

Drucke bei 252–253° mit theilweiser Zersetzung. Der Ester der β -Säure siedet ohne Zersetzung bei 257°.

Diese Säure ist wahrscheinlich identisch mit der Säure, welche kürzlich Baeyer erwähnt ¹⁾ und Wallach aus Methylcyclohexanon mittelst Kaliumpermanganats erhalten ²⁾ und später für die β -Säure erklärt hat ³⁾.

Bei dieser Oxydation des β -Methylcyclohexanons ist die Spaltung ausschliesslich nach der Seite des Methyls gerichtet:



Die α -Methyladipinsäure wird hoffentlich uns das Mittel geben, zu den Derivaten des α -Methylpentamethylens überzugehen, welche jetzt noch fast unbekannt sind. Bei der trocknen Destillation des Calciumsalzes haben wir schon ein Keton von der Siedetemperatur 141–142° erhalten.

Die Reaction mit dem Pulegon verläuft nicht so einfach wegen des Vorhandenseins einer doppelten Bindung in seinen Molekülen. Die Oxydation greift die Moleküle bedeutend tiefer an, und es entsteht eine ziemliche Menge Oxalsäure. Wir beabsichtigen, auch andere substituirte geschlossene Ketone in Untersuchung zu nehmen, und wir würden sehr dankbar sein, wenn unsere Collegen, die solche Ketone besitzen, uns einige Gramm zur Disposition stellen würden.

300. Hermann Rey: Zahlenstudien in der Naphtalinreihe.

(Eingegangen am 12. Juni.)

In einem bestimmten, hier nicht näher zu erörternden Fall, sah ich mich der Aufgabe gegenüber, festzustellen, wie viele Isomere eines gegebenen, höher substituirten Naphtalinderivats theoretisch möglich seien. Trotz der mir zugänglichen, sehr reichhaltigen Literatur konnte ich nirgends entsprechende Angaben finden; daher versuchte ich, angeregt durch den erwähnten Fall, die »Isomeriezahlen« für alle denkbar möglichen Naphtalinderivate zu bestimmen, um mit dieser, hier nun vorliegenden Arbeit eine, wenn auch vielleicht nicht gerade sehr tief empfundene, Lücke der theoretischen Naphtalinchemie auszufüllen.

Versucht man es, die Isomeriezahl eines mehr als vierfach substituirten Naphtalinderivats für sich allein zu bestimmen, so stösst man auf fast unüberwindliche Schwierigkeiten, da mit rein mathematischen Speculationen nichts anzufangen ist, sondern vielmehr

¹⁾ Diese Berichte 33, 862.

²⁾ Ann. d. Chem. 289, 345.

³⁾ Diese Berichte 32, 3339.

zwei oder mehr vorhergehenden Zahlen herzuleiten; die Gleichheit des nach verschiedenen Ableitungen erhaltenen Resultats bietet eine Garantie für dessen Richtigkeit. In einzelnen Fällen, bei denen sich nur eine Ableitungsart aus einer früheren Zahl finden liess, wird diese Garantie dadurch geboten, dass eine aus der betreffenden Zahl selbst wiederum abgeleitete Zahl sich mit gleichem Resultat aus anderen, sicher stehenden Zahlen ableiten lässt. (Vergl. die unten angeführten Beispiele.)

Zur Erläuterung der Tabelle diene noch Folgendes. Die in Colonne I befindlichen Buchstaben A—H haben nicht den Charakter eigentlicher Substituenten, durch deren Zusammenstellung soll nur die »Art der Substitution« angegeben werden. So besagt bei No. 10 die Anordnung AABC, dass es sich um eine Tetrasubstitutionsart handelt, bei welcher drei Substituenten vorhanden sind, von denen der eine zweimal auftritt. Die Variationen ABBC und ABCC sind daher, weil mit AABC identisch, nicht besonders aufgeführt, noch in der Zahl 210 der Colonne II enthalten, dagegen selbstverständlich in der Zahl 35 280 der Colonne IV.

Wie aus Colonne I ersichtlich, gibt es 66 verschiedene Substitutionsarten, nämlich Mono- 1, Di- 2, Tri- 3, Tetra- 5, Penta- 7, Hexa- 11, Hepta- 15 und Octo-Substitutionsproducte 22 Arten. Im Grunde lassen sich aber alle diese 66 Substitutionsarten, wie wir weiter unten sehen werden, auf die 22 Arten der Octosubstitution zurückführen.

In Colonne III ist der Factor angegeben und dessen Berechnungsweise angedeutet, mit welchem man die entsprechende Zahl von Colonne II multipliciren muss, um die Zahl der Colonne IV zu erhalten, welche angiebt, wie viel verschiedene Isomere möglich sind für den Fall, dass 8 diverse Elemente oder Atomgruppen sich an der betreffenden Substitution betheiligen können. Die Zahl 8 ist einigermaassen willkürlich gewählt, die Rechnung lässt sich ebensogut für jede beliebige grössere Zahl durchführen. Da aber nur 8 Substituenten gleichzeitig in das Naphtalinmolekül eintreten können, wurde die Rechnung für diese Zahl vorgenommen. Die Umrechnung von Colonne II auf Colonne IV ist nun eine rein mathematische Arbeit¹⁾, da der Einfluss der Naphtalinformel durch die Feststellung der Zahl in Colonne II eliminiert ist.

¹⁾ Hauptsächlich für diese Umrechnung verwendet wurde die Formel der Combinationslehre

$$K_k^n = \frac{n(n-1)(n-2) \dots (n-[k-1])}{k(k-1)(k-2) \dots (k-[k-1])} = \binom{n}{k};$$

seltener gelangten zur Anwendung die Formeln für Variation und Permutation $V_k^n = n(n-1)(n-2) \dots [n-(k-1)] = (n)_k$ und $P_n = 1.2.3 \dots n = n!$

Tabelle.

No.	I		II	III		IV
	Substitutionsart		Isomeriezahl	Bei 8 verschiedenen Substituenten		Isomeriezahl
				Factor		
1	A	¹	2	8		16
2	AA	²	10	8		80
3	AB		14	28	$[k_2^8 = \binom{8}{2}]$	392
4	AAA	³	14	8		112
5	AAB		42	56	(7.8)	2 352
6	ABC		84	56	$\binom{8}{3}$	4 704
7	AAAA	⁴	22	8		176
8	AAAB		70	56	(7.8)	3 920
9	AABB		114	28	$(1+2+3+\dots+7)$	3 192
10	AABC		210	168	(8.21)	35 280
11	ABCD		420	70	$\binom{8}{4}$	29 400
12	AAAAA	⁵	14	8		112
13	AAAAAB		70	56	(7.8)	3 920
14	AAABBB		140	56	(7.8)	7 840
15	AAABBC		280	168	(8.21)	47 040
16	AABBC		420	168	(6.28)	70 560
17	AABCD		840	280	(8.35)	235 200
18	ABCDE		1 680	56	$\binom{8}{5}$	94 080
19	AAAAAA	⁶	10	8		80
20	AAAAAAB		42	56	(7.8)	2 352
21	AAAAABB		114	56	(7.8)	6 384
22	AAAAABC		210	168	(8.21)	35 280
23	AAABBBB		140	28	$\binom{8}{2}$	3 920
24	AAABBCB		420	336	(6.7.8)	141 120
25	AAABBCD		840	280	(8.35)	235 200
26	AABBCC		648	56	$\binom{8}{4}$	36 288
27	AABBCD		1 200	420	(15.28)	529 200
28	AABCDE		2 520	280	(8.35)	705 600
29	ABCDEF		5 040	28	$\binom{8}{6}$	141 120
30	AAAAAAA	⁷	2	8		16
31	AAAAAAB		14	56	(7.8)	784
32	AAAAABB		42	56	(7.8)	2 352
33	AAAAABC		84	168	(8.21)	14 112
34	AAAABBB		70	56	(7.8)	3 920
35	AAAABBC		210	336	(8.42)	70 560
36	AAAABCD		420	280	(8.35)	117 000
37	AAABBBB		280	168	(6.28)	47 040
38	AAABBCB		420	168	(8.21)	70 560
39	AAABBCD		840	840	(15.56)	705 600
40	AAABCDE		1 680	280	(8.35)	470 400
41	AABBCDD		1 260	280	(5.56)	352 800
42	AABBCDE		2 520	560	(20.28)	1 411 200
43	AABCDEF		5 040	168	(8.21)	846 720
44	ABCDEFGF		10 080	8	$\binom{8}{7}$	80 640

No.	I	II	III		IV
	Substitutionsart	Isomeriezahl	Bei 8 verschiedenen Substituenten		
			Factor		Isomeriezahl
45	AAAAAAAAA ^s	1	8		8
46	AAAAAAAAAB	2	56	(7.8)	112
47	AAAAAABB	10	56	(7.8)	560
48	AAAAAABC	14	168	(8.21)	2 352
49	AAAAABBB	14	56	(7.8)	784
50	AAAAABBC	42	336	(8.42)	14 112
51	AAAAABCD	84	280	(8.35)	23 520
52	AAAABBBB	22	28	$\binom{8}{2}$	616
53	AAAABBBC	70	336	(8.42)	23 520
54	AAAABBC	114	168	(8.21)	19 152
55	AAAABBCD	210	840	(7.8.15)	176 400
56	AAAABCDE	420	280	(8.35)	117 600
57	AAABBBCC	140	168	(6.28)	23 520
58	AAABBB	280	420	(15.28)	117 600
59	AAABBCD	420	840	(5.8.21)	352 800
60	AAABCDE	840	1120	(20.56)	940 800
61	AAABCDEF	1 680	168	(8.21)	282 240
62	AABBCDD	648	70	$\binom{8}{4}$	45 360
63	AABBCDE	1 260	560	(10.56)	705 600
64	AABBCDEF	2 520	420	$\left[\binom{8}{2} \times \binom{6}{4} = 28 \cdot 15\right]$	1 058 400
65	AABCDEF	5 040	56	$\left[8 \times \binom{7}{6}\right]$	282 240
66	ABCDEF	10 080	1		10 080
Summa					10 766 600

Beispiele für die Berechnungsweise der Isomeriezahlen (Col. II).

Die Isomeriezahlen für die No. 6, 11, 18, 29, 44 und 66 bei welchen lauter unter sich ungleiche Substituenten auftreten, leiten sich jede aus der vorhergehenden durch einfache Multiplication ab. No. 3 giebt für die Substitutionsart AB 14 Isomere an. Tritt ein neuer Substituent dazu, so giebt es soviel mal 14 Isomere als noch ersetzbare Wasserstoffatome vorhanden sind. Wir haben also für No. 6 ABC $6 \cdot 14 = 84$. Desgleichen für No. 11 ABCD $5 \cdot 84 = 420$, für No. 18 ABCDE $4 \cdot 420 = 1680$, für No. 29 ABCDEF $3 \cdot 1680 = 5040$, für No. 44 ABCDEFG $2 \cdot 5040 = 10080$, für No. 66 ABCDEFGH $1 \cdot 10080 = 10080$.

No. 5 AAB kann ausser der directen Methode an Hand des Schemas abgeleitet werden: a) aus No. 1 A, $2 \times 21 = 42$, b) aus No. 2 AA, $6 \cdot 3 + 4 \cdot 6 = 42$. Von den 10 Isomeren AA sind 6 symmetrisch, 4 unsymmetrisch constituirt. An Hand des Schemas ersieht man leicht, dass die 6 symmetrischen je 3, die 4 unsymmetrischen je 6 Formen für AAB liefern. Die 4 unsymmetrischen Formen sind: 1.2, 1.3, 1.6, 1.7.

No. 8 AAAB ausser der directen Methode aus No. 4 AAA, 5.14 = 70.

No. 10 AABC. a) aus No. 2 AA, 4.30 + 6.15 = 210, b) aus No. 3 AB, 14.15 = 210.

No. 13 AAAAB. a) Stimmt mit No. 8 AAAB überein, was man einsieht, wenn die H-Atome ebenfalls aufgeschrieben werden.

No. 8 = AAABHHHH,

No. 13 = HHHBAAAA. Also 70.1 = 70.

b) aus No. 7 AAAA, 14.4 + 6.2 + 2.1 = 70. Wie man sich mit Hilfe des Schemas überzeugen kann, geben von den 22 Formen für No. 7 14 je 4, 6¹⁾ je 2, und 2²⁾ nur je eine neue Form für AAAAB. Hierin liegt auch noch eine neue Bestätigung für No. 8.

No. 14 AAABB. a) aus No. 2 AA, 4.20 + 6.10 = 140, b) aus No. 4 AAA 14.10 = 140.

No. 15 AAABC. a) aus No. 14 2.140 = 280, b) aus No. 3 AB, 14.20 = 280, c) aus No. 4 AAA, 14.20 = 280.

No. 16 AABBC. a) aus No. 5 AAB, 42.10 = 420, b) aus No. 9 AAB, 96.4 + 18.2 = 420.

18³⁾ symmetrische Formen von AABBB geben 2, die übrigen 96 je 4 neue Formen AABBC.

No. 17 AABCD. a) aus No. 6 ABC, 84.10 = 840, b) aus No. 10 AABC, 210.4 = 840, c) aus No. 2 AA, 6.10.6 + 4.20.6 = 840, d) aus No. 14 AAABB, 140.6 = 840 (140.P₃).

No. 26 AABBC. a) aus No. 9 AAB, 96.6 + 18.4 = 648 (vergl. Beispiel No. 16), b) aus No. 26 leitet sich die Zahl 1260 für No. 41 AABBCD ab: 612.2 + 36.1 = 1260. No. 41 muss aber nach dem in Beispiel a) No. 13 klargelegten Princip mit No. 27 AABBCD stimmen, für No. 27 ist die Zahl 1260 mehrfach bewiesen.

Die 36 Formen von No. 26 AABBC, welche nur eine neue Form für No. 41 AABBCD liefern, sind:

1.4.2.3.5.8	1.5.2.6.3.7	1.8.2.7.3.6	2.3.1.4.5.8	2.6.1.5.3.7	2.7.1.8.3.6
1.4.2.3.6.7	1.5.2.6.4.8	1.8.2.7.4.5	2.3.1.4.6.7	2.6.1.5.4.8	2.7.1.8.4.5
1.4.5.8.2.3	1.5.3.7.2.6	1.8.3.6.2.7	2.3.5.8.1.4	2.6.3.7.1.5	2.7.3.6.1.8
1.4.5.8.6.7	1.5.3.7.4.8	1.8.3.6.4.5	2.3.5.8.6.7	2.6.3.7.4.8	2.7.3.6.4.5
1.4.6.7.2.3	1.5.4.8.2.6	1.8.4.5.2.7	2.3.6.7.1.4	2.6.4.8.1.5	2.7.4.5.1.8
1.4.6.7.5.8	1.5.4.8.3.7	1.8.4.5.3.6	2.3.6.7.5.8	2.6.4.8.3.7	2.7.4.5.3.6

¹⁾ 1.2.3.4, 1.2.5.6, 1.2.7.8, 1.3.5.7, 1.3.6.8, 1.4.6.7.

²⁾ 1.4.5.8, 2.3.6.7.

³⁾ 1.4.2.3, 1.4.5.8, 1.4.6.7, 1.5.2.6, 1.5.3.7, 1.5.4.8, 1.8.2.7, 1.8.3.6, 1.8.4.5, 2.3.1.4, 2.3.5.8, 2.3.6.7, 2.6.1.5, 2.6.3.7, 2.6.4.8, 2.7.1.8, 2.7.3.6, 2.7.4.5.

No. 27 AABBCD. a) aus No. 10 AABC, $210.6 = 1260$,
 b) aus No. 9 AABB, $96.12 + 18.6 = 1260$ (vergl. Beispiel No. 16),
 c) aus No. 16 AABBC, $420.3 = 1260$.

No. 28 ABCDE. a) aus No. 27, $1260.2 = 2520$, b) aus
 No. 11 ABCD, $420.6 = 2520$.

Die Isomeriezahlen für die übrigen Substitutionsarten lassen sich auf ähnliche Weise, die meisten nach dem in Beispiel a) No. 13 entwickelten Princip ableiten, so stimmt No. 24 mit No. 16, No. 35 mit No. 10, No. 60 mit No. 17 etc. etc.

Folgende Betrachtungsweise liefert uns eine Generalcontrolle für vorstehende Arbeit: Gehen wir anstatt wie oben vom Naphtalin, in welchem wir der Reihe nach die Wasserstoffatome nach den entwickelten 66 Substitutionsarten ersetzen, vom nackten Naphtalinkern aus, und sättigen dessen Valenzen auf alle mögliche Arten mit den 8 Substituenten plus Wasserstoff, also mit 9 verschiedenen Elementen oder Atomgruppen, so stellen die 22 Octosubstitutionsarten No. 45—66 alle denkbaren, der Substitutionsart nach verschiedenen, Derivate dar¹⁾.

Berechnen wir daher die Col. VI der 22 Octosubstitutionsproducte für 9, anstatt wie oben für 8 Substituenten, so muss bei der Addition der erhaltenen Zahlen die um 1 vermehrte Summe herauskommen, welche wir oben bei der Addition der Col. VI aller 66 Substitutionsarten erhalten haben, also 10766601. Wie unten stehende Tabelle zeigt, ist dies thatsächlich der Fall, und damit ist nicht nur diese Schlusszahl, sondern die Richtigkeit auch aller übrigen Zahlen bewiesen, denn wenn eine einzige derselben falsch wäre, würde diese Probe nicht stimmen. Die Differenz von 1 rührt daher, dass bei der für die Controllprobe gültigen Betrachtungsweise, bei welcher vom Naphtalinkern ausgegangen wird, das Naphtalin selbst auch mitgerechnet wird, was nicht der Fall ist, wenn wie oben vom Naphtalin ausgegangen wird.

Greifen wir 8 der für das Naphtalin am geeignetsten erscheinenden Substituenten heraus, und zählen die mittels derselben in Wirklichkeit dargestellten Derivate zusammen, so erkennen wir, dass von den mehr als zehn Millionen Substitutionsproducten, welche theoretisch möglich sind, bei weitem nicht einmal $1/100$ pCt. bekannt ist²⁾.

¹⁾ Thatsächlich enthält Col. II von No. 45—66 alle Zahlen, welche von No. 1—44 auftreten. Z. B. sind die Pentasubstitutionsart No. 17 AABCD, die Hexasubstitutionsart No. 25 AAABCD, die Heptasubstitutionsart No. 39 AAABBCD und die Octosubstitutionsart No. 60 AAABBCDE alle identisch; bei allen haben wir (den Wasserstoff mitgerechnet) 5 verschiedene Substituenten, von denen einer dreimal, einer zweimal, die übrigen drei nur einmal auftreten; dementsprechend finden wir bei allen die Isomeriezahl 840.

²⁾ Die »Tabellarische Uebersicht der Naphtalinderivate« von Reverdin und Fulda enthält für 28 verschiedene Substituenten nur ca. 800 einzelne Derivate.

Es ist daher wohl erlaubt, zu der in der neueren technischen Literatur hie und da auftretenden Behauptung, die Bearbeitung der Naphtalinderivate sei in den letzten Jahren eine derart intensive gewesen, dass wesentliche Neuerungen nicht mehr zu erwarten seien, ein bescheidenes Fragezeichen zu setzen. An Stelle der oben angenommenen 8 Substituenten stehen uns in Wirklichkeit deren eine unbegrenzte Anzahl zu Gebote; halten wir uns aber auch nur an 8 der zugänglichsten, sagen wir NO_2 , NH_2 , OH , SO_3H , Cl , Br , COOH , CHO , so dürften unter den vielen Millionen noch unbekannter Derivate, welche dieselben bilden können, gewiss noch recht viele sein, welche sowohl wissenschaftliches Interesse als auch technische Bedeutung besitzen.

Controllprobe.

No.	Substitutionsart	Isomeriezahl	Bei 9 verschiedenen Substituenten	
			Factor	Isomeriezahl
	1 2 3 4 5 6 7 8			
45	AAAAAAAAA	1	9	9
46	AAAAAAB	2	72 [(9/2) = 9.8]	144
47	AAAAAABB	10	72 (9.8)	720
48	AAAAAABC	14	252 (9.28)	3 528
49	AAAAABBB	14	72 (9.8)	1 008
50	AAAAABBC	42	504 [(9/3) = 9.8.7]	21 168
51	AAAAABCD	84	504 9.56	42 336
52	AAAABBBB	22	36 $\left[\binom{9}{2} = \frac{9.8}{2.1} \right]$	792
53	AAAABBBC	70	504 (9.8.7)	35 280
54	AAAABBC	114	252 (9.28)	28 728
55	AAAABBCD	210	1512 (21.8.9)	317 520
56	AAAABCDE	420	630 $\left[9 \cdot \binom{8}{4} = 9.70 \right]$	264 600
57	AAA,BBBC	140	252 (7.36)	35 280
58	AAABBBBCD	280	756 (21.36)	211 680
59	AAABBCCD	420	252 (9.28)	635 040
60	AAABBCDE	840	2520 (35.72)	2 116 800
61	AAABCDEF	1 680	504 9.56	846 720
62	AABBCDD	648	126 $\left[\binom{9}{4} = \frac{9.8.7.6}{4.3.2.1} \right]$	81 648
63	AABBCDE	1 260	1260 (84.15)	1 587 600
64	AABBCDEF	2 520	1260 (36.35)	3 175 200
65	AABCDEFG	5 040	252 (9.28)	1 270 080
66	ABCDEFGH	10 080	9 $\binom{9}{8}$	90 720
			Summa	10 766 601

Basel, Schweiz, Juni 1900.