

färben und schmolz ziemlich scharf bei 136—137° zu einer gelben Flüssigkeit. Einige Minuten bei dieser Temperatur gehalten, begann sie, unter Gasentwicklung wieder fest zu werden und schmolz dann von neuem bei 168—169° unter Zersetzung. Sie ist also bei dem Schmelzen in das Anhydrid übergegangen. In Berührung mit Wasser geht sie allmählich, in der Wärme schneller, in dieses Anhydrid über; Wasserstoff-Ionen scheinen den Verlauf sehr zu beschleunigen; die bequemste Methode, das Anhydrid darzustellen ist daher die folgende: Die durch Umsetzen zwischen Dithiocarbamat und Chloracetat erhaltene Lösung von dithiocarbaminglykolsaurem Salz wird mit Essigsäure versetzt. Die Lösung hält sich anfangs völlig klar, aber allmählich setzen sich grosse, dünne, gelbe Blätter des Anhydrids ab, und in etwa 24 Stunden ist Salz der Dithiocarbaminglykolsäure nicht mehr in der Lösung nachweisbar. Ausbeute quantitativ. Schmp. 168—169° unter Zersetzung.

$C_3H_3ONS_2$ . Ber. S 48.1. Gef. S 47.8.

Unter solchen Umständen scheint es aussichtslos, gute Bestimmungen des elektrischen Leitvermögens oder der Löslichkeit erhalten zu können. Ein orientirender Versuch lieferte die Löslichkeit 1:37 in Wasser bei Zimmertemperatur.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass ich das Anhydrid auch nach einer anderen Methode, nämlich gemäss der Gleichung:  $HOOC \cdot CH_2 \cdot SH + H_2N \cdot CS \cdot NH_2 = CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CS \cdot NH + NH_3 + H_2O$  erhalten habe.

Mit der näheren Untersuchung sowohl dieser Condensation, als der Thiocarbaminglykolsäuren überhaupt bin ich soeben beschäftigt.

Lund, Universitätslaboratorium, August 1906.

#### 492. Herman Decker:

##### Ueber conjugirte Dioniumringsysteme.

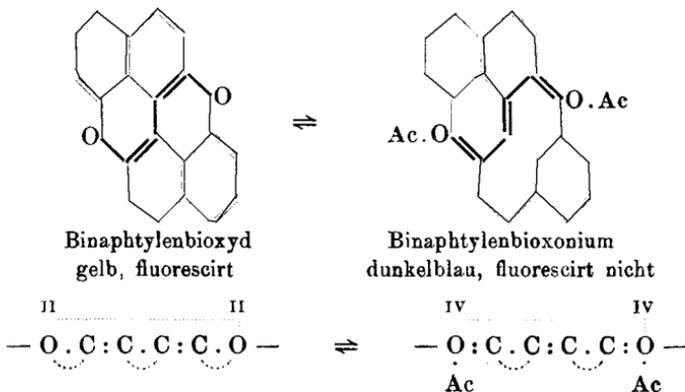
(Eingegangen am 15. August 1906; vorgetr. in d. Sitzung vom 23. Juli 1906.)

Die hier angeführten drei Beispiele mögen auf ein eigenthümliches und wie es scheint allgemeines Verhalten bestimmter hochmolekularer Ringcomplexe aufmerksam machen, das gelegentlich anderer Untersuchungen zu Tage trat. Es handelt sich hier um ausserordentlich leicht verlaufende reversible Oxydationen und Reductionen, die frei an den entgegengesetzten Stellen des Moleküls stehende Gruppen in Mitleidenschaft ziehen und jedesmal einen vollständigen Bindungswechsel im Innern der Kerne hervorbringen. Die

Leichtigkeit, mit der sich diese Reactionen, welche die Verbindungen im Verhältniss von Chinon zu Hydrochinon erscheinen lassen, vollziehen, lässt ersehen, dass ein derartiger Bindungswechsel im Molekül durch die Grösse und complicirten Bau derselben durchaus nicht negativ beeinflusst wird; mit anderen Worten, dass die Geschwindigkeit der intramolekularen Reactionen (die intramolekulare Reactionsfähigkeit) im allgemeinen nicht von der Grösse des Moleküls abhängig ist, und die Trägheit, die wir bei Körpern einer gewissen Molekulargrösse anzutreffen gewohnt sind, sich nicht auf intramolekulare Vorgänge erstreckt.

Bünzly und Decker<sup>1)</sup> geben an, dass das Binaphtylenbioxyd sich in engl. Schwefelsäure mit blauer Farbe löst. Diese Angabe ist, streng genommen, nicht richtig, denn bei Luftabschluss erfolgt die Lösung mit hellgelber Farbe und violetter Fluorescenz. Lässt man aber auf die Lösung Luft oder andere Oxydationsmittel (Arsensäure, Salpetersäure) einwirken, so färbt sich die Lösung sofort blau unter Bildung von Dioxoniumsalzen. Während aus der gelben Lösung durch geringen Zusatz von Wasser die ursprüngliche Verbindung ausfällt, kann man zur blauen Lösung bedeutend mehr Wasser zusetzen, ohne dass die blaue Farbe verschwindet, bis endlich zuerst Roth (Carbinolmonoxoniumsalz) und dann Entfärbung unter Ausfall eines hellgelb gefärbten Niederschlags (Dicarbinolbase) eintritt. Die blaue Lösung lässt sich leicht wieder zur fluorescirenden gelben Binaphtylenbioxydlösung reduciren.

Diese Vorgänge finden in folgenden Formeln ihren Ausdruck:

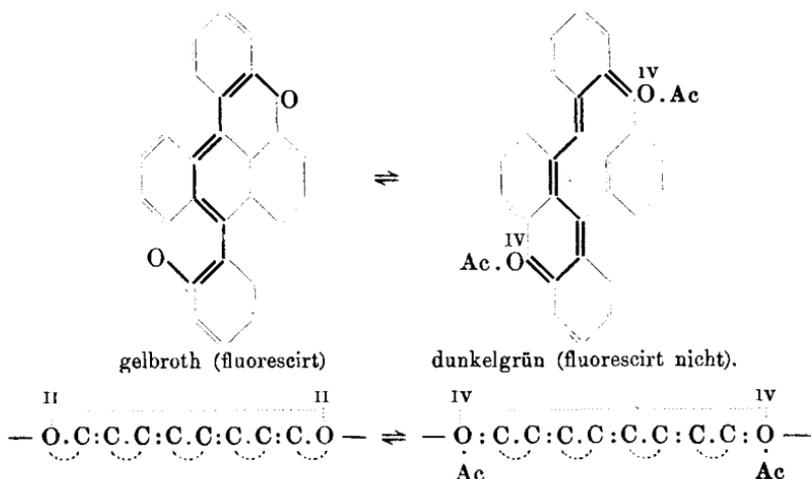


Unter den Formeln ist die Kette der Kohlenstoffatome geschrieben, die bei diesen Reactionen die doppelte Bindung wechseln, und zwar

<sup>1)</sup> Zur Oxydation des  $\beta, \beta$ -Dinaphtols, diese Berichte 38, 3268 [1905].

in der Zeichensprache der Thiele'schen Partialvalenztheorie. Die Betrachtungen, die letzterer zu Grunde liegen, und speciell ihre Anwendung<sup>1)</sup> auf den Schwefel und Sauerstoff erklären die Leichtigkeit der Uebergänge von einer Verbindung zur anderen.

Auf vollkommen analoge Verhältnisse stiess ich bei zwei unter einander isologen, höheren Coeroxen- und Coerthiën-Derivaten<sup>2)</sup>, die später ausführlich beschrieben werden sollen:



Die isologe Dithiënverbindung ist blauroth, während die Dithioniumsalze sich in ihrer Färbung wenig von den Dioxoniumsalzen unterscheiden.

Es sind Anzeichen vorhanden, dass man beim Studium der höheren complexen, aromatischen Ringe analoge conjugirte Ringsysteme kennen lernen wird.

<sup>1)</sup> Ueber die Beziehungen des doppelt gebundenen Kohlenstoffs zum Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel, diese Berichte 38, 2493 [1905].

<sup>2)</sup> Ueber Coeroxen etc., Ann. d. Chem. 348, 210.