

Schlechtere Resultate gab die Methode bei den aromatischen Oxyaldehyden, dem Salicylaldehyd, *p*-Oxybenzaldehyd und Vanillin. Der grössere Theil dieser Aldehyde blieb auch nach mehrtägigem Erwärmen mit alkoholischer Salzsäure unverändert und das etwa entstandene Acetal konnte bisher nicht isolirt werden, weil die beim Benzaldehyd so leicht zum Ziele führende Trennungsmethode wegen der Löslichkeit der Aldehyde selbst in Alkali versagt.

Die vorliegenden Erfahrungen genügen zum Beweise, dass das neue Verfahren der Acetalbereitung zwar nicht bei allen, aber doch bei recht vielen aromatischen Aldehyden anwendbar ist. Die Ausnahme, welche die Oxyverbindungen bilden, scheint uns deshalb beachtenswerth, weil man a priori hätte erwarten dürfen, dass die elektronegative Oxygruppe ähnlich der Nitrogruppe die Acetalbildung begünstigen würde. Die Einflüsse, welche hier mitspielen, sind aber offenbar complicirter Art, und fallen auch keineswegs zusammen mit den von V. Meyer erkannten Schwierigkeiten bei der Veresterung der orthosubstituirt aromatischen Säuren. Besonders auffällig ist der Gegensatz zwischen den aliphatischen und aromatischen Aldehyden, und derselbe wird noch interessanter durch die Beobachtung, dass die aromatischen Aldehyde mit längerer gesättigter Seitenkette, wie der Phenylacetaldehyd, sehr leicht in Acetal übergehen, während der ungesättigte Zimmtaldehyd gar keine Neigung dazu besitzt. Die betreffenden Versuche, welche Hr. Dr. Hoffa ausgeführt hat, und die daraus sich ergebenden theoretischen Schlüsse sollen ausführlicher erst mitgetheilt werden, wenn ein grösseres Beobachtungsmaterial gesammelt ist.

**537. S. M. Losanitsch: Bemerkungen zu der Hermannschen Mittheilung: Die Anzahl der isomeren Paraffine<sup>1)</sup>.**

(Eingegangen am 15. December.)

In seiner kürzlich erschienenen Mittheilung macht Hermann, nachdem er die analytische Bedeutung meiner Mittheilung: Die Isomeriearten der Paraffine<sup>2)</sup>, anerkannt hat, eine Bemerkung darüber, dass meine Methode, bezüglich Auffindung der genannten Isomeriefälle einzelner Paraffine, in Folge ihrer Complicirtheit nicht zu empfehlen, und daher die seinige, als einfachere, vorzuziehen sei. Sowohl nach meiner als auch nach seiner Methode müssen alle Isomeriefälle einzelner Paraffine systematisch ausgesucht werden, demnach also sind die beiden Methoden entweder gleich schwer oder gleich

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 2423.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 30, 1917.

leicht. Ich gehe von einem normalen Paraffin aus. Daraus entnehme ich zuerst einzelne Gruppen ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7$  . . .) und dann zwei, drei etc. solcher, gleicher oder verschiedener, und binde sie an den Rest (Hauptkette). Nachher binde ich an ein, zwei etc. Kohlenstoffatome je zwei gleiche oder verschiedene Seitengruppen. Zuletzt führe ich diese beiden Operationen zu gleicher Zeit in allen möglichen Combinationen durch<sup>1)</sup>. Auf diese Weise finde ich die Isomeriearten auf. Wie viel Isomeriefälle aber eine solche Art hat, das findet man mittelst der angegebenen Analyse.

Die Zahl der Isomerien steigt bei höheren Paraffinen sehr stark, deswegen ist es schwer, bei höheren Paraffinen alle möglichen Isomerien zu ermitteln, und zwar nicht nur nach meiner, sondern ebenfalls nach Hermann'scher Methode. Das ist begreiflich, wenn man sich vergegenwärtigt, dass die hohen Paraffine in Tausenden, Hunderttausenden, ja Millionen von Isomerien existiren können. Beispielsweise führe ich an, dass  $\text{C}_{25}\text{H}_{52}$  über vier Milliarden Isomerien hat.

Schliesslich behauptet Hermann, dass bei dem Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$  355 und nicht, wie ich es fand, 354 Isomerien möglich sind. Da ich aber alle 354 Isomeriefälle aufschrieb, so hätte Hermann die Güte haben können, mir den weggelassenen anzugeben. Es muss zugegeben werden, dass man sich bei dieser Methode verrechnen kann, indem einige Isomerien fortgelassen und einige wieder mehrere Male genommen werden können, aber dies, wie gesagt, gilt für meine wie auch für die Hermann'sche Methode. Ich wusste um die an einigen Cayley'schen Zahlen von Hermann vorgenommenen Berichtigungen, weshalb ich die Zahl 354 mehrmaliger Prüfung unterzog, bevor sie in die Tabelle gelangte. Ausserdem wird diese Zahl 354 auch durch die folgende 802 corrigirt. Wenn ich bei dem Paraffin  $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$  einen Isomeriefall übersehen hätte, so müsste auch die Zahl der Isomerien bei dem Paraffin  $\text{C}_{13}\text{H}_{28}$  um eine oder mehrere Einheiten geringer sein, dennoch stimmt sie mit der von Hermann berechneten überein. Wenn ich alle die 355 Hermann'schen Isomeriefälle zur Verfügung hätte, so würde ich im Stande sein, Hermann auf die zweimal genommene aufmerksam zu machen.

<sup>1)</sup> Die Bindung jener Seitengruppen, die in Isomerien vorkommen, ( $\text{C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9$  . . .), ist in meiner ersten Mittheilung erörtert.