</sup> B. **46**, 3036 [1913].     <sup>3)</sup> Soc. **105**, 251 [1914].

Wir können uns daher darauf beschränken, anschließend zu bemerken, daß erstens unsere Kontroll-Versuche die früheren Mitteilungen des einen von uns und seiner Mitarbeiter betreffend Resorcinbenzeinen in allen wesentlichen Punkten bestätigt haben, und daß zweitens unsere und Hrn. Popes Resultate in den Hauptpunkten übereinstimmen ( $\delta$ -Resorcinbenzein ausgenommen). Es erscheint daher ausreichend, hier kurz noch einige unserer Resultate mitzuteilen, die von Hrn. Pope deshalb nicht ebenfalls erhalten sind, weil sich seine Versuche hierauf nicht beziehen.

### Experimenteller Teil.

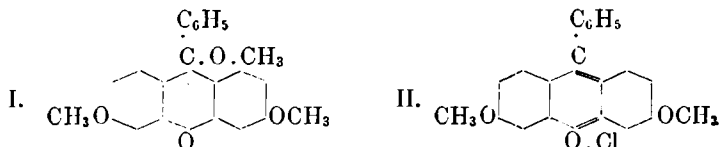
#### Resorcinbenzein-monomethyläther.

v. Liebig fand den Schmelzpunkt bei  $206^\circ$ , während Kehrman und Dengler  $202^\circ$  angegeben hatten. Durch zweimaliges Umkrystallisieren eines von den letztgenannten herrührenden Präparates, welches bei  $202\text{--}203^\circ$  schmolz, wurde der Schmelzpunkt auf  $204^\circ$  erhöht und blieb alsdann konstant. Der Schmp.  $206^\circ$  konnte dagegen nicht erreicht werden.

#### Resorcinbenzein-dimethyläther.

Wie wir früher und zwar diesmal übereinstimmend mit v. Liebig gefunden hatten, besitzt das Oxoniumchlorid des Resorcinbenzein-dimethyläthers eine auffallende Neigung, mit Salzsäure zu krystallisieren. Wir teilen heute zunächst die damals erhaltenen Resultate nachstehend mit. Aus ihnen geht hervor, daß es uns nicht gelungen war, das normal zusammengesetzte Chlorid darzustellen. Im günstigsten Falle resultierte ein Gemisch oder vielleicht auch eine Verbindung mit dem zweisäurigen Chlorid in etwa molekularem Verhältnis. Hingegen bereitete die Darstellung des normalen Bromids keine Schwierigkeiten. Die Verhältnisse liegen demnach hier ähnlich wie bei den Oxoniumhaloiden des 3.6-Dimethyl-xanthoniums.

Wir haben das Oxoniumchlorid (II) des Dimethyläthers aus dessen Alkoholat (I) durch Erwärmen mit methylalkoholischer Salzsäure dargestellt; die nach Zusatz von etwas Wasser und Abkühlen



erhaltenen gelben Krystalle wurden abgesaugt, in ganz wenig Methylalkohol gelöst, durch tropfenweisen Zusatz von Äther zur Ausscheidung gebracht, abfiltriert, durch Trocknen über Natronkalk bis zu konstantem Gewicht von etwa nicht gebundener Salzsäure und Lösungsmittel befreit. Zur Bestimmung des Verhältnisses von Säure und Carbinol wurden je ungefähr 0.25 g in wenig Wasser gelöst, mit Soda das Carbinol gefällt, abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Im Filtrat wurde nach dem Ansäuern mit Salpetersäure das Chlor bestimmt. Jede Analyse bezieht sich auf eine gesonderte Darstellung.

I. 0.2407 g Sbst.: 0.1640 g AgCl, 0.1902 g Carbinol. — II. 0.2497 g Sbst.: 0.1320 g AgCl, 0.1967 g Carbinol. — III. 0.2942 g Sbst.: 0.1506 g AgCl, 0.2391 g Carbinol.

Hieraus berechnet sich Carbinol : Chlor

I. = 1:2.005. II. = 1:1.54. III. = 1:1.46.

Es war also nicht gelungen, durch einmaliges Fällen des aus Salzsäure-haltigem Methylalkohol erhaltenen Chlorids mittels Äthers aus methylalkoholischer Lösung das zweisäurige Chlorid in das einsäurige zu verwandeln.

Auch in einer zweiten Versuchsreihe, bei welcher die Fällung mit Kochsalz aus wäßriger Lösung einigemal wiederholt wurde, hat Hr. Loth mehr als 1 Äquivalent Chlor in dem Salz gefunden.

Es ist schließlich doch noch gelungen, das normale Chlorid darzustellen und zwar unter Vermeidung der Äther-Fällung aus methylalkoholischer Lösung. Es zeigte sich nämlich, daß die rein gelben Krystalle des sauren Chlorids durch öfter wiederholtes Anschlänmen mit Kochsalzlösung und darauf folgendes Absaugen hellorange gelb wurden und die Form änderten. Sobald das Aussehen des Salzes durch diese Behandlung konstant blieb, wurde es abgesaugt und durch wiederholtes Waschen mit kleinen Mengen Eiswasser von Kochsalz befreit.

Eine so dargestellte Probe des Chlorids löste sich in kaltem, reinem Wasser mit orange gelber Farbe leicht auf, worauf fast sofort Trübung unter Ausscheidung von Carbinol und Aufhellung der Farbe des gelöst gebliebenen Anteils des Salzes eintrat. Die Bestimmung des Verhältnisses von Chlor und Carbinol im orange gelben Chlorid ergab nun Zahlen, welche für das normale Salz beweisend sind. Diese Analysen sind von Hrn. Javetz ausgeführt.

I. Verhältnis von AgCl : Carbinol = 0.1713 : 0.4017.

II. » » » » : » = 0.1437 : 0.3342.

Cl : Carbinol in I. = 1 : 1.01.

» : » » II. = 1 : 1.001.

Wie bereits betont, bietet die Darstellung des einsäurigen Bromids im Gegensatz zum Chlorid keine besonderen Schwierigkeiten; es fällt aus methylnalkoholischer 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.

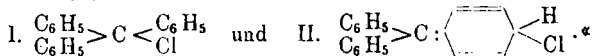
Lausanne, 11. Mai 1914, Organ. Laborat. der Universität.

### 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 zu<sup>1)</sup>.

Hr. Bucherer sagt direkt<sup>2)</sup>, »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 wiederholt<sup>3)</sup> 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 chinoide 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 Triphenylmethyls<sup>4)</sup>, 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 gelbfärbten. Die farblose Form ent-

<sup>1)</sup> B. 47, 1676 [1914].

<sup>2)</sup> Lehrbuch der Farbenchemie, 262 [1914].

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

<sup>4)</sup> B. 34, 3815 [1901].