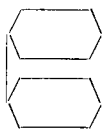


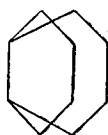
452. Felix Kaufler: Zur räumlichen Auffassung der mehrkernigen Verbindungen. II.

(Eingegangen am 4. Juli 1907.)

In einer früheren Mitteilung ¹⁾ wurde der Beweis zu erbringen versucht, daß die Formeln der mehrkernigen Verbindungen, sowohl jener vom Typus des Diphenyls als auch jener mit konjugierten Ring-systemen, den Tatsachen besser entsprechen, wenn man annimmt, daß die Kerne im Raume gegen einander geneigt sind. Es ergeben sich hieraus etwa folgende Formelbilder:



Diphenyl

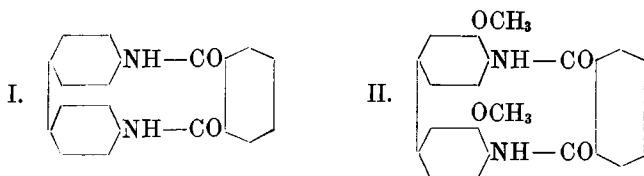


Naphthalin.

Zum weiteren Beweise erschien es notwendig, ein größeres experimentelles Material beizubringen, welches in den nachfolgenden Arbeiten vorliegt, die mit den HHrn. Borel, Thien, Karrer und Bräuer ausgeführt wurden. Es ergaben sich für die vorgeschlagenen räumlichen Formeln folgende Argumente.

1. Diphenyl.

Analog dem von Koller ²⁾ dargestellten cyclischen Phthalylbenzidin (I), das in der ersten Mitteilung als monomolekular erwiesen wurde, wurde das cyclische Phthalyldianisidin (II) dargestellt, dem nach Zusammensetzung, Molekulargewicht und Eigenschaften die angegebene Formel zukommen muß.

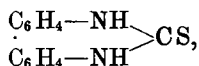


Noch beweisender für die Annäherung der beiden Parastellungen im Diphenyl ist die Tatsache, daß man dieselben durch ein Kohlenstoffatom verknüpfen kann.

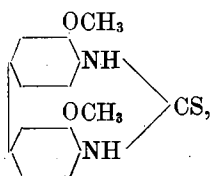
¹⁾ Lieben-Festschrift, S. 299. Ann. d. Chem. **351**, 151 [1907].

²⁾ Diese Berichte **37**, 2882 [1904].

Das bereits lange bekannte Thiocarbonylbenzidin ¹⁾,



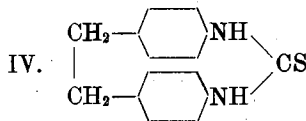
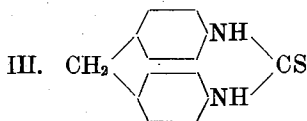
bildet keinen strengen Beweis, da infolge der Unlöslichkeit der Substanz eine Molekulargewichtsbestimmung unmöglich ist, somit auch eine dimolekulare Formel möglich wäre. Da-



gegen ist das entsprechende Dianisidinderivat, der cyclische Dimethoxy-*p,p*-diphenylthioharnstoff der nebenstehenden Formel, viel leichter löslich, so daß durch die Siedepunktserhöhung in Nitrobenzol die monomolekulare Formel erwiesen werden konnte.

Diphenylmethan.

Während die Kondensation des *p,p*-Diaminodiphenylmethans mit Phthalsäureanhydrid und Phthalsäureester zu einem Derivat mit zwei Phthalsäureresten führte, ergab die Kondensation mit Schwefelkohlenstoff den cyclischen Diphenylmethanthioharnstoff (III).



Diphenyläthan.

Das *p,p*-Diaminodiphenyläthan verhält sich genau wie das entsprechende Diphenylmethanderivat, es gelang auch hier, den cyclischen Diphenyläthanthioharnstoff (IV) darzustellen, während mit Phthalsäure ein Diderivat entstand.

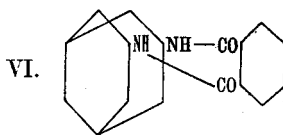
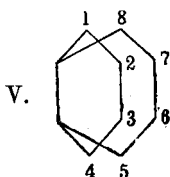
Naphthalin.

Abgesehen von der bereits beschriebenen ²⁾ Verhinderung des Eintrittes eines zweiten Polynitrophenylrestes in das 2.7-Naphthylendiamin zeigte sich eine weitere gegenseitige Beeinflussung der Aminogruppen darin, daß sich nur eine Aminogruppe diazotieren läßt. Um für die Beziehungen der heteronuclearen Substituenten zu einander ein annäherndes Maß zu geben, wurden die Verseifungsgeschwindigkeiten der 2.6- und 2.7-Naphthalindicarbonsäurenitrile und -methylester bestimmt und mit jenen der Nitrile und Ester der Benzoldi-

¹⁾ Borodine, Jahresber. 1860, 356. Strakosch, diese Berichte 5, 240 [1872].

²⁾ Ann. d. Chem. 351, 157 [1907].

carbonsäuren verglichen. Es zeigte sich eine weitgehende Analogie zwischen der 2.6-Stellung des Naphthalins und der Parastellung im Benzol, sowie zwischen der 2.7-Stellung und der Metastellung; die Ester werden bei der 2.6- und 2.7-Stellung gleich schnell verseift, ebenso wie bei der Terephthalsäure und Isophthalsäure; dagegen wird das 2.7-Nitril schneller verseift als das 2.6-Derivat, sowie auch Iso-phthalsäurenitril schneller verseift wird als Terephthalsäurenitril. In Löslichkeit und Schmelzpunkt findet sich dieselbe Analogie, die 2.6-Derivate schmelzen höher und sind weniger löslich, entsprechend den *p*-Derivaten. Auch das Verhalten der Dioxynaphthaline gegen Diazoniumverbindungen reiht sich hier ein; das 2.7-Dioxynaphthalin gibt unter geeigneten Bedingungen ein Disazoderivat, das 2.6-Dioxynaphthalin neben Azokörper viel hochmolekulare Produkte, wahrscheinlich Dinaphthylderivate oder analoge Oxydationsprodukte; es entspricht dies einigermaßen dem Verhalten des Resorcins bzw. des Hydrochinons bei der Kupplung. Die Ähnlichkeit der 2.6-Stellung mit der Parastellung des Benzols ergibt sich ja unmittelbar aus der vor kurzem von Willstätter und Parnas ¹⁾ durchgeführten Oxydation des 2.6-Dioxynaphthalins zum 2.6-Naphthochinon. Alle diese Reaktionen beweisen, daß die heteronuclearen Substituenten mehr auf einander einwirken, als es aus der üblichen ebenen Naphthalinformel ersichtlich ist. Wenn aber eine räumliche Formel angenommen wird, ergibt sich hieraus eine Annäherung der Stellungen 2 und 7 (Formel V).



Es ließ sich daher die Möglichkeit eines Ringschlusses zwischen diesen Stellungen voraussehen.

Tatsächlich gelang es auch, durch Kondensation von 2.7-Naphthylendiamin mit Phthalsäure ein cyclisches Phthalyl-naphthylendiamin der Formel VI zu erhalten.

Nach der ebenen Naphthalinformel wäre die Kondensation von Gruppen in der 2.7-Stellung mit zwei orthoständigen Carboxylen nicht zu erwarten; es ist dieses Kondensationsprodukt somit ein Beweis für die vorgeschlagene räumliche Naphthalinformel.

Zürich, Chemisches Laboratorium des eidgen. Polytechnikums.

¹⁾ Diese Berichte **40**, 1406 [1907].