Mittheilungen aus dem chemischen Institut der
Universität Halle a. S.

Die Constitution der isomeren Naphtalinderivate.

III. Allgemeines über Scheidung und Constitution der
isomeren Naphtalinverbindungen;

von *Hugo Erdmann*.

Die Schwierigkeiten, welche sich schon der Trennung der isomeren Substitutionsproducte des Benzols in den Weg stellen, treten bei den Derivaten des Naphtalins in bedeutend erhöhtem Grade auf. In dem Maasse, als die Anzahl der Isomeren zunimmt, mit denen man zu rechnen hat, läuft man immer häufiger Gefahr, ein Gemisch von Isomeren für einen reinen Körper anzusehen, zumal da ein solches Gemisch, sobald es keine fremden Beimengungen mehr enthält, häufig ganz einheitlich erscheint. Die Elementaranalyse, sonst der bewährteste Prüfstein in der organischen Chemie, versagt in diesen Fällen den Dienst. Bei der Fortsetzung meiner Studien¹⁾ wurde daher das Hauptaugenmerk vor Allem auf die Auffindung neuer *analytischer Methoden* für die Naphtalinreihe gerichtet. Die Gesichtspunkte, welche sich dabei, unter Zuhülfenahme der Erfahrungen anderer Forscher, für die Scheidung der Naphtalinverbindungen ergeben haben, sollen zunächst dargelegt werden.

Aehnliche Naphtalinderivate beeinflussen sich gegenseitig in ihren Löslichkeitsverhältnissen; sie begleiten einander, wie ähnliche Metalle in der anorganischen Analyse. Eine *directe* Scheidung *indifferenter* isomerer Naphtalinderivate wird daher im Allgemeinen nach dem Stande unserer gegenwärtigen Kenntnisse als unmöglich gelten müssen, denn selbst für die aller-

¹⁾ Vgl. Erdmann, diese Annalen **247**, 306 — 366; Erdmann und Kirchhoff, daselbst **247**, 366 — 380.

einfachsten Fälle ist dieses Problem noch nicht gelöst. Ich erinnere nur daran, dass noch Niemand das β -Nitronaphtalin aus dem Nitronaphtalin des Handels abgeschieden hat, obwohl man durch Reverdin und Nölting²⁾ seit längerer Zeit weiss, dass es darin enthalten ist. Man wird also für die Trennung der Isomeren ausschliesslich von den sauren und basischen Derivaten auszugehen haben, bei denen die Schaar der salzartigen Verbindungen der analytischen Behandlung ein weit grösseres Versuchsfeld eröffnet. Eine qualitative Scheidung der schwach basischen Naphtylamine³⁾, der schwach sauren Naphtole⁴⁾ ist ausführbar, aber mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft. Für die quantitative Trennung isomerer Naphtalinabkömmlinge ist man auf die stark sauren Derivate, die *Sulfosäuren* angewiesen.

Die isomeren Sulfosäuren, die sich vom Naphtalin und seinen Derivaten ableiten, bieten schon hinsichtlich ihrer Löslichkeit und ihrer Affinitätsgrössen, vornehmlich aber hinsichtlich der Eigenschaften ihrer Salze sehr wesentliche Unterschiede. Namentlich die Salze mit Calcium, Natrium, Ammonium sind für analytische Zwecke wichtig. Zwar ist die Anzahl derjenigen Salze, welche sich direct aus wässriger Lösung schwerlöslich abscheiden, ziemlich klein (z. B. 1-nitronaphtalin-5-sulfosaures Calcium, 1-nitronaphtalin-6-sulfosaures Ammonium, 1-naphtylamin-8-sulfosaures Natrium, 1-naphtylamin-2-sulfosaures Calcium oder Natrium), aber desto fruchtbarer hat sich die Scheidung mittelst absolutem oder wasserhaltigem Alkohol erwiesen. Als ein weiteres ausgezeichnetes, bisher noch nicht angewendetes Scheidungsmittel, namentlich für Calcium- und Natriumsalze, ist der *Methylalkohol* hinzuzufügen.

Die Mehrzahl der naphtylaminsulfosauren Calciumsalze, auch der in absolutem Alkohol unlöslichen, löst sich in siedendem Methylalkohol leicht auf; einige wenige (1-naphtylamin-6-sulfosaures Calcium, 1-naphtylamin-2-sulfosaures Calcium) sind aber

²⁾ Constitution de la Naphtaline et de ses dérivés, pag. 33.

³⁾ Constitution de la Naphtaline et de ses dérivés, pag. 35.

⁴⁾ Vgl. unten (Abhandlung IX) die Trennung zweier Dichlornaphtole.

in Methylalkohol ganz unlöslich. Für die Isolirung dieser Säuren ist daher die Extraction mit Methylalkohol von unschätzbarem Werthe: selbst aus den verzweifeltsten Mischungen werden sie nach dieser Methode meist direct in ganz reinem Zustande erhalten.

Mit Ausnahme der Naphtylamin- und Naphtylendiamin-monosulfosäuren sind die meisten Sulfosäuren des Naphtalins (Naphtolsulfosäuren, Nitronaphtalinsulfosäuren, Chlornaphtalinsulfosäuren u. s. w.) so ausserordentlich starke Säuren, dass sie Salzsäure und Schwefelsäure mit Leichtigkeit aus ihren Salzen austreiben. Für diese starken Säuren können auch die Salze mit schwachen Basen für analytische Zwecke herangezogen werden. Die Ammoniumsalze sind schon als wichtig hervorgehoben. Aber weiter haben unsere Untersuchungen ergeben, dass diese Sulfosäuren mit aromatischen einsäurigen und zweisäurigen Basen wohlcharakterisirte, gut krystallisirende, meist in Wasser und Essigsäure schwerlösliche Salze bilden, die sich zur Abscheidung der Säuren vortrefflich eignen (Abhandlung XI). Hierdurch ist ein allgemein anwendbares Mittel geschaffen, um leichtlösliche Sulfosäuren — und auch Sulfinsäuren (vergl. Abhandlung XII) — von anorganischen Salzen zu trennen.

Die Naphtolsulfosäuren speciell zeichnen sich dadurch aus, dass sie zur Bildung von *sauren Salzen* neigen, die meist in Mineralsäuren schwer löslich sind, so dass diese Sulfosäuren z. B. in Form ihrer sauren Natrium- oder Kaliumsalze abgeschieden werden können.

Für diejenigen Sulfosäuren, welche keine sehr reactionsfähige Gruppe (Hydroxyl, Amid) enthalten, werden die *Chloride* schon seit längerer Zeit mit Vorliebe als Mittel zur Erkennung und Trennung der Isomeren herangezogen. In der That zeigen die Sulfochloride des Naphtalins ganz ausserordentlich angenehme Eigenschaften: ihre Krystallisationsfähigkeit ist gross und die Löslichkeitsverhältnisse z. B. der Nitronaphtalin- α -sulfochloride sowohl wie der Nitronaphtalin- β -sulfochloride unter einander sind so verschieden, dass durch die — zuerst von

Cleve⁵⁾ vorgeschlagene — Verwendung von Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel die Isomeren der α -Reihe ebensowohl wie diejenigen der β -Reihe in fast glatter Operation von einander getrennt werden können. Dabei besitzen diese Sulfochloride eine ausserordentliche Reactionsfähigkeit: ihre Ueberführung in Ester, in Amide nimmt nur wenige Minuten in Anspruch; unter geeigneten Vorsichtsmassregeln lassen sich die freien Säuren aus ihnen quantitativ gewinnen. Die unangenehmen Eigenschaften der meisten organischen Säurechloride: übergrosse Flüchtigkeit, aggressive Natur der Dämpfe, Zersetzlichkeit — theilen dagegen die Sulfochloride des Naphtalins nicht. Einen schlagenden Beweis für die Beständigkeit dieser Verbindungen liefert schon der Umstand, dass sich die beiden isomeren Naphtalinsulfochloride ganz glatt und ohne Zersetzung nitriren lassen (Abhandlung VI).

Nomenclatur der Naphtalinderivate.

Das einfache, von Gräbe⁶⁾ herrührende Schema

wird auch in diesen Untersuchungen der Bezeichnung der Isomeren zu Grunde gelegt.

⁵⁾ Öfversigt Kongl. Vetenskaps-Akad. Förhandl. 1878, Heft **2**, 31.

⁶⁾ Diese Annalen **149**, 26. — Als ich diese Bezeichnungsweise empfahl (daselbst **247**, 310), war sie leider ganz in Vergessenheit gerathen und mich selbst hat daher erst eine gelegentliche Bemerkung Gräbe's (diese Annalen **254**, 267) darüber belehrt, dass dieser praktische Vorschlag im Jahre 1869 schon einmal gemacht war, allerdings ohne dass Gräbe damals über die Zahl der isomeren Disubstitutionsproducte zu einer ganz klaren Vorstellung gelangt wäre. Da unsere Zahlenbezeichnung auch von der Pariser Conferenz für chemische Nomenclatur im Jahre 1889 angenommen, von dem Genfer Congress 1892 bestätigt worden ist (vergl. Chem. Centralblatt 1889, **2**, 963 und 1892, **2**, 16),

Für die Disubstitutionsproducte ist es aber zweckmässig, sich nebenbei auch der einfachen Vorsilben Ortho-, Meta-, Para-, Ana-, Peri- zu bedienen, wenn lediglich die gegenseitige Stellung zweier Substituenten Gegenstand der Betrachtung ist. Für einige Reihen von Disubstitutionsproducten haben sich aber entsprechende Bezeichnungen noch nicht eingebürgert. Ich schlage vor, die obigen Vorsilben in nachstehender Weise zu ergänzen.

Stellung der Gruppen	Vorsilbe	Beispiel
<i>I. α-α-Verbindungen.</i>		
1-4-	Para-	Paradichlornaphtalin, Schmp. 67,5°
1-5-	Ana-	Anadichlornaphtalin, Schmp. 107°
1-8-	Peri-	Peridichlornaphtalin, Schmp. 83°
<i>II. α-β-Verbindungen.</i>		
1-2-	Ortho-	Orthodichlornaphtalin, Schmp. 35°
1-3-	Meta-	Metadichlornaphtalin, Schmp. 61°
1-6-	Epi-	Epidichlornaphtalin, Schmp. 48°
1-7-	Kata-	Katadichlornaphtalin, Schmp. 62,5°
<i>III. β-β-Verbindungen.</i>		
2-3-	Ortho- ⁷⁾	β -Orthodichlornaphtalin, Schmp. 120°
2-6-	Amphi-	Amphidichlornaphtalin, Schmp. 135°
2-7-	Pros-	Prosdichlornaphtalin, Schmp. 114°

Die Belastung des Gedächtnisses mit vier neuen Vorsilben wird durch die grossen Vortheile, die diese Bezeichnungen unter Umständen bieten, mehr als aufgewogen. Um ein Beispiel zu wählen, so kommt einer von Cleve mit der Kennziffer 9 belegten β -Sulfosäure des α -Naphtylamins die Formel einer 1-Naphtylamin-7-sulfosäure, der von der Badischen Anilin- und

ist doch zu hoffen, dass auch aus den Lehr- und Handbüchern (vergl. z. B. Ladenburg's Handwörterbuch, Artikel Naphtalin) die sonstigen umständlichen und missverständlichen Bezeichnungen verschwinden werden.

⁷⁾ Da diese Reihe nur sehr wenig bekannt ist, erscheint es vor der Hand unnöthig, ihr ein besonderes Präfix zu geben.

Sodafabrik entdeckten α -Sulfosäure des β -Naphtylamins die Constitution einer 2-Naphtylamin-8-sulfosäure zu. Diese Zahlenbezeichnungen sind durchaus rationell, geben aber kein directes Bild von der eigenartigen nahen Beziehung, in der diese beiden Isomeren stehen. Will ich beide Säuren mit einander vergleichen, so fasse ich sie einfach als die beiden *Katanaphtylaminsulfosäuren* zusammen, denen nur ein Katadichlornaphtalin (Schmelzpunkt 62,5°) entspricht:

Analog ist das Verhältniss der beiden Epinaphtylaminsulfosäuren:

Constitution des Naphtalins.

Wegen der Asymmetrie der Ortho-, Meta-, Epi- und Kata-Stellung im Naphtalin müssen nach unseren theoretischen Anschauungen diese vier (in obiger Tabelle unter II angeführten) Reihen in je zwei Isomeren auftreten. Nur wenn die beiden Substituenten gleich sind, fallen diese acht Isomeren paarweise zusammen.

Eine nicht unwesentliche Bestätigung dieser theoretischen Anschauungen erblicke ich darin, dass die beiden Katanaphtylaminsulfosäuren und die beiden Epinaphtylaminsulfosäuren endgültig festgelegt und ihr paarweises Zusammenfallen beim Ver-

schwinden der Verschiedenheit beider Substituenten nachgewiesen wurde (Abhandlung VII).

Derartige Isomerenpaare, welche durch einfache Vertauschung beider Substituenten in einander übergehen, kommen bei den disubstituirten Benzolderivaten nicht vor. Daher lässt sich gerade von dem Studium dieser asymmetrischen Naphtalinderivate eine directe Förderung unserer Kenntniss über die Natur der aromatischen Verbindungen erwarten.

Leider hat dieses interessante Gebiet nur an einer einzigen Stelle einigermassen urbar gemacht werden können: nur die Katasulfosäure des α -Naphtylamins (1-Naphtylamin-6-sulfosäure) ist mit jener Genauigkeit untersucht, welche allein erst allgemeinere Schlüsse ermöglicht (Abhandlung IV und VIII). Es ergab sich das interessante Resultat, dass diese asymmetrische Säure in *drei* verschiedenen Formen auftritt, welche sich auch durch abweichenden Wassergehalt unterscheiden. Obgleich diese drei Formen sehr leicht in einander übergehen, scheinen sie doch in den Salzen der 1-6-Säure zum Theil erhalten zu bleiben. Auch die entsprechende Epinaphtylaminsulfosäure (1-Naphtylamin-7-sulfosäure) zeigt, soweit sie untersucht werden konnte⁸⁾, analoge Erscheinungen (Vergl. unten Abhandlung VIII).

Seit man durch stereochemische Studien gelernt hat, selbst geringfügige Unterschiede in dem physikalisch-chemischen Verhalten organischer Verbindungen auf einen feinen Unterschied in der chemischen Constitution zurückzuführen, wird man auch die soeben hervorgehobene Thatsache nicht als geringfügig achtlos übergehen können. In der That, wenn sich durch eine genügende Anzahl weiterer bestätigender Fälle das Gesetz ergeben sollte, dass *asymmetrische disubstituirte Naphtalinderivate in drei einander sehr ähnlichen, stellungsgleichen Formen auftreten können*, so würde darin ein wesentlicher Fortschritt für die Erkenntniss der Constitution des Naphtalins zu erblicken sein.

⁸⁾ Die Salze der Episäure haben ein weniger gutes Krystallisationsvermögen als diejenigen der Katasäure.

Um den Speculationen derjenigen Fachgenossen vorzugreifen, welche versucht sein sollten, auf Grund eines solchen Gesetzes die Zahl der bereits vorhandenen Formelbilder für das Naphtalin noch um ein neues zu vermehren, bemerke ich, dass die älteste und bestbegründete Constitutionsformel für diesen Kohlenwasserstoff *je drei sehr ähnliche, stellungsgleiche, asymmetrische Disubstitutionsproducte voraussehen lässt*. Wendet man nämlich auf die Erlenmeyer'sche Formel⁹⁾ die geistvollen, dynamochemischen Betrachtungen an, mit denen Kekulé¹⁰⁾ seine Benzoltheorie so erfolgreich vertheidigt hat, so ergibt sich, dass das Naphtalinmolekül in drei auf einander folgenden Zeitmomenten die Formen

annehmen wird. Werden nun die beiden Hälften des Naphtalinringes N_1 und N_2 dadurch ausgezeichnet, dass sich zwei ungleiche Substituenten auf N_1 und N_2 asymmetrisch vertheilen, so werden die günstigsten Bedingungen dafür vorliegen, dass die drei Formen stabil werden. Nach dieser Anschauung würden in den drei Formen der α -Naphtylaminkatasulfosäure drei sehr ähnliche geometrisch Isomere vorliegen:

Gegen diese Auffassung dürften sich auch aus den von Bamberger¹¹⁾ beigebrachten Thatsachen und den von Claus¹²⁾ angestellten Betrachtungen triftige Einwendungen nicht ergeben.

⁹⁾ Diese Annalen **137**, 346; vergl Graebe, Zeitschr. f. Chem. 1868, 117.

¹⁰⁾ Diese Annalen **162**, 86.

¹¹⁾ Diese Annalen **257**, 1.

¹²⁾ Journ. f. pract. Chem. [2] **42**, 24. — Vergl. Bamberger, daselbst [2] **42**, 188.