

208. F. Hermann: Ueber das Problem, die Anzahl der isomeren Paraffine der Formel  $C_n H_{2n+2}$  zu bestimmen.

(Eingegangen am 5. April 1880; verlesen in der Sitzung v. Hrn. A. Pinner.)

Die Lösung dieses Problems bildet den Ausgang und die Grundlage für die Feststellung der nach der Structurtheorie möglichen isomeren Kohlenstoffverbindungen allgemeiner Art. Der englische Mathematiker Cayley hat in einer Abhandlung betitelt „on the analytical forms called trees“, welche im Jahre 1875 in dem „Report of the British Association for the Advancement of Science“ erschienen ist, eine geistvolle Lösung dieses Problems gegeben. Von dieser umfassenden Arbeit, soweit dieselbe Bezug auf das in Rede stehende Problem hat, erschien ein äusserst knapp gehaltener Auszug in diesen Berichten<sup>1)</sup>, welcher indess ohne Kenntniss der Betrachtungsweise Cayley's unverständlich ist. Es ist mir gelungen, eine Methode ausfindig zu machen, welche in etwas concreterer Fassung als die Cayley'sche die sichere Berechnung der isomeren Paraffine von der Formel  $C_n H_{2n+2}$  ermöglicht. Ich muss es mir versagen, an dieser Stelle die gefundene Berechnungsmethode auch nur dem Principe nach anzudeuten, da ein derartiger Stoff von dem Verhandlungsmaterial dieser Blätter zu weit abliegt. Zweck dieser Mittheilung ist nur die Berichtigung zweier von Cayley gemachten, positiven Zahlenangaben. Die Anzahl der nach der Structurtheorie möglichen isomeren Paraffine der Formel  $C_{12} H_{26}$  und  $C_{13} H_{28}$  ist nämlich 355 bzw. 802, wonach die von Cayley a. a. O. angegebenen Zahlen zu berichtigen sind. Bei genauer Revision der in der oben angeführten Originalabhandlung ausgeführten Rechnung wurde der Fehler gefunden, bei dessen Vermeidung auch nach der Methode von Cayley die Anzahl der isomeren Paraffine von der Formel  $C_{12} H_{26}$  zu 355 sich ergibt. In Bezug auf zwei Aufsätze von H. Schiff, welche im Anschluss an die Mittheilung von Cayley in demselben Bande dieser Berichte<sup>2)</sup> erschienen, ist zu erwähnen, dass der daselbst angegebene Weg zur Lösung des Fundamentalproblems als eine Methode nicht bezeichnet werden kann, und dass das Eingehen auf Resultate, „wie sie unschwer durch Combination und Permutation errechnet werden können“ (um des Verfassers eigene Worte zu gebrauchen), ein analytisches Interesse nicht besitzt.

Würzburg, 15. März 1880.

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 1056.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VIII, 1360 und 1542.

209. E. A. Letts: Einwirkung von Natrium auf Terpentinhydrochlorat.

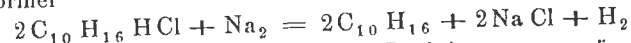
(Eingegangen am 25. März 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit untersuchte ich die Einwirkung von Natrium auf festes Terpentinhydrochlorat und machte über die bei dieser Reaktion entstehenden Kohlenwasserstoffe in einer Notiz der British Association im Jahre 1876 Mittheilung.

Seitdem habe ich verschiedentlich die Untersuchung wieder aufgenommen, bin aber bis jetzt nicht in der Lage gewesen, sie zum Abschluss zu bringen.

Da J. de Montgolfier eine Abhandlung über denselben Gegenstand veröffentlicht hat (Comptes rendus 87, 840), und ich einstweilen daran verhindert bin, meine Versuche bald zu Ende führen zu können, so halte ich es für das Beste, die bis jetzt erhaltenen Resultate zu veröffentlichen.

Beim Schmelzen von Terpentinhydrochlorat mit Natrium tritt sofort Einwirkung ein, und als ich die entstandene Wasserstoffmenge quantitativ bestimmte, fand ich, dass sie nur 3 bis 6 pCt. von der nach der Formel



berechneten betrug. Nach beendigter Reaktion, wenn sämtliches Chlor aus dem Terpentinhydrochlorat entfernt ist, liefert das erhaltene Produkt beim Destilliren eine schöne, weisse, feste Substanz, welche zwischen zwei oder drei Graden von 157° C. an siedet und nach einer oder zwei Fraktionirungen den constanten Siedepunkt 157 bis 158° (uncorr.) erreicht. Dieser Körper bildet zwar das Hauptprodukt, ist aber nicht allein bei diesem Vorgang entstanden, denn steigert man nun die Temperatur, so geht eine gelblich weisse Flüssigkeit über, welche meist nach einmaligem Rectificiren constant bei 326 bis 330° siedet und nach einiger Zeit in schönen, federartigen Krystallen erstarrt, die denen des Salmiaks ähneln und deren Menge durch Abkühlen noch vermehrt werden kann.

Das niedrig siedende Produkt enthält nur Kohlenstoff und Wasserstoff und zeigt je nach den Bedingungen der Darstellung einen sehr verschiedenen Schmelzpunkt und zwar bis 52.5° herunter. Beim Umkrystallisiren aus heissem Alkohol steigt derselbe und bleibt nach sechs Rekrystallisationen bei 94° stehen. Dies Umkrystallisiren scheint jedoch die procentische Zusammensetzung des Körpers nicht zu beeinflussen, denn ich habe viele Verbrennungen theils mit dem Rohprodukt, theils mit dem ein- oder zweimal oder mit dem sechsmal umkrystallisirten Körper ausgeführt und alle zur Formel  $C_{10}H_{17}$  stimmend gefunden; auch waren die erhaltenen Zahlen weit genug von

Hermann

602