

2 f K 93 (1936) Sloan

Polya 1 AS98

f chemical

Algebraische Berechnung der Anzahl der Isomeren einiger organischer Verbindungen.

Von G. Pólya in Zürich.

Zusammenfassung.

Es kann die Anzahl der möglichen Strukturisomeren für gewisse Stoffe z. B. für die Derivate des Benzols, des Naphthalins und anderer ähnlicher Grundstoffe durch algebraische Rechnung ermittelt werden. Der prinzipielle Vorteil dieses Verfahrens ist, daß die chemische Theorie ohne Probieren, auf zwangsläufigem rechnerischen Wege zur Aufstellung der Anzahl der möglichen Strukturisomeren führt; nebenbei sind noch die Formeln bei einiger Gewandtheit auch zur Ausrechnung größerer Anzahlen oder Aufstellung von Tabellen brauchbar. Das zentrale Element der Rechnung ist die Symmetrieformel des Grundstoffs; sie ist leicht und durchaus anschaulich aufzustellen, sie kondensiert zu einem bloßen algebraischen Ausdruck die Vertauschungsmöglichkeiten, welche die chemische Theorie zwischen den substituitionsfähigen Stellen des Moleküls annimmt. Die Herleitung der Isomerenzahlen bei Angabe der chemischen Substituenten geschieht durch algebraische Substitution eines entsprechenden Ausdrucks in die Symmetrieformel des Grundstoffs. Die Arbeit erläutert an mehreren Beispielen die Aufstellung und den Gebrauch der Symmetrieformeln und gegen Schluß, in Nr. 7, auch ihre allgemeine Fassung, unter tunlichster Vermeidung der Voraussetzung spezieller mathematischer Kenntnisse. Einige weitere Anwendungen, welche zum Teil die Stereoisomerie betreffen, werden in Nr. 8 skizziert. Im anschließenden Tabellenteil werden zuerst die Isomerenzahlen für die einfachsten organischen Verbindungen zusammengestellt, dann die wichtigsten Formeln aufgezählt, welche aus dem zentralen Ansatz dieser Arbeit bisher gewonnen worden sind.

Vorbemerkung.

Ich werde die im folgenden aufzustellenden Formeln hier nicht beweisen. Die Beweise, welche nicht ganz naheliegend sind, sollen in einer Zeitschrift veröffentlicht werden, welche den Mathematikern leichter zugänglich ist¹⁾. Ich werde die Formeln nur mit einigen Erläuterungen begleiten, und insbesondere werde ich ihren Gebrauch zur numerischen Rechnung in Regeln fassen. Ich werde jedoch mit Zahlenbeispielen sparsam umgehen, da ich den Raum dieser Zeitschrift nicht über Gebühr beanspruchen möchte. Nur soweit habe ich die Beispiele ausgeführt, daß sich jeder, der sich dafür interessiert, mit wenig Mühe den Inhalt der Formeln an geläufigen Materien klarmachen kann. Vielleicht wird man bei genügender Vertiefung den Zusammenhang dieser algebraischen Formeln mit den chemischen Strukturen bemerkenswert finden.

1. Die Symmetrieformel des Benzols. Ich nehme als feststehend an, daß die sechs H-Atome des Benzols, welche durch einwertige Radikale

1) Eine vorläufige Mitteilung, welche den Beweis der wesentlichsten Formel (der Formel (21) dieser Mitteilung) enthält, erschien in den Pariser Comptes Rendus 201 (1935) 1167—1169. Eine Ankündigung dieser Arbeit erscheint gleichzeitig in den Helvetica Chimica Acta.

dihedral g_6
 D_6

substituiert werden können, die Symmetrie eines starren, regelmäßigen Sechsecks besitzen. Das Sechseck kann mittels 12 verschiedener Bewegungen mit sich selbst zur Deckung gebracht werden. Diese 12 Deckoperationen sind zunächst Drehungen um eine zur Ebene des Sechsecks senkrechte sechszählige Achse (Hexagyre), ferner Umklappungen um $3 + 3 = 6$ in der Ebene des Sechsecks liegende zweizählige Achsen (Digyren), schließlich ist unbedingt mitzurechnen als Deckoperation die »Ruhe«, wobei jeder Punkt des Sechsecks mit sich selbst zur Deckung kommt. Nun ist wesentlich, darauf zu achten, wie die 6 zur Substitution einwertiger Radikale geeigneten Stellen, die Ecken des Sechsecks, sich bei den Deckoperationen vertauschen.

Eine Ecke, welche bei der Deckoperation am Platz bleibt, d. h. mit sich selbst zur Deckung kommt, bildet einen Zyklus von der Ordnung 1.

Zwei Ecken, welche bei der Deckoperation miteinander vertauscht werden, bilden zusammen einen Zyklus von der Ordnung 2.

Drei Ecken A, B, C , welche »in der Runde« miteinander vertauscht werden, nämlich so, daß nach Vollbringung der Deckoperation A den Platz von B , B den von C , und C den Platz von A einnimmt, bilden zusammen einen Zyklus von der Ordnung 3.

So kann man weiter Zyklen von der Ordnung 4, 5, ... und von einer beliebigen Ordnung m definieren. Bei den Deckoperationen des Benzols (des Sechsecks) kommen nur Zyklen von den Ordnungen 1, 2, 3 und 6 vor. Es bezeichne im folgenden

- f_1 einen Zyklus erster Ordnung,
- f_2 » » zweiter »
- f_3 » » dritter »
- usw.

Wir wollen jetzt die zwölf Deckoperationen des Sechsecks so klassifizieren, daß Operationen, welche die 6 Eckpunkte auf ähnliche Art vertauschen, d. h. von jeder Zyklusart die gleiche Anzahl

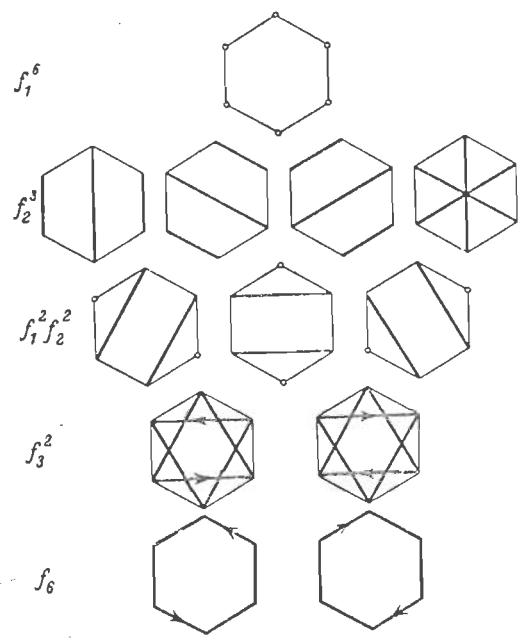


Fig. 1.

aufweisen, in die gleiche Klasse zusammengefaßt werden. Die beistehende Fig. 1 faßt die 12 Deckoperationen auf fünf Zeilen in fünf Klassen zusammen. Die Zyklen 1. Ordnung sind durch ein Kreischen, das die am Platz bleibende Ecke bedeckt, bezeichnet, die Zyklen 2. Ordnung sind durch eine stark ausgezogene Verbindungslinie, die von der 3. Ordnung durch ein mit Umlaufsinn versehenes Dreieck, die von der 6. Ordnung durch ein Sechseck hervorgehoben. Jede Klasse wird durch ein Symbol charakterisiert: Das Symbol des Zyklus wird mit einem Exponenten versehen, der die Anzahl der Zyklen der betreffenden Art in der Deckoperation angibt, und wenn es verschiedenerlei Zyklen gibt, werden diese Potenzen miteinander multipliziert. So heißt f_2^3 : drei Zyklen zweiter Ordnung, und $f_1^2 f_2^2$: zwei Zyklen erster und ebensoviele zweiter Ordnung.

Wenn man nun das Potenzprodukt, das die Klasse charakterisiert, mit der Anzahl der Deckoperationen in der Klasse multipliziert, die so erhaltenen Glieder addiert, und zum Schluß die entstandene Summe durch die Anzahl der Deckoperationen dividiert, so entsteht die Symmetrieformel des Benzols

$$\frac{f_1^6 + 4f_2^3 + 3f_1^2 f_2^2 + 2f_3^2 + 2f_6}{12} \quad (1)$$


2. Symmetrieformeln im allgemeinen. Wenn der Leser die erläuterte Entstehung der Formel (1) aufmerksam verfolgt hat, so wird er in jeder Einzelheit der Formel eine anschauliche Bedeutung erkennen. Formel (1) ist sozusagen nur eine algebraische Zusammenfassung der Vertauschungsmöglichkeiten der 6 substituierfähigen Stellen des Benzolmoleküls. Auf ähnliche Art können die Vertauschungsmöglichkeiten der substituierfähigen Stellen auch für andere Stoffe in eine Formel kondensiert werden. Die Beschreibung war im Falle des Benzols so ausführlich, daß in den nachfolgenden Fällen kurze Hinweise genügen dürften.

Das Naphthalinmolekül  besitzt 8 substituierfähige H-


stehen in grün

Atome und läßt 4 Deckoperationen zu: Außer der Ruhe oder Selbstdeckung noch 3 Drehungen von 180° um 3 aufeinander senkrecht stehenden Digyren. Die Ruhe läßt jedes H-Atom auf seinem Platz, d. h. sie veranlaßt 8 Zyklen von der Ordnung 1; das Symbol ist f_1^8 . Jede Digyre tauscht die 8 Atome paarweise aus, d. h. es gibt 4 Zyklen von der Ordnung 2; das Symbol ist f_2^4 . Die Symmetrieformel des Naphthalins lautet

$$\frac{f_1^8 + 3f_2^4}{4} \quad (2)$$

Das Anthrazenmolekül  hat dieselben Deckoperationen wie das Naphthalinmolekül, nämlich 3 Digyren, es hat aber zwei substituionsfähige *H*-Stellen mehr, nämlich 10. Die Symmetriemformel ist (eine der Digyren vertauscht die Ecken anders als die beiden anderen)

$$\frac{f_1^0 + f_1^2 f_2 + 2f_2^2}{4} \quad (3)$$

Das Molekül des Pyrens  hat zwar eine andere Form als das des Anthrazens, aber genau so viel substituionsfähige *H*-Stellen und die gleichen Deckoperationen. Man überzeugt sich leicht, daß auch diesem Stoff die gleiche Symmetriemformel (3) zukommt.

Die Symmetriemformel von Phenanthren (10 substituionsfähige *H*, eine Digyre) lautet so:

$$\frac{f_1^0 + f_2^2}{2} \quad (4)$$



Die Symmetriemformel von Thiophen (4 substituionsfähige *H*, eine Digyre) ist so:

$$\frac{f_1 + f_2^2}{2} \quad (5)$$



Natürlich ist (5) auch die Symmetriemformel des Furans, und auch die des Pyrrols, insofern als von den Substitutionen des mit *N* verbundenen *H*-Atoms in der letzten Verbindung abgesehen wird.

Wer sich die kleine Mühe nimmt, den Zusammenhang der Formeln (1), (2), (3), (4), (5) mit den Vertauschungsmöglichkeiten der substituionsfähigen *H*-Stellen in dem betreffenden Molekül sich klar zu machen, der wird keine Schwierigkeit haben, ähnliche Formeln für weitere Stoffe hinzuschreiben. In irgendeiner analogen Formel setzt sich der Zähler aus Gliedern von der Gestalt

$$\text{konst. } f_a^a f_b^b f_c^c$$

zusammen, wobei $aa + bb + cc$ in jedem Glied denselben Wert hat, nämlich die Gesamtanzahl der substituionsfähigen Stellen bedeutet.

3. Berechnung der Anzahl der isomeren Derivate aus der Symmetrieformel des Grundstoffes. Um die Anzahl bestimmter strukturisomerer Derivate eines gegebenen Grundstoffes aus der Symmetrieformel des Grundstoffes zu berechnen, muß man in diese Formel für f eine bestimmte, sofort näher zu erklärende Funktion einsetzen, welche je nach der Natur der Derivate von einer Veränderlichen x , oder von zwei Veränderlichen x und y , oder von dreien x, y, z oder von noch mehreren abhängt: eine Funktion $f(x)$ oder $f(x, y)$ oder $f(x, y, z)$ usw., je nach dem Fall. Wenn $f(x)$ eingesetzt wird, so setze man

$$f_1 = f(x), \quad f_2 = f(x^2), \quad f_3 = f(x^3), \quad \dots$$

Wenn $f(x, y)$ eingesetzt wird, so setze man

$$f_1 = f(x, y), \quad f_2 = f(x^2, y^2), \quad f_3 = f(x^3, y^3), \quad \dots$$

und so ähnlich bei beliebig viel Veränderlichen.

1. Regel. Wird in die Symmetrieformel des Grundstoffs $1 + x$ für f eingesetzt, und dann nach Potenzen von x entwickelt, so ergibt der Koeffizient von x^n die Anzahl derjenigen isomeren Derivate, welche aus dem Grundstoff entstehen beim Ersetzen von n H -Atomen durch dasselbe einwertige Radikal X .

Nehmen wir das Beispiel, das am schnellsten ausgerechnet ist: Wird in die Symmetrieformel (5) des Thiophens $1 + x$ für f eingesetzt, d. h.

$$f_1 = 1 + x, \quad f_2 = 1 + x^2$$

gesetzt, so erhält man

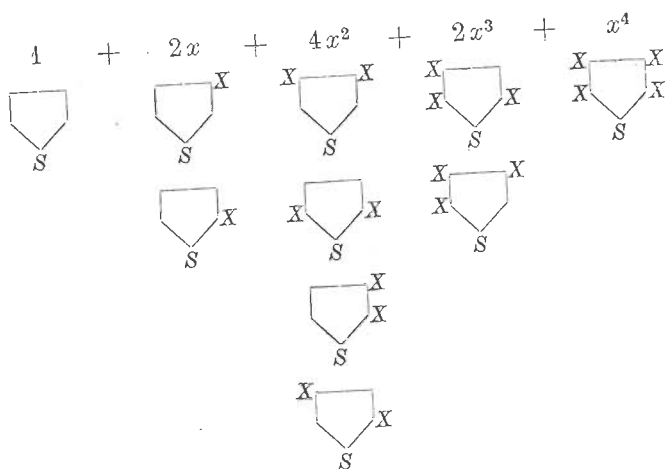
$$\begin{aligned} \frac{(1+x)^4 + (1+x^2)^2}{2} &= \frac{1 + 4x + 6x^2 + 4x^3 + x^4 + 1 + 2x^2 + x^4}{2} \\ &= 1 + 2x + 4x^2 + 2x^3 + x^4. \end{aligned}$$

Jeder Koeffizient in der letzten Zeile gibt die Anzahl möglicher Isomeren gewisser Derivate des Thiophens an.

Der Koeffizient 2 von $2x$ ist die Anzahl der Isomeren bei Substitution eines H -Atoms.

Der Koeffizient 4 von $4x^2$ ist die Anzahl der möglichen Isomeren bei Substitution von zwei H -Atomen durch dasselbe einwertige Radikal usw.

Man wird sich die Bedeutung der Formel am besten merken, wenn man unter jedes Glied die Figuren der durch den Koeffizienten abgezählten Isomeren hinzeichnet:



Ebenso erhält man die jedem Organiker geläufigen Anzahlen der Benzolderivate mit lauter gleichen einwertigen Substituenten aus der Formel (1) durch Einsetzung von $1 + x$ für f und Ordnen nach Potenzen von x (ich überlasse dem Leser die Zwischenrechnung):

$$\frac{(1+x)^6 + 4(1+x^2)^3 + 3(1+x)^2(1+x^2)^2 + 2(1+x^3)^2 + 2(1+x^6)}{12} = 1 + x + 3x^2 + 3x^3 + 3x^4 + x^5 + x^6. \quad (6)$$

Z. B. ist der Koeffizient 3 von $3x^2$ die Anzahl der drei klassischen Stellungen bei zwei Substituenten: der Ortho-, Meta- und Parastellung. Der Leser kann sich durch Durchführung ähnlicher Rechnungen an den übrigen Symmetrieeformeln von der Richtigkeit der 1. Regel überzeugen¹⁾.

2. Regel. Wird in die Symmetrieeformel des Grundstoffs $1 + x + y$ für f eingesetzt und dann nach Potenzen von x und y entwickelt, so ergibt der Koeffizient von $x^k y^l$ die Anzahl derjenigen isomeren Derivate, welche aus dem Grundstoff

1) Bei Durchführung längerer Rechnungen empfiehlt es sich »tabellarisch« zu rechnen. Ich gebe hier die Tabelle für die Durchführung der eben dem Leser überlassenen Zwischenrechnung (isomere Benzolderivate):

	1	x	x^2	x^3	x^4	x^5	x^6
f_1^6	1	6	15	20	15	6	1
$4f_2^3$	4		12		12		4
$3f_1^2 f_2^2$	3	6	9	12	9	6	3
$2f_3^2$	2			4			2
$2f_6$	2						2
	12	12	36	36	36	12	12
	1	1	3	3	3	1	1

entstehen beim Ersetzen von k H -Atomen durch k gleiche einwertige Radikale X und von l weiteren H -Atomen durch l untereinander gleiche, aber von X verschiedene, einwertige Radikale Y .

Wählen wir z. B. Naphthalin als Grundstoff. Wir müssen dann in Formel (2) $1 + x + y$ für f einsetzen, also

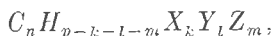
$$f_1 = 1 + x + y, \quad f_2 = 1 + x^2 + y^2$$

setzen. Eine mechanische Zwischenrechnung ergibt die Entwicklung

$$\frac{(1 + x + y)^8 + 3(1 + x^2 + y^2)^4}{4} = 1 + 2x + 10x^2 + 14xy + 14x^3 + 42x^2y + 22x^4 + 70x^3y + 114x^2y^2 + 140x^3y^2 + \dots;$$

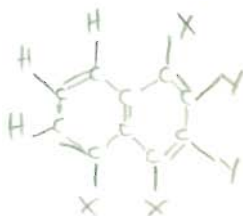
es sind nicht alle Glieder angeschrieben, man kann jedoch die fehlenden aus den hingeschriebenen leicht ableiten. Jedes Glied hat eine bestimmte Bedeutung. So bedeutet z. B. das Glied $10x^2$, daß 10 isomere disubstituierte Naphthalinderivate bei zwei gleichen Substituenten möglich sind; das Glied $140x^3y^2$ sieht 140 Isomeren für ein Derivat von der Form $C_{10}H_3X_3Y_2$ vor, wobei X und Y voneinander verschiedene einwertige Radikale bedeuten.

3. Regel. Wird in die Symmetrieformel des Grundstoffes, dessen chemische Formel C_nH_p lauten möge, $1 + x + y + z$ für f eingesetzt und dann nach Potenzen von x , y und z entwickelt, so ergibt der Koeffizient von $x^k y^l z^m$ die Anzahl der isomeren Derivate von der Gestalt



wobei X , Y , Z drei voneinander verschiedene einwertige Radikale bedeuten. Ähnliche Bedeutung hat die Einsetzung von $1 + x + y + z + u$ in die Symmetrieformel bei Substituieren von viererlei einwertigen Radikalen in den Grundstoff. U. s. w.

Durch die vorangehenden Regeln kann man viele rechnerische Aufgaben über Strukturisomere lösen, jedoch nicht alle. Die wichtigste noch ausstehende Frage ist wohl die Frage nach den Isomeren der Alkylderivate. Wenn X das Methylradikal $-CH_3$ und Y das Äthylradikal $-C_2H_5$ bedeutet, so sind das disubstituierte Derivat mit X_2 und das monosubstituierte mit Y zueinander isomer. Diese Komplikation wurde bei den vorangehenden Regeln natürlich noch nicht berücksichtigt; es wurde bisher stillschweigend angenommen, daß X und Y voneinander unabhängig sind, d. h. daß irgendeine Kombination $X_k Y_l$ von irgend-



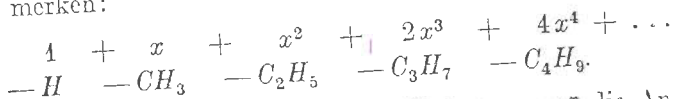
einer anderen $X_p Y_q$ in der molekularen Zusammensetzung verschieden ist, ausgenommen natürlich den selbstverständlichen Ausnahmefall, wo $k = p, l = q$. Jedoch können die Symmetrieformeln bei richtiger Behandlung auch die Anzahlen der Alkylderivate erzeugen, wie die folgende Regel zeigt.

4. Regel. Wenn man die Anzahl derjenigen isomeren Alkylderivate eines bestimmten Grundstoffs zu finden wünscht, welche bei Ersetzung von H -Atomen durch Alkylderivate entstehen, und zwar so entstehen, daß $C_n H_{2n}$ zum Molekül hinzutritt, so setze man in die Symmetrieformel des Grundstoffs die Reihe

$$r(x) = 1 + x + x^2 + 2x^3 + 4x^4 + 8x^5 + 17x^6 + \dots \quad (7)$$

für f ein und entwickle nach Potenzen von x . Der Koeffizient von x^n liefert die gewünschte Zahl der Isomeren.

Die Bedeutung der Reihe (7) kann man sich aus folgender Zusammenstellung merken:



Allgemein zeigt in der Reihe (7) der Koeffizient von x^n die Anzahl der isomeren Alkylderivate $-C_n H_{2n+1}$ an; z. B. soll das Glied $8x^5$ an die 8 verschiedenen strukturisomeren Amylalkohole erinnern.

Setzt man für f die Reihe (7), also

$$\begin{aligned} f_1 &= 1 + x + x^2 + 2x^3 + 4x^4 + \dots \\ f_2 &= 1 + x^2 + x^4 + 2x^6 + 4x^8 + \dots \end{aligned}$$

usw. in die Symmetrieformel (1) des Benzols ein, so findet man nach längerer, aber ganz mechanischer Rechnung (tabellarische Durchführung vorteilhaft!) die Reihe

$$1 + x + 4x^2 + 8x^3 + 22x^4 + 51x^5 + 136x^6 + \dots \quad (8)$$

In dieser Reihe ist allgemein der Koeffizient von x^n die Anzahl der homologen Benzolkohlenwasserstoffe von der Molekularformel $C_{6+n} H_{6+2n}$; z. B. sind in dem Koeffizienten 4 des Gliedes $4x^2$ die drei Xylole und das Äthylbenzol aufgezählt. Das Glied $136x^6$ zeigt an, daß 136 zueinander isomere Alkylderivate des Benzols von der Molekularformel $C_{12} H_{18}$ zu erwarten sind usw.

Ähnlich entspricht auch in anderen Fällen die algebraische Substitution der Reihe (7) in die Symmetrieformel des Grundstoffs der chemischen Substitution von Alkylderivaten in den Grundstoff.

598

639

4. Symmetrieeormeln für die extremen Symmetriefälle. Bei den Symmetrieeormeln handelt es sich um die Vertauschungsmöglichkeiten von p Stellen eines Moleküls, welche mit demselben Radikal (in allen vorangehenden Beispielen H —) besetzt sind, und auf welchen das Radikal substituierbar ist. Es sind dabei zwei extreme Fälle zu beachten.

Die Symmetrie ist möglichst niedrig oder möglichst arm zu nennen, wenn alle p Stellen verschiedenartig sind, so daß keine eigentlichen Vertauschungen möglich sind. In diesem Falle ist die Ruhe, d. h. die Selbstdeckung die einzige Deckoperation; alle p Stellen bleiben dabei an ihrem Platz, sie bilden p Zyklen 1. Ordnung. Das Symbol dieser Deckoperation ist

$$f_1^p, \quad (9)$$

und dies ist die Symmetrieeormel für die niedrigste Symmetrie von p Stellen.

Die Symmetrie ist möglichst hoch oder möglichst reich zu nennen, wenn die p Stellen auf alle möglichen Arten vertauscht werden können. Es lassen sich p Dinge bekanntlich auf

$$1. 2. 3 \dots p = p!$$

Arten vertauschen; somit ist die höchste Symmetrie von p Stellen dadurch charakterisiert, daß $p!$ Deckoperationen vorhanden sind. Es wäre leicht, die Symmetrieeormel für diesen Fall auf Grund von Kenntnissen, die dem Mathematiker geläufig sind, für allgemeines p hinzuschreiben. Ich ziehe es vor, mich auf die Fälle $p = 2, 3, 4$ zu beschränken und die Behandlung dieser Fälle auf die geometrische Anschauung zu stützen.

Fall $p = 2$. Man hat sich zwei Punkte auf den beiden Enden einer Strecke vorzustellen. Die Anzahl der Deckoperationen ist $2! = 2$. Die eine Deckoperation ist die Ruhe; beide Punkte bleiben am Platz, das Symbol ist f_1^2 . Die andere Deckoperation ist die Umwendung der Strecke; die beiden Punkte werden ausgetauscht, das Symbol dieses Zyklus 2. Ordnung ist f_2 . Die Symmetrieeormel ist

$$(f_1^2 + f_2)/2. \quad (10)$$

Fall $p = 3$. Man hat sich 3 Punkte in den 3 Ecken eines regelmäßigen Dreiecks vorzustellen. Die $3! = 6$ Deckoperationen sind:

Ruhe, alle 3 Eckpunkte bleiben fest. Das Symbol ist f_1^3 .

Drei Umklappungen um die drei Höhen des Dreiecks (Digyre). Eine Ecke bleibt fest, die beiden anderen werden ausgetauscht. Symbol: $f_1 f_2$.

Zwei Drehungen, nach links und rechts, von 120° um das Lot zur Dreiecksebene durch den Mittelpunkt (Trigyre). Ecken zyklisch vertauscht: f_3 .

Die zusammenfassende Symmetriemformel ist

$$(f_1^3 + 3f_1f_2 + 2f_3)/6. \quad (11)$$

Fall $p = 4$. Man hat sich 4 Punkte in den 4 Ecken eines regulären Tetraeders vorzustellen. Von den $4! = 24$ Deckoperationen sind nur die Hälfte eigentliche Bewegungen, die andere Hälfte sind Spiegelungen bzw. Drehspiegelungen. Wir zählen alle 24 auf:

Ruhe, die 4 Ecken fest: f_1^4 .

Um jede der 4 Höhen 2 Drehungen (nach links und rechts), insgesamt 8 Drehungen von 120° (Trigyren). Die Ecke, von der die Höhe ausgeht, bleibt fest, die 3 anderen werden zyklisch vertauscht: f_1f_3 .

Es gibt 3 Verbindungslinien von Mittelpunkten von je zwei Gegenkanten; sie bilden 3 aufeinander senkrechte Digyren. Jede der drei 180° -Drehungen tauscht die 4 Ecken des Tetraeders paarweise aus: f_2^2 .

Die Ebene durch eine Kante und durch die Mitte der Gegenkante ist eine Spiegelebene; es gibt 6 solche Ebenen. Die Spiegelung läßt 2 Ecken fest, vertauscht die anderen zwei: $f_1^2f_2$.

Jede der 3 aufeinander senkrechten Achsen, welche vorher als Digyren benutzt wurden, liefert noch 2 Drehspiegelungen: Drehung um 90° , dann Spiegelung in der zur Achse senkrechten Ebene durchs Tetraederzentrum führt das Tetraeder in sich selbst über. Die 4 Ecken vertauschen sich dabei zyklisch. (Man achte auf den geschlossenen Linienzug, den die 4 nicht durch die Achse gehenden Kanten bilden!) Symbol: f_4 .

Alle diese Vertauschungsmöglichkeiten sind zusammengefaßt in der Symmetriemformel

$$(f_1^4 + 8f_1f_3 + 3f_2^2 + 6f_1^2f_2 + 6f_4)/24. \quad (12)$$

5. Alkylradikale. Wenn man von der Reihe (7) das Anfangsglied abtrennt, so bleibt die Reihe

$$r(x) - 1 = x + x^2 + 2x^3 + 4x^4 + 8x^5 + \dots = g(x) \quad (13)$$

zurück. Das Anfangsglied 1 stellte, wie in Nr. 3 besprochen, das Radikal $H-$ dar; nach dessen Abtrennung bleibt die Reihe (13) zurück, welche die Alkylradikale, oder was auf dasselbe herauskommt, die Alkohole (der Grenzkohlenwasserstoffe) abzählt, derart, daß der Koeffizient von x^n die Anzahl der verschiedenen strukturierten Radikale $-C_nH_{2n+1}$ oder, was dasselbe ist, die Anzahl der $C_nH_{2n+1}OH$ angibt.

Die Einsetzung der Reihe (13) in eine Symmetriemformel hat eine etwas andere Bedeutung als die der um das Glied 1 größeren Reihe (7): Die Einsetzung der Reihe (13) bedeutet, daß sämtliche substituierfähigen H -Atome des Grundstoffes durch Alkylradikale ersetzt werden.

(Hingegen mußten bei der in der 4. Regel besprochenen Einsetzung von (7) nicht notwendigerweise alle substitutionsfähigen Stellen durch Alkylradikale besetzt werden, sondern es durften etwelche *H*-Atome zurückbleiben — Einfluß des Gliedes 1!)

Die Reihe (13) zählt alle isomeren Alkohole in ihrer Gesamtheit ab. Es ist nun bemerkenswert, daß man aus der Gesamtheit der Alkohole ihre drei speziellen Arten, die primären, die sekundären und die tertiären Alkohole gewissermaßen herleiten kann.

Bei den primären Alkoholen ist dies klar. Einen primären Alkohol kann man sich (wenn nicht experimentell, so doch schematisch) so entstanden denken, daß eine bestimmte *H*-Stelle des Methylalkohols als substitutionsfähig angesehen und darauf ein Alkylradikal gesetzt wird. Die Anzahl der primären $C_n H_{2n+1} OH$ ist also ebensogroß wie die Anzahl aller $C_{n-1} H_{2n-1} OH$. Daher ist die Reihe, welche die primären Alkohole ebenso abzählt, wie (13) alle Alkohole:

$$x^2 + x^3 + 2x^4 + 4x^5 + \dots = xg(x). \quad (14)$$

Der Faktor x bedeutet: zu $C_{n-1} H_{2n-1} OH$ tritt noch ein weiteres *C* hinzu.

Die sekundären Alkohole entstehen (können als entstanden gedacht werden), wenn zwei *H*-Stellen des Methylalkohols als substitutionsfähig angesehen werden. Nun sind diese beiden Stellen vollkommen symmetrisch, ihre Symmetrieformel ist (10). Die abzählende Reihe [in analogem Sinn wie (13) und (14)] erhält man, indem man in (10)

$$f_1 = g(x), \quad f_2 = g(x^2)$$

setzt und, um das Hinzutreten eines weiteren *C*-Atoms zu berücksichtigen, den Faktor x hinzufügt:

$$x \frac{g(x)^2 + g(x^2)}{2}. \quad (15)$$

Die tertiären Alkohole entstehen, wenn alle drei *H*-Stellen des Methylalkohols als substitutionsfähig angesehen und auf alle drei Alkylradikale gesetzt werden. Nun sind diese drei Stellen vollkommen symmetrisch, ihre Symmetrieformel ist (11). Die abzählende Reihe [in analogem Sinn wie (13), (14) und (15)] erhält man, wenn man in (11)

$$f_1 = g(x), \quad f_2 = g(x^2), \quad f_3 = g(x^3)$$

setzt, und, um das Hinzutreten eines weiteren *C*-Atoms zu berücksichtigen, den Faktor x hinzufügt:

$$x \frac{g(x)^3 + 3g(x)g(x^2) + 2g(x^3)}{6}. \quad (16)$$

Die Formel (14) zählt die primären, (15) zählt die sekundären, (16) die tertiären Alkohole ab. Sie enthalten zusammen alle Alkohole, mit einer Ausnahme: Der Methylalkohol kann genau genommen weder als primär noch als sekundär noch als tertiär gelten. Der Methylalkohol wird durch das einzige Glied x abgezählt (der Exponent ist 1: ein Kohlenstoffatom!). Fügt man also x und (14), (15), (16) durch Addition zusammen, so erhält man sämtliche, durch (13) abgezählten Alkohole: Daher das Resultat

$$g(x) = x + xg(x) + x \frac{g(x)^2 + g(x^2)}{2} + x \frac{g(x)^3 + 3g(x)g(x^2) + 2g(x^3)}{6}. \quad (17)$$

Es mag sein, daß die vorangehende Herleitung der Formel (17) jeden Leser Mühe machen wird: dem Chemiker, weil er in der mathematischen, und dem Mathematiker, weil er in der chemischen Ausdrucksweise ungewöhnt ist. Jedoch ist die Formel (17) an und für sich vollkommen anschaulich: sie drückt nur aus, daß der Methylalkohol, die primären, die sekundären und die tertiären Alkohole zusammen alle Alkohole ausmachen, und daß diejenigen H von $CH_3 \cdot OH$, welche in H_3 zusammengefaßt sind, sich vollkommen symmetrisch verhalten.

Die Formel (17) enthält nun das Gesetz, gemäß welchem die Anzahl der strukturisomeren $C_n H_{2n+1} OH$ von der Anzahl n der enthaltenen Kohlenstoffatome abhängt. In der Tat: Bezeichnen wir mit T_n die Anzahl der strukturisomeren $C_n H_{2n+1} OH$; T_n bedeutet die totale Anzahl der Alkohole mit n Kohlenstoffen, d. h. primäre, sekundäre und tertiäre zusammen¹⁾. Es ist also $T_1 = 1$, $T_2 = 1$, $T_3 = 2$, $T_4 = 4$ usw.; es ist T_n genau der Koeffizient von x^n in der Reihe (13), so daß wir diese auch als

$$g(x) = T_1 x + T_2 x^2 + T_3 x^3 + \dots \quad (13^*)$$

schreiben können. Nehmen wir nun die Zahlen T_1, T_2, T_3, \dots als vorderhand unbekannt an (die Anzahl T_n ist uns ja bei größeren Werten von n tatsächlich unbekannt). Wir können nun die Zahlen T_1, T_2, T_3, \dots aus der Formel (17) bestimmen.

Setzen wir nämlich (13*) in (17) ein, und entwickeln wir die rechte Seite nach wachsenden Potenzen von x . Man erhält nach vollkommen mechanischer Ausrechnung

$$\begin{aligned} & T_1 x + T_2 x^2 + T_3 x^3 + T_4 x^4 + \dots \\ = & x + T_1 x^2 + \left(T_2 + \frac{T_1^2 + T_1}{2} \right) x^3 + \left(T_3 + T_2 T_1 + \frac{T_1^3 + 3T_1^2 + 2T_1}{6} \right) x^4 + \dots \end{aligned}$$

1) Ich übernehme die Bezeichnung T_n von H. B. Henze und C. M. Blair, um dem Leser zu erleichtern, den Zusammenhang zu finden zwischen dem hier Gesagten und den Arbeiten dieser Autoren im J. Amer. chem. Soc. 53 (1931) 3042—3046, 3077—3085; 55 (1933) 252—253, 680—686; 56 (1934) 157.

In dieser Gleichung muß jede Potenz von x links und rechts denselben Koeffizienten haben. Setzen wir die Koeffizienten von x links und rechts einander gleich, und ebenso für x^2, x^3, x^4, \dots . Wir erhalten

$$\begin{aligned} T_1 &= 1, \\ T_2 &= T_1, \\ T_3 &= T_2 + (T_1^2 + T_1)/2, \\ T_4 &= T_3 + T_2 T_1 + (T_1^3 + 3 T_1^2 + 2 T_1)/6, \\ &\dots \end{aligned}$$

Die erste dieser Gleichungen ergibt T_1 . Die zweite ergibt, unter Berücksichtigung des gefundenen Wertes von T_1 , den Wert von T_2 , die dritte ergibt T_3 , wenn wir die vorher ermittelten T_1, T_2 heranziehen, und ganz allgemein erhalten wir T_n rekursiv, d. h. auf T_1, T_2, \dots, T_{n-1} zurückgreifend.

Ich gehe auf die numerischen Einzelheiten nicht ein; denn soweit die numerische Ausrechnung in Frage kommt, fällt die hier gegebene Methode zur Ausrechnung der Anzahl T_n der isomeren $C_n H_{2n+1} OH$ vollständig mit der Methode zusammen, welche Henze und Blair sehr klar und korrekt durchgeführt haben¹⁾. Die Formel (17), welche das Gesetz der Rekursion in konzentriertester Form enthält, hat gewisse Vorteile (vgl. Nr. 8).

6. Vorschlag einer neuen Bezeichnung zur Übersicht über die isomeren Derivate eines Grundstoffs. Man kann aus dem bisher Besprochenen den Eindruck gewinnen, daß die Symmetriformeln mit der Struktur der betrachteten organischen Verbindungen etwas Wesentliches zu tun haben: An und für sich stellen sie die Vertauschungsmöglichkeiten der substituierfähigen Stellen des Moleküls in konzentrierter Form dar, und das Einsetzen bestimmter Ausdrücke in die Symmetriformel entspricht dem Einsetzen bestimmter Substituenten in den Grundstoff so gut, daß durch mechanische Rechnung die Anzahl der Isomeren herauskommt. Man kann nun die hierzu notwendigen Rechenregeln, welche in Nr. 3 erklärt wurden, durch ein Bezeichnungssystem ersetzen, welches sich den üblichen chemischen Bezeichnungen gut anschließt und von den üblichen mathematischen Bezeichnungen nur eine kleine Konzession verlangt.

Ich erläutere die neue Bezeichnung am Beispiel der Benzolderivate. Setzen wir in die Formel (6)

$$x = X/H$$

1) Vgl. Fußnote auf der vorhergehenden Seite. Von den numerischen Resultaten von Henze und Blair kann ich insbesondere die Isomerenzahlen für $C_{13} H_{27} OH$, $C_{14} H_{30}$ und $C_{16} H_{34}$ bestätigen.

und multiplizieren wir beide Seiten mit C^6H^6 . Es entsteht die Formel (die algebraische Identität)

$$\frac{\left(1 + \frac{X}{H}\right)^6 + 4\left(1 + \frac{X^2}{H^2}\right)^3 + 3\left(1 + \frac{X}{H}\right)^2\left(1 + \frac{X^2}{H^2}\right)^2 + 2\left(1 + \frac{X^3}{H^3}\right)^2 + 2\left(1 + \frac{X^6}{H^6}\right)}{12} C^6H^6$$

$$= C^6H^6 + C^6H^5X + 3C^6H^4X^2 + 3C^6H^3X^3 + 3C^6H^2X^4 + C^6HX^5 + C^6X^6.$$

Diese Gestalt ist nicht zufriedenstellend: die linke Seite ist unübersichtlich, die rechte Seite widerstrebt den Gewohnheiten des Chemikers. Stellen wir also auf der linken Seite die übersichtliche Symmetriefformel (1) wieder her, deuten wir die Einsetzung von

$$f = 1 + x = 1 + \frac{X}{H}$$

nur an, und verlangen wir von dem Mathematiker die (ihm nicht schwer fallende, ja gewohnte) Konzession, die Exponenten herunterzuziehen, aus C^6H^6 das Symbol C_6H_6 zu machen. So entsteht die Formel

$$\frac{f_1^6 + 4f_2^3 + 3f_1^2f_2^2 + 2f_3^2 + 2f_6}{12} C_6H_6 =$$

$$\frac{f = 1 + X/H}{= C_6H_6 + C_6H_5X + 3C_6H_4X_2 + 3C_6H_3X_3 + 3C_6H_2X_4 + C_6HX_5 + C_6X_6.}$$

Diese Formel, glaube ich, enthält in vollständiger und nachprüfbarer Weise alles, was man von ihr verlangen kann.

Sie enthält links:

Die Bezeichnung des Grundstoffes C_6H_6 .

Die Bezeichnung des substituierten Bestandteils H im Nenner, die des Substituenten X (beliebiges einwertiges Radikal) im Zähler des einzusetzenden charakteristischen Ausdrucks

$$f = 1 + (X/H).$$

Die Symmetriefformel (1), welche, in konzentrierter Form, nur angibt, welche Vertauschungen der substituierfähigen Stellen die chemische Theorie zuläßt.

Sie enthält rechts:

Die Aufzählung der Substitutionsprodukte, jedes mit der ihm zukommenden Anzahl der Strukturisomeren.

Die Formel — dies ist die Hauptsache — ist ableitbar oder nachprüfbar: Es genügt für f den Ausdruck einzusetzen, die Indizes wieder in die Höhe zu ziehen (aus $C_6H_2X_4$ wieder $C^6H^2X^4$ zu machen), und es entsteht eine algebraische Identität.

Man setze in der Reihe (8)

$$x = CH^2 = CH^3/H$$

und schreibe sich die Gleichung auf, aus der sie durch Anwendung der f. Regel entspringen ist; durch analoge Umformung erhält man

$$\frac{f_1^6 + 4f_2^3 + 3f_1^2f_2^2 + 2f_3^2 + 2f_6}{12} C_6H_6 =$$

$$f = 1 + \frac{CH_3}{H} + \frac{C_2H_5}{H} + \frac{2C_3H_7}{H} + \frac{4C_4H_9}{H} + \dots$$

$$= C_6H_6 + C_7H_8 + 4C_8H_{10} + 8C_9H_{12} + 22C_{10}H_{14} + \dots$$

Die linke Seite stellt die Ersetzung von H durch die Alkylradikale $-CH_3$, $-C_2H_5$, ... in dem Benzol dar, dessen Symmetrie in Erinnerung gerufen wird, die rechte Seite zählt die Produkte der Ersetzung, jedes mit seiner Isomerenanzahl auf, und die ganze Formel ist eine, nur durch die Stellung der Exponenten maskierte, algebraische Identität.

7. Allgemeine Fassung der mit den Symmetriformeln lösbaren Aufgaben. Es wurden bisher die Symmetrien der substituierfähigen Stellen gewisser organischer Stoffe betrachtet. Will man aber die Betrachtung auf andere Symmetrien ausdehnen, etwa auf Symmetrien, welche die anorganische Chemie oder die Kristallographie darbietet, so empfiehlt es sich, den mathematischen Zusammenhang, der hinter den bisherigen Beispielen steckt, in den Vordergrund zu stellen und allgemein zu formulieren. Bei dieser allgemeinen Formulierung muß man aber einige mathematische Begriffe gebrauchen, welche nicht zu den ersten Elementen gehören und um deren explizite Erwähnung wir bisher herumgekommen sind, allerdings etwas auf Kosten der Kürze.

Ich will also die allgemeine mathematische Aufgabe formulieren, von deren Lösung wir schon wiederholt Gebrauch gemacht haben. Ich lasse an einer Stelle eine unwesentliche Spezialisierung eintreten: ich spreche von drei Sorten von Gegenständen, anstatt von einer beliebigen Anzahl n von Sorten zu sprechen. Ich gebrauche eine möglichst konkrete, räumliche Gegenstände heranziehende Einkleidung, und lege die Daten der Aufgabe in drei Etappen dar.

(I) Gegeben ist eine Reihe von Figuren. Diese Figuren enthalten drei Sorten von Gegenständen, sagen wir rote, blaue und gelbe Kugeln. Wenn aber die Reihe der Figuren gegeben ist, so ist mitgegeben die Anzahl derjenigen Figuren, die genau k rote, l blaue und m gelbe Kugeln enthalten; diese Anzahl sei mit a_{klm} bezeichnet.

(II) Gegeben sind p bestimmte Punkte im Raum. Gegeben ist ferner eine Permutationsgruppe \mathfrak{S} , welche h Deckoperationen (Permutationen) umfaßt, d. h. das System der p Punkte auf h verschiedene Weisen miteinander zur Deckung bringt. Wenn aber die Permutationsgruppe \mathfrak{S} gegeben ist, so ist mitgegeben die Anzahl derjenigen Deckoperationen, welche die p Punkte auf folgende besondere Art permutieren: j_1 Punkte bleiben am Platze, $2j_2$ Punkte, zu j_2 Paaren geordnet, werden paarweise vertauscht, $3j_3$ Punkte, in j_3 Zyklen angeordnet, werden zyklisch zu dritt vertauscht, $4j_4$ Punkte, in j_4 Zyklen angeordnet, werden zyklisch zu vierten vertauscht usw.; die Anzahl solcher Deckoperationen sei mit $H_{j_1 j_2 j_3 \dots j_p}$ bezeichnet. Natürlich muß zwischen den Anzahlen j_1, j_2, j_3, \dots der Zyklen verschiedener Ordnungen, da ja insgesamt p Punkte da sind, der Zusammenhang

$$1j_1 + 2j_2 + 3j_3 + \dots + pj_p = p \quad (18)$$

bestehen. Wird die Summe über alle mit (18) verträglichen Systeme j_1, j_2, \dots erstreckt, so ist natürlich

$$\sum H_{j_1 j_2 j_3 \dots j_p} = h. \quad (19)$$

(III) Wenn wir p Figuren aus der unter (I) erwähnten Reihe in den p unter (II) genannten Punkten aufstellen, so entsteht eine Konfiguration. Es ist gestattet, was ausdrücklich hervorgehoben sei, die Figuren zu wiederholen, d. h. dieselbe Figur auch in mehreren, eventuell auch in allen Punkten derselben Konfiguration aufzustellen. Zwei Konfigurationen sind natürlich nur dann als gleich zu betrachten, wenn an jeder Stelle, Punkt für Punkt, dieselben Figuren aufgestellt sind. Es können aber auch zwei verschiedene Konfigurationen in bezug auf die Gruppe \mathfrak{S} gleichwertig sein, nämlich dann, und nur dann, wenn es in der Gruppe \mathfrak{S} eine Deckoperation gibt, welche die beiden Konfigurationen miteinander zur Deckung bringt.

(IV) Man lenke die Aufmerksamkeit auf diejenigen Konfigurationen, welche gegebene Anzahlen von den dreierlei Kugeln enthalten, sagen wir k rote, l blaue und m gelbe; man vernachlässige den Unterschied von solchen, die in bezug auf die Gruppe \mathfrak{S} gleichwertig sind und man suche die Gesamtzahl der in bezug auf \mathfrak{S} ungleichwertigen Konfigurationen mit Kugelinhalt k, l, m . Die gesuchte Zahl sei mit A_{klm} bezeichnet.

Der Lösung geht eine Zusammenfassung des Gegebenen wie auch des Gesuchten zu algebraischen Gebilden, deren Besprechung folgt. voran.

(I) Man faßt die mit der Angabe der Figurenreihe mitgegebenen Anzahlen a_{klm} zu einer Reihe zusammen, die nach wachsenden Potenzen von drei Veränderlichen x, y, z zu ordnen ist:

$$f(x, y, z) = \sum a_{klm} x^k y^l z^m \\ = a_{000} + a_{100}x + a_{010}y + a_{001}z + a_{200}x^2 + a_{110}xy + \dots$$

In dieser Reihe sind die Veränderlichen den Kugelsorten zugeordnet: x den roten, y den blauen, z den gelben Kugeln. Jeder Koeffizient gibt die Anzahl der verschiedenen Figuren mit spezifiziertem Kugelinhalt an; wie groß der Inhalt an Kugeln jeder Sorte sei, wird durch den Exponenten der betreffenden Variablen spezifiziert. Die Reihe zählt also die Figuren nach ihrem Inhalt ab; man könnte sie die abzählende Potenzreihe der Figuren nennen. Die Funktion $f(x, y, z)$, welche entwickelt die abzählende Potenzreihe erzeugt, nennt man die erzeugende Funktion der Figuren.

(II) Man faßt die mit der Angabe der Gruppe \mathfrak{S} mitgegebenen Anzahlen $H_{j_1 j_2 \dots j_p}$ zu einem algebraischen Gebilde zusammen:

$$\frac{1}{h} \sum H_{j_1 j_2 \dots j_p} f_1^{j_1} f_2^{j_2} \dots f_p^{j_p}; \quad (20)$$

die Summation ist [wie früher in (19)] über alle mit (18) verträglichen Systeme j_1, j_2, \dots zu erstrecken. Es ist (20) die an vielen speziellen Beispielen vorgeführte Symmetriemformel der Permutationsgruppe \mathfrak{S} .

(IV) Genau so, wie unter (I) die gegebenen Anzahlen a_{klm} der Figuren zur erzeugenden Funktion $f(x, y, z)$ zusammengefaßt wurden, werden jetzt die gesuchten Anzahlen A_{klm} der in bezug auf \mathfrak{S} ungleichwertigen Konfigurationen zur erzeugenden Funktion

$$F(x, y, z) = \sum A_{klm} x^k y^l z^m \\ = A_{000} + A_{100}x + A_{010}y + A_{001}z + A_{200}x^2 + A_{110}xy + \dots$$

zusammengefaßt.

Wenn es uns gelingt, die erzeugende Funktion $F(x, y, z)$ der in bezug auf \mathfrak{S} ungleichwertigen Konfigurationen zu finden, dann erhalten wir, mittels der Entwicklung von $F(x, y, z)$, alle gesuchten Anzahlen mit einem Schlag. Nun besteht die allgemeine Regel: Die erzeugende Funktion $F(x, y, z)$ der in bezug auf \mathfrak{S} ungleichwertigen Konfigurationen entsteht aus der Symmetriemformel, wenn in dieselbe die erzeugende Funktion $f(x, y, z)$ der gegebenen Figuren eingesetzt wird. Das Einsetzen von $f(x, y, z)$ ist wie in Nr. 3 erläutert

vorzunehmen. Es besteht die mit der formulierten Regel gleichbedeutende Formel

$$F(x, y, z) = \frac{1}{h} \sum H_{j_1, j_2, \dots, j_p} f(x, y, z)^{j_1} f(x^2, y^2, z^2)^{j_2} \dots f(x^p, y^p, z^p)^{j_p}. \quad (21)$$

Man überzeuge sich, daß die gegebene allgemeine Regel die in Nr. 1. besprochenen speziellen Regeln umfaßt.

(I'') Die »Figuren« der allgemeinen Aufgabe bedeuten in den behandelten chemischen Fragen die zu substituierenden Radikale.

Im Falle der 4. Regel sind die »Figuren« die Alkylradikale, zu welchen allerdings noch das Radikal H —hinzuzunehmen ist. Es gibt nur eine Sorte von »Kugeln«, die C -Atome. In der erzeugenden Funktion der »Figuren«

$$f(x) = 1 + x + x^2 + 2x^3 + 4x^4 + 8x^5 + \dots$$

598

gibt der Koeffizient von x^n die Anzahl derjenigen Alkylradikale (»Figuren«) an, deren Inhalt an Kohlenstoffatomen (an »roten Kugeln«) durch den Exponenten von x^n spezifiziert wird.

Im Falle der 3. Regel gibt es drei Sorten von »Kugeln«: die dreierlei einwertigen Radikale X, Y, Z . Die hieraus gebildeten »Figuren« sind sehr einfach: Je eines dieser Radikale bildet, für sich genommen, eine »Figur«, und es kommt eine vierte »Figur« hinzu, die »leer« von allen drei Sorten X, Y, Z ist: das Radikal H — (das ja auch die substitutionsfähige Stelle einnehmen kann). Die erzeugende Funktion dieser 4 »Figuren« ist

$$f(x, y, z) = 1 + x + y + z.$$

(II'') Die p Punkte sind die p ursprünglich mit H -Atomen besetzten Stellen der Strukturformel des Grundstoffes, auf welchen Substituenten eingesetzt werden können. Die h Deckoperationen der Gruppe \mathfrak{S} sind Drehungen, welche die p substitutionsfähigen Stellen untereinander permutieren. Für das Benzol ist $p = 6$, $h = 12$, für das Naphthalin $p = 8$, $h = 4$, usw.

(III'') Durch Einsetzen von p Radikalen aus dem in (I'') aufgezählten Vorrat auf die p substitutionsfähigen Stellen entsteht eine »Konfiguration« von Radikalen. Zwei in der Zeichnung als verschieden erscheinende Konfigurationen können jedoch physikalisch gleichwertig sein, nämlich dann, wenn sie durch eine Drehung der Figur, d. h. durch eine Permutation der Gruppe \mathfrak{S} , miteinander zur Deckung gebracht werden können. Also sind zwei Konfigurationen dann und nur dann als physikalisch gleichwertig zu betrachten, wenn sie, genau im Sinne der Erläuterung unter (III), in bezug auf die Gruppe \mathfrak{S} gleichwertig sind.

(IV'') Die Gesamtanzahl der in bezug auf \mathfrak{S} ungleichwertigen Konfigurationen mit gegebenem Inhalt an Kugeln zu suchen, kommt also auf dasselbe hinaus, wie die physikalisch verschiedenen Derivate mit gegebener Molekularformel, also die Anzahl gewisser Isomere zu suchen.

8. Einige besondere Fragen. Am Ende dieser Ausführungen sollen noch einige ziemlich heterogene spezielle Fragen rasch berührt werden.

1. Um die in der allgemeinen Fassung der Nr. 7 vorkommende Gruppe \mathfrak{S} zu beschreiben, muß man die zugelassenen Deckoperationen angeben, es genügt nicht, bloß die Lage der p Punkte im Raume zu kennen. Hierzu ein Beispiel: Die $p = 6$ Punkte seien die Ecken eines geraden Prismas mit einem gleichseitigen Dreieck als Grundfläche. Wenn \mathfrak{S} aus allen Drehungen besteht, welche das Prisma in sich selbst überführen, so ist $h = 6$ und die Symmetrieformel

$$(f_1^6 + 3f_2^3 + 2f_3^2)/6.$$

Wenn hingegen \mathfrak{S} aus allen Drehungen und Spiegelungen besteht, welche das Prisma zuläßt, so ist $h = 12$ und die Symmetrieformel stimmt vollständig überein mit der Symmetrieformel (1) des Benzolsechsecks. Die Ladenburgsche Prismenformel und die Kékulé'sche Sechseckformel des Benzols liefern also dieselben Zahlen für die isomeren Derivate, wenn man mit dem Prisma alle Drehungen und Spiegelungen vornimmt, jedoch liefern sie nicht dieselben Zahlen, sobald das Prisma nur bewegt, nicht aber in sich selbst gespiegelt werden darf. Dieser Punkt wäre bei der Diskussion der Benzolkonstitution zu beachten.

Ein zweites Beispiel zu derselben Distinktion liefert die Anordnung von 6 substituierfähigen Stellen in den Ecken des Oktaeders, welche Anordnung ja bei den Wernerschen Koordinationsvorstellungen eine Rolle spielt. Sind nur Bewegungen des Oktaeders zugelassen, so ist $h = 24$ und die Symmetrieformel lautet:

$$(f_1^6 + 8f_2^3 + 3f_1^2f_2^2 + 6f_2^3 + 6f_1^2f_4)/24.$$

Sind hingegen Bewegungen und Spiegelungen zugelassen, so ist $h = 48$ und die Symmetrieformel wird

$$(f_1^6 + 8f_2^3 + 9f_1^2f_2^2 + 7f_2^3 + 6f_1^2f_4 + 8f_6 + 3f_2f_1^4 + 6f_2f_4)/48.$$

2. Ausgehend von der abzählenden Potenzreihe $g(x)$ [vgl. (13)] der isomeren Alkyldradikale, oder was auf dasselbe herauskommt, der (g -sättigten) Alkohole, kann man die abzählenden Potenzreihen verschiedener aliphatischer Verbindungen verhältnismäßig einfach aufstellen. Gemeint ist damit, wie in Nr. 7, eine Potenzreihe, worin der Koeffizient von x^n die Anzahl der betreffenden Isomere mit n Kohlenstoffatomen angibt.

Z. B. ist die erzeugende Funktion der abzählenden Potenzreihe für die isomeren Karbonsäureester¹⁾ $R'COOR$

$$x(1 + g(x))g(x),$$

für die isomeren Ketone R_1COR_2

$$x \frac{g(x)^2 + g(x^2)}{2},$$

für die isomeren Verbindungen von der Art $X^{IV}R_1R_2R_3R_4$, wobei X^{IV} ein bestimmtes vierwertiges Radikal mit 4 symmetrischen Valenzen bedeutet (z. B. für Bleitetrakyle):

$$[g(x)^4 + 8g(x)g(x^3) + 3g(x^2)^2 + 6g(x)^2g(x^2) + 6g(x^4)]/24$$

usw. Unter Beachtung dieser und ähnlicher Formeln könnte man die oben erwähnten numerischen Rechnungen von Henze und Blair benutzen, um Tabellen für die Anzahl der isomeren Alkylderivate des Benzols und anderer Stoffe (vgl. Nr. 2) bis zu großen C -Anzahlen aufzustellen; man könnte dies sogar mit verhältnismäßig wenig Mühe tun. Tabellen mit großen C -Zahlen sind aber wohl mehr eine Kuriosität. Das Kuriose ist das rasche Anwachsen der Isomerenzahlen. Hierüber kann man aber auch, ohne die Tabellen anzulegen, auf Grund der Gleichung (17) folgendes aussagen: Um die Anzahl der isomeren C_nH_{2n+2} anzuschreiben, braucht man, sobald n genügend groß ist, mindestens $n/3$ Ziffern, und dasselbe gilt für die homologen Alkohole $C_nH_{2n+1}OH$, ferner die Benzolderivate $C_{6+n}H_{6+2n}$ usw.

Das hier Angedeutete wird systematisch behandelt in der nachfolgenden Zahlentabelle I und Formeltabelle IV.

3. Wie schon betont, ist in den vorangehenden Rechnungen nur die Strukturisomerie, nicht die Stereoisomerie berücksichtigt. Die Berücksichtigung der Stereoisomerie bringt keine prinzipielle Schwierigkeit mit sich. Hier will ich zunächst folgendes, mehr kuriose Resultat mitteilen. Die Anzahl der voneinander verschiedenen asymmetrischen Kohlenstoffatome, welche sich in allen strukturisomeren Paraffinen C_nH_{2n+2} zusammen befinden, ist der Koeffizient von x^n in der Entwicklung der Funktion

$$x \frac{g(x)^4 + 8g(x)g(x^3) + 3g(x^2)^2 - 6g(x)^2g(x^2) - 6g(x^4)}{24} + x \frac{g(x)^3 - 3g(x)g(x^2) + 2g(x^3)}{6}.$$

Hierbei ist, wie bisher, $g(x)$ der Formel (13) zu entnehmen.

1) R' und R bedeuten Alkyldradikale $-C_nH_{2n+1}$, jedoch R' mit und R ohne Einschluß des Falls $n = 0$, d. h. von $H-$. Weiter unten bedeuten R_1, R_2 wie auch R_3, R_4 Alkyldradikale, ohne Einschluß von H .

4. Die Schwierigkeiten, welche die Einbeziehung der Stereoisomerie in die Rechnung bietet, sind nicht so sehr mathematischer Natur, sondern rühren wohl mehr davon her, daß die theoretischen Vorstellungen über Stereoisomerie mannigfacher und zum Teil weniger gefestigt sind als die über Strukturisomerie.

Um auf gewisse Berechnungsmöglichkeiten hinzuweisen, betrachte ich den etwas speziellen Fall des Diphenyls, $(C_6H_5)_2$. Eine zur Diskussion stehende Theorie nimmt die Querstellung der beiden Benzolringe an (zur Erklärung optischer Aktivität, infolge Behinderung der Drehungsmöglichkeit durch ausgedehnte Substituenten). Die Hypothese der Querstellung kommt darauf hinaus, dem Diphenylmolekül die Symmetrie von zwei gleichen, regelmäßigen, starren und starr verbundenen Sechsecken zuzuschreiben, deren Ebenen sich rechtwinklig schneiden, und zwar so, daß jedes Sechseck durch die Verlängerung der Ebene des andern Sechsecks entlang einer Diagonale geschnitten wird. Die Symmetrieformel der beiden so gekoppelten Sechsecke kann man (vgl. unter 1.) auf zwei Arten aufstellen: Erstens unter Zugrundelegung von Drehungen, zweitens unter Zugrundelegung von Drehungen und Spiegelungen. Im ersten Fall ist die Symmetrieformel identisch mit der Symmetrieformel (3) des Anthrazens, im zweiten Fall ist sie

$$\frac{f_1^0 + f_1^2 f_2 + 2f_2^2 + 2f_1^2 f_2^2 + 2f_1^2 f_2}{8} \quad (22)$$

Will man unter der Hypothese der Querstellung, bei Angabe bestimmter Substituenten die Anzahl der möglichen Paare optischer Antipoden berechnen, so berechne man die Anzahl der Isomeren nach beiden Formeln (3) und (22); die Differenz der so erhaltenen Isomerenzahlen ergibt die Anzahl der Antipodenpaare. Auf diese Berechnungsmöglichkeit wollte ich hinweisen.

5. Das Wesentlichste, was ich über die Berechnung von Stereoisomerenzahlen mitzuteilen habe, ist die Lösung von zwei Aufgaben, welche die Alkohole $C_n H_{2n+1} OH$ betreffen.

Die erste Aufgabe lautet so: Wie groß ist die Anzahl derjenigen theoretisch möglichen strukturisomeren Alkohole $C_n H_{2n+1} OH$, welche genau α asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten?

Nennen wir die gesuchte Anzahl $T_n^{(\alpha)}$. (Um den Anschluß an die in Nr. 5 eingeführte Bezeichnung T_n herzustellen, bemerke man, daß

$$T_n^{(0)} + T_n^{(1)} + T_n^{(2)} + \dots = T_n$$

ist.) Zur Berechnung der Anzahl $T_n^{(\alpha)}$ ist die erzeugende Funktion

$$Q(x, y) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\alpha=0}^{\infty} T_n^{(\alpha)} x^n y^\alpha \quad (23)$$

zu betrachten. Diese erzeugende Funktion genügt der Gleichung

$$Q(x, y) = 1 + xQ(x, y)Q(x^2, y^2) + xy[Q(x, y)^3 - 3Q(x, y)Q(x^2, y^2) + 2Q(x^3, y^3)]/6 \quad (24)$$

Die zweite Aufgabe lautet so: Wie groß ist die Gesamtzahl der theoretisch möglichen stereoisomeren Alkohole $C_nH_{2n+1}OH$?

Bekanntlich gibt eine Verbindung mit α asymmetrischen Kohlenstoffatomen im allgemeinen zu 2^α Stereoisomeren Anlaß, jedoch muß diese Anzahl in Ausnahmefällen, bei »gegenseitiger Kompensation der Asymmetrien«, durch eine kleinere ersetzt werden. Demnach ist die gesuchte Anzahl entweder gleich

$$T_n^{(0)} + 2T_n^{(1)} + 4T_n^{(2)} + 8T_n^{(3)} + \dots$$

oder kleiner, je nachdem die Kompensation der Asymmetrien bei allen $C_nH_{2n+1}OH$ ausbleibt oder bei einigen eintritt.

Zur genauen Lösung der gestellten Aufgabe betrachte man die erzeugende Funktion $s(x)$, d. h. die Funktion, in deren Entwicklung der Koeffizient von x^n die Gesamtzahl der stereoisomeren $C_nH_{2n+1}OH$ ist. Diese erzeugende Funktion genügt der Gleichung

$$s(x) = 1 + x[s(x)^3 + 2s(x^3)]/3. \quad (25)$$

Die Gleichungen (24) und (25) gestatten, die gesuchten Anzahlen rekursive zu berechnen; einige numerische Angaben sind in Tabelle II zu finden. Hier erwähne ich einige Folgerungen der Gleichungen (24) und (25): Wenn man die Reihe der Alkohole $C_nH_{2n+1}OH$ bei CH_3OH angefangen zu immer größeren Kohlenstoffzahlen fortschreitend durchläuft, so tritt ein asymmetrisches Kohlenstoffatom das erstemal bei C_4H_9OH auf, 2 asymmetrische Kohlenstoffatome treten zuerst bei $C_6H_{13}OH$, 3 bei $C_8H_{17}OH$ auf, allgemein treten α asymmetrische Kohlenstoffatome zuerst bei $C_{2\alpha+2}H_{4\alpha+5}OH$ auf, und zwar gibt es nur eine einzige Struktur bei dieser Kohlenstoffzahl $n = 2\alpha + 2$, welche α asymmetrische C besitzt. — Die Kompensation von Asymmetrien (die Erniedrigung der Zahl 2^α) tritt zuerst bei $C_{13}H_{27}OH$ auf, und zwar nur bei einer einzigen Struktur von dieser Form.

Tabellenteil¹⁾.

Tabelle I. Anzahl der Strukturisomeren für homologe Reihen und Alkylderivate.

n	1	2	3	4	5	6	
$C_n H_{2n+2}$	1	1	1	2	3	5	Paraffine
$C_n H_{2n+1} X$	1	1	2	4	8	17	Alkyle
$C_n H_{2n} X Y$	1	2	5	12	31	80	Disubstituierte
$C_n H_{2n} X_2$	1	2	4	9	21	52	Paraffine
$C_n H_{2n-1} X Y Z$	1	4	13	42	131	402	Trisubstituierte
$C_n H_{2n-1} X_2 Y$	1	3	9	27	81	240	Paraffine
$C_n H_{2n-1} X_3$	1	2	5	14	39	109	
$X^{II} C_n H_{2n+2}$	1	2	3	7	14	32	Valenzen von XII (XIII, XIV) gleichartig, an Alkyle (monosubst. Alkyl) gebunden.
$X^{III} C_n H_{2n+3}$	1	2	4	8	17	39	
$X^{IV} C_n H_{2n+4}$	1	2	4	9	18	42	Val. YII ungleich, an Alkyle gebunden.
$X^{II} C_n H_{2n+1} Y$	2	4	10	25	64	166	
$Y^{II} C_n H_{2n+2}$	2	3	6	13	28	62	Benzol-Homologen
$C_{n+6} H_{2n+6}$	1	4	8	22	51	136	Naphthalin- »
$C_{n+10} H_{2n+8}$	2	12	32	110	310	920	Anthracen- »
$C_{n+11} H_{2n+10}$	3	18	61	225	716	2272	Phenanthren- »
$C_{n+11} H_{2n+10}$	5	30	115	425	1396	4410	Thiophen- »
$SC_{n+4} H_{2n+4}$	2	6	12	31	72	178	

602
598 "Y"
635
636
640
641
642 "R"
645
646
647
648
649
650

Erläuterungen zu Tabelle I. Zu den Alkylen $-C_n H_{2n+1}$ wird im folgenden auch der Fall $n = 0$, d. h. das Radikal $-H$ mit hinzugerechnet, um formale Gleichmäßigkeit zu erzielen.

X, Y, Z bedeuten einwertige Radikale; jedes substituiert in den hier berücksichtigten Verbindungen ein $-H$ und ist an ein C des Stammkörpers gebunden. Es sind X, Y, Z als voneinander unabhängig angenommen (vgl. Nr. 3, Bemerkung nach Regel 3). Übliche Beispiele für solche Radikale sind $-OH$, $-Cl$, $-Br$, $-NH_2$, $-NO_2$, $-SC_2H_5$.

XII und YII bedeuten zweiwertige Radikale, deren beide Valenzen an Alkyle gebunden sind (bzw. in der Verbindung $X^{II} C_n H_{2n+1} Y$, die eine Valenz an ein monosubstituiertes Alkyl). Der Unterschied ist der, daß die beiden Valenzen von XII gleichartig, während die von YII ungleichartig sind. Beispiele von XII (Valenzen gleichartig) sind: $-O-$ in einem Äther, $-CO-$ in einem Keton. Ein Beispiel für YII (Valenzen ungleichartig) ist $-C-O-$ in einem Karbonsäureester.

||
O

XIII bedeutet ein dreiwertiges, XIV ein vierwertiges Radikal; sämtliche Valenzen von XIII wie die von XIV sind an Alkyle gebunden. Es wird angenommen, daß alle drei Valenzen von XIII (alle vier von XIV) völlig gleichartig sind (sie haben höchste Symmetrie in der Ausdrucksweise der Nr. 4). Beispiel für XIII ist $\equiv N^{III}$ in den Aminen.

1) Für Mitarbeit am Tabellenteil danke ich hier meinem Neffen ing. chem. J. Pólya.

n ist die Ordnungszahl der Zahlenspalten; es variiert n von 1 bis 6. Die chemische Bedeutung von n ändert sich von Zeile zu Zeile, sie ist der am Anfang der Zeile stehenden, für die Zeile charakteristischen Formel zu entnehmen. Manchmal bedeutet n die Anzahl aller Kohlenstoffatome, manchmal bedeutet es die Anzahl gewisser besonderer Kohlenstoffatome: In der Zeile $C_n H_{2n+2}$ (Paraffine) ist n die Anzahl aller C , in der Zeile $C_{n+6} H_{2n+6}$ (Benzolderivate) ist n die Anzahl der nicht in dem Benzolring befindlichen C ; in der Zeile $C_n H_{2n+1} X$ ist n die Anzahl aller C , wenn $X = OH$ (Alkohole), hingegen ist n um 1 kleiner als die Anzahl aller C , wenn $X = COOH$ (Säuren).

Bei den disubstituierten Paraffinen, $C_n H_{2n} X Y$ und $C_n H_{2n} X_2$, können die beiden Substituenten sowohl an dasselbe C wie an zwei verschiedene C gebunden sein, beide Fälle sind mitgerechnet. Bei den trisubstituierten Paraffinen $C_n H_{2n-1} X Y Z$, $C_n H_{2n-1} X_2 Y$ und $C_n H_{2n-1} X_3$ können die Substituenten auf ein, auf zwei oder auf drei Kohlenstoffatome verteilt sein, alle drei Fälle sind mitgerechnet.

Bei den Alkylderivaten $X^{II} C_n H_{2n+2}$, $X^{III} C_n H_{2n+3}$, $X^{IV} C_n H_{2n+4}$, $Y^{II} C_n H_{2n+2}$ sind alle Valenzen der Radikale $=X^{II}$, $=X^{III}$, $=X^{IV}$, $=Y^{II}$ durch Alkyle gesättigt, wobei, wie schon eingangs erwähnt, sowohl $-H$ wie die eigentlichen Alkyle $-CH_3$, $-C_2H_5$, ... mitgerechnet sind.

In der Zeile $X^{III} C_n H_{2n+1} Y$ ist von den beiden gleichartigen Valenzen von $=X^{III}$ die eine an eines der Radikale $-H$, $-CH_3$, $-C_2H_5$, ... , die andere an eines der Radikale $-Y$, $-CH_2Y$, $-C_2H_4Y$, ... gebunden; alle diese Fälle sind mitgerechnet.

Der Tabelle I sind die Isomerenzahlen einer großen Mannigfaltigkeit von Verbindungen zu entnehmen, wozu allerdings etwas Überlegung, insbesondere eine geeignete Deutung der unbestimmt gelassenen Radikale X , Y , Z , X^{II} , Y^{II} , X^{III} , X^{IV} und hier und da die Kombination mehrerer Zeilen erforderlich ist. Ich bespreche nur die wichtigsten Typen gesättigter aliphatischer Verbindungen.

Alkohole (einwertige). Aus Zeile $C_n H_{2n+1} X$ für $X = OH$.

Äther. Zeile $X^{II} C_n H_{2n+2}$ ergibt für $X^{II} = -O-$ Äther und Alkohole zusammen, mit Rücksicht darauf, daß die Besetzung der Valenzen von $-O-$ mit $-H$ zulässig ist. Man subtrahiert also aus den Zahlen der Zeile $X^{II} C_n H_{2n+2}$ die entsprechenden Zahlen der Zeile $C_n H_{2n+1} X$ mit $X = OH$. Z. B. ergibt sich die Anzahl der isomeren Äther von der Formel $C_4 H_{10} O$ zu $7 - 4 = 3$.

Aldehyde. Aus Zeile $C_n H_{2n+1} X$ für $X = -COH$.

Ketone. Differenz entsprechender Zahlen der Zeile $X^{II} C_n H_{2n+2}$ mit $X^{II} = =CO$ und der Zeile $C_n H_{2n+1} X$ mit $X = -COH$. (Überlegung wie für Äther.)

Karbonsäuren. Aus Zeile $C_n H_{2n+1} X$ mit $X = COOH$.

Karbonsäureester. Differenz entsprechender Zahlen der Zeile $Y^{II} C_n H_{2n+2}$ mit $Y^{II} = -COO-$ und der Zeile $C_n H_{2n+1} X$ mit $X = -COOH$. (Überlegung, wie bei Äther und Ketonen; $Y^{II} C_n H_{2n+2}$ ist heranzuziehen, nicht etwa $X^{II} C_n H_{2n+2}$, weil die beiden Valenzen von $-COO-$ ungleichartig sind!)

Glykole (zweiwertige Alkohole). In der Zeile $C_n H_{2n} X_2$ sind sowohl die Fälle mitgerechnet, in welchen beide X an dasselbe C , wie auch die Fälle, in welchen die zwei X an verschiedene C gebunden sind. Nur die letzteren kommen für die Glykole in Frage, mit $X = OH$. Die Anzahl der ersteren Fälle (beide X an dasselbe C) sind der Zeile $X^{II} C_n H_{2n+2}$ zu entnehmen, mit $X^{II} = =C(OH)_2$ (oder, was auf dasselbe hinausläuft, aber chemisch mehr Sinn hat, mit $X^{II} = =CO$). In Zeile $C_n H_{2n} X_2$ mit $X = OH$ ist n die Anzahl aller C , in Zeile $X^{II} C_n H_{2n+2}$ mit $X^{II} = C(OH)_2$ ist n um eins kleiner als die Anzahl aller C : Man erhält die Anzahl der Glykole, wenn

man aus den Zahlen der ersterwähnten Zeile nicht die entsprechenden, sondern die davon links gelegenen Zahlen der zweiterwähnten Zeile subtrahiert. Z. B. ergibt sich die Anzahl der isomeren Glykole von der Formel $C_3H_{12}O_2$ zu $21 - 7 = 14$.

Dreiwertige Alkohole. Aus Zeile $C_nH_{2n-1}X_3$ für $X = OH$ und aus Zeile $X^{II}C_nH_{2n+1}Y$ für $X^{II} = C(OH)_2$ und $Y = OH$ durch Differenzbildung, wobei die Zahlen in der zweiten Reihe eine Stelle links von den Zahlen der ersten Reihe zu nehmen sind. (Wie bei den Glykolen.)

Die bisher nichtberücksichtigten Zeilen ergeben die Isomerenzahlen für andere, wohl weniger wichtige Verbindungen. Z. B. ergeben sich die Isomerenzahlen aus Zeile $C_nH_{2n}XY$ mit $X = COOH$ und $Y = OH$ für die Monoxykarbonsäuren, aus der Differenz der Zeilen $X^{IV}C_nH_{2n+4}$ und $X^{III}C_nH_{2n+3}$ für die Bleitetraalkyle usw.

Die fünf letzten Zeilen betreffen die Homologen (Alkylderivate) von fünf zyklischen Stammkörpern. Z. B. enthält die Anzahl 4 in Zeile $C_{n+6}H_{2n+6}$ und Spalte $n = 2$ das Äthylbenzol und die drei Xylole. Auch einige dieser Zeilen sind mehrfacher Interpretation fähig. Daß die Derivate von Anthrazen und Pyren die gleiche Isomerenzahlen haben, geht aus Nr. 2 hervor, da ja die beiden Moleküle dieselbe Symmetriefformel (3) besitzen. (Über Anthrazen und Diphenyl vgl. Nr. 8, unter 4.) Es ist noch leichter zu sehen, daß die entsprechenden Derivate von Furan und Thiophen die gleichen Isomerenzahlen haben, und dasselbe Verhältnis besteht zwischen Anthrachinon und Naphthalin.

Es sei noch hingewiesen auf die Tabellen von Henze und Blair, a. a. O., welche 8 von den 17 Zeilen der Tabelle I sofort bis zu $n = 20$ weiterzuführen gestatten und auch die Weiterführung der übrigen Zeilen erleichtern, wenn man die Formeln der Tabelle IV berücksichtigt.

Tabelle II. Anzahl der strukturisomeren $C_nH_{2n+1}OH$ mit einer gegebenen Zahl von asymmetrischen C-Atomen.

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0 asymmetrische C	1	1	2	3	5	8	14	23	39
1 » »	—	—	—	1	3	8	20	46	102
2 » »	—	—	—	—	—	1	5	19	63
3 » »	—	—	—	—	—	—	—	1	7
Strukturisomere	1	1	2	4	8	17	39	89	211
Stereoisomere	1	1	2	5	11	28	74	199	551

621
36676
36677
36678
598 = v
625

Erläuterungen zu Tabelle II. Die Bedeutung der Tabelle geht aus einem Beispiel hervor: Die Spalte $n = 6$ gibt an, daß es unter den Alkoholen $C_6H_{13}OH$ 8 Strukturisomere gibt, welche kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, 8 Strukturisomere, welche 1 asymmetrisches C-Atom enthalten, und 1 Strukturisomer, welches 2 asymmetrische C-Atome enthält. Die Gesamtzahl der Strukturisomeren ist

$$8 + 8 + 1 = 17,$$

die Gesamtzahl der Stereoisomeren ist

$$1 \times 8 + 2 \times 8 + 4 \times 1 = 28.$$

d. h. bei keinem der 17 verschiedenen Strukturisomere tritt eine Kompensation der Asymmetrien ein. (Die Gesamtanzahl der strukturisomeren Alkohole ist, bis $n = 6$, auch in Tabelle I, Zeile $C_nH_{2n+1}X$ angegeben.)

Tabelle III. Anzahl der Strukturisomeren für die Substitutionsprodukte einiger zyklischer Stammkörper.

	Benzol	Naphthalin	Anthracen	Phenanthren	Thiophen
X	1	2	3	5	2
X ₂	3	10	15	25	4
XY	3	14	23	45	6
X ₃	3	14	32	60	2
X ₂ Y	6	42	92	180	6
XYZ	10	84	180	360	12
X ₄	3	22	60	110	1
X ₃ Y	6	70	212	420	2
X ₂ Y ₂	11	114	330	640	4
X ₂ YZ	16	210	632	1260	6

Erläuterungen zu Tabelle III. Mit X, Y, Z werden einwertige Radikale bezeichnet, wie es im Anschluß an Tabelle I ausführlich erläutert wurde. — Beispiel für die Bedeutung der Tabelle: Zeile X₃Y und Spalte Naphthalin kreuzen sich in der Zahl 70; es ist 70 die Anzahl der isomeren Naphthalinderivate von der Formel C₁₀H₄X₃Y; auch die Naphthalinderivate C₁₀H₃X₄Y und C₁₀H₂X₅Y₂ haben natürlich dieselbe Anzahl von Isomeren. — Einige Kolonnen lassen noch eine andere Interpretation zu; vgl. die Erläuterungen zu den letzten Zeilen der Tabelle I. — Die Berechnung von mehreren in der Tabelle III auftretenden Zahlen wurde in Nr. 3 ausführlich besprochen.

Tabelle IV. Erzeugende Funktionen der Isomerenzahlen der Tabelle I.

C _n H _{2n-1} X	$r = 1 + x(r^3 + 3rr_2 + 2r_3)/6$	598	(7), (13), (17)
C _n H _{2n} XY	$\frac{1}{1-xR}$	635	
C _n H _{2n} X ₂	$\frac{1}{2} \left[\frac{1}{1-xR} + \frac{1+xR}{1-x^2R_2} \right]$		
C _n H _{2n-1} XYZ	$\frac{1}{(1-xR)^3}$		
C _n H _{2n-1} X ₂ Y	$\frac{xr}{1-xR} \frac{1}{2} \left[\frac{1}{(1-xR)^2} + \frac{1}{1-x^2R_2} \right]$		
C _n H _{2n-1} X ₃	$\frac{xr}{6} \left[\frac{1}{(1-xR)^3} + \frac{1}{(1-xR)(1-x^2R_2)} + \frac{2}{1-x^3R_3} \right]$		(10)
X ^{II} C _n H _{2n+2}	$(r^2 + r_2) \cdot 2 = R$		(11)
X ^{III} C _n H _{2n+3}	$(r^3 + 3rr_2 + 2r_3)/6$		(12)
X ^{IV} C _n H _{2n+4}	$(r^4 + 8rr_3 + 3r_2^2 + 6r^2r_2 + 6r_4)/24$		
X ^{II} C _n H _{2n+1} Y	$\frac{r}{1-xR}$	646	(9)
Y ^{II} C _n H _{2n+2}	$\frac{r^2}{1-xR}$		
C _{n+3} H _{2n+3}	$(r^3 + 3r_2^2 + 3r^2r_2 + 2r_3^2 + 2r_6)/12$	647 639	(1), (8)
C _{n+10} H _{2n+8}	$(r^8 + 3r_2^4)/4$	647	(2)
C _{n+14} H _{2n+10} (Anthr.)	$(r^{10} + r^2r_2^4 + 2r_3^5)/4$	648	(3)
C _{n+14} H _{2n+10} (Phenan.)	$(r^{10} + r_2^5)/2$	A649	(4)
SC _{n+4} H _{2n+4}	$(r^4 + r_2^3)/2$	A650	(5)

for r, R see p 437

Tabelle V. Erzeugende Funktionen für die in Tabelle II gegebenen Isomerenzahlen der $C_nH_{2n+1}OH$.

Kein asymmetrisches C

$$q = \frac{1}{1-xq_2} = \frac{1}{1-\frac{x}{1-\frac{x^2}{1-\frac{x^4}{1-\frac{x^6}{1-\dots}}}}} = Q(x, 0)$$

1 asymmetrisches C

$$q^I = xq [q^3 - 3q_2 + 2q_3]/6;$$

new

36676

2 asymmetrische C

$$q^{II} = xq [2qq_2^I + (q^2 - q_2)q^I]^2;$$

36677

3 asymmetrische C

$$q^{III} = xq [2q^Iq_2^I + (q^2 - q_2)q^{II} + ((q^I)^2 - q_2^I)q];$$

36678

Strukturisomere insgesamt

$$r = q + q^I + q^{II} + q^{III} + \dots = Q(x, 1);$$

Stereoisomere insgesamt

$$s = 1 + x[s^3 + 2s_3]/3.$$

Bemerkungen zu den Tabellen IV und V. Das Wort Tabelle wird im folgenden mit T. abgekürzt.

Die drei wichtigsten in T. IV und T. V angeführten Funktionen sind $q(x)$, $r(x)$, $s(x)$. Jede ist durch eine Funktionalgleichung charakterisiert, nämlich

$$q(x) = 1 + xq(x)q(x^2),$$

$$r(x) = 1 + x \frac{r(x)^3 + 3r(x)r(x^2) + 2r(x^3)}{6},$$

$$s(x) = 1 + x \frac{s(x)^3 + 2s(x^3)}{3}.$$

36675

is!

621!
is correct

598

625

Die Gleichung für $q(x) = Q(x, 0)$ ergibt sich aus (24) für $y = 0$. Die Gleichung für $r(x) = 1 + g(x) = Q(x, 1)$ ist mit der in Nr. 5 hergeleiteten Gleichung (17) gleichbedeutend und ergibt sich auch aus (24) für $y = 1$. Alle drei Funktionen $q(x)$, $r(x)$, $s(x)$ haben mit den Isomeren der Alkohole $C_nH_{2n+1}OH$ zu tun. Der Koeffizient von x^n in der Entwicklung nach wachsenden Potenzen von x bedeutet

in $q(x)$ die Anzahl derjenigen strukturisomeren $C_nH_{2n+1}OH$, welche kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten;

in $r(x)$ die Gesamtanzahl der strukturisomeren $C_nH_{2n+1}OH$;

in $s(x)$ die Gesamtanzahl der stereoisomeren $C_nH_{2n+1}OH$.

In allen drei Fällen ist HOH , als Fall $n = 0$, mit hinzugerechnet, was die Formeln wesentlich vereinfacht. Es sind also $q(x)$, $r(x)$, $s(x)$ erzeugende Funktionen: $q(x)$ für die erste Zeile der T. II, $r(x)$ für die zweite Zeile der T. I und zugleich für die vorletzte Zeile der T. II, $s(x)$ für die letzte Zeile der T. II.

In den T. IV und V wird zur Abkürzung

$$q(x) = q,$$

$$r(x) = r,$$

$$s(x) = s$$

und überhaupt für eine beliebige Funktion $f(x)$

$$f(x) = f, \quad f(x^2) = f_2, \quad f(x^3) = f_3, \dots$$

gesetzt, so daß z. B. r_6 als $r(x^6)$, s_3 als $s(x^3)$, q_2^I als $q^I(x^2)$ zu lesen ist. Ferner wird die Abkürzung

$$R = R(x) = [r(x)^2 + r(x^2)]/2$$

in T. IV verwendet, und die Funktionen $q^I(x)$, $q^{II}(x)$, $q^{III}(x)$ in T. V definiert. Diese letzteren sind mit der in den Formeln (23), (24) auftretenden Funktion $Q(x, y)$ durch die Reihenentwicklung

$$Q(x, y) = q(x) + q^I(x)y + q^{II}(x)y^2 + q^{III}(x)y^3 + \dots$$

verbunden.

T. IV gibt die erzeugenden Funktionen für alle Zeilen der T. I an, mit Ausnahme der ersten Zeile (Paraffine): Zuerst wird die für die betreffende Zeile der T. I charakteristische chemische Formel angeführt, dann die mathematische Form der erzeugenden Funktion angegeben, von deren Potenzreihenentwicklung die betreffende Zeile der T. I die Koeffizienten von x , x^2 , x^3 , x^4 , x^5 , x^6 enthält, schließlich die Nummern derjenigen Formeln des Textteils zitiert, welche mit der vorliegenden Formel näher verbunden sind. (Um den Anschluß an die Formeln des Textteils, insbesondere zu denen der Nr. 8 zu finden, ist $r(x) = 1 + g(x)$ zu beachten.) T. V gibt die erzeugenden Funktionen für alle Zeilen der T. II an, ohne Ausnahme.

Sämtliche Funktionen der T. IV sind durch r ausgedrückt, nämlich rational durch x , $r(x)$, $r(x^2)$, $r(x^3)$, $r(x^4)$, $r(x^5)$, $r(x^6)$. Dies kann man dazu benutzen, die Isomerenzahlen der T. I von r ausgehend zeilenweise, als Entwicklungskoeffizienten der betreffenden erzeugenden Funktion, durch die 4 elementaren Rechenoperationen mit Potenzreihen zu berechnen. Merkwürdig ist, daß die erzeugende Funktion der ersten Zeile der T. I, der Paraffine, nicht durch eine ähnlich einfache Relation mit der Funktion $r(x)$ verbunden zu sein scheint. Aber auch die Zahlen dieser Zeile, also die Anzahlen der strukturisomeren Paraffine kann man aus den Entwicklungskoeffizienten von $r(x)$ durch eine gleichmäßige Vorschrift ableiten, wie es bei Henze und Blair a. a. O. erklärt ist. (Eine mathematische Erörterung dieser interessanten Vorschrift sowie die Berechnung der Stereoisomeren der C_nH_{2n+2} behalte ich mir für eine spätere Publikation vor.)

Die für die T. II wesentlichen, in T. V angeführten erzeugenden Funktionen $q(x)$, $q^I(x)$, $q^{II}(x)$, $q^{III}(x)$, ... kann man rekursiv aufeinander zurückführen (die ersten Formeln sind in T. V angeführt) und schließlich rational und ganz durch x , $q(x)$, $q(x^2)$, $q(x^3)$, ... ausdrücken. Die Berechnung der Isomerenzahlen der T. II hängt also schließlich von den Entwicklungskoeffizienten von $q(x)$ ab, mit Ausnahme der letzten Zeile, d. h. von den Entwicklungskoeffizienten der Funktion $s(x)$.

Die Entwicklungskoeffizienten von $q(x)$, $r(x)$, $s(x)$ bestimmt man rekursiv aus den am Anfang dieser Bemerkungen zusammengestellten Funktionalgleichungen, wie das für $r(x) = 1 + g(x)$ in Nr. 5 näher erörtert wurde.

Hiermit habe ich Rechenschaft abgelegt von der befolgten Berechnungsmethode der Zahlen in T. I und T. II und zugleich näher erörtert, wie man diese Tafeln, auf Grund der Formeln in T. IV und T. V, ohne Schwierigkeit bis zu beliebig großen Werten von n fortsetzen kann. Ich möchte noch einige funktionentheoretische Bemerkungen anschließen.

Gemeinsame Eigenschaften der drei Funktionen $q(x)$, $r(x)$, $s(x)$ sind: Die Potenzreihenentwicklung um den Punkt $x = 0$ ist durch die Funktionalgleichung eindeutig bestimmt (dies wurde schon gesagt), sie hat einen nichtverschwindenden Konvergenzradius, der < 1 ist, und besitzt auf dem Konvergenzkreis nur einen singulären Punkt, der auf der positiven reellen Achse liegt. Dieser dem Nullpunkt nächstgelegene singuläre Punkt ist — hierin gehen die Funktionen auseinander — für $q(x)$ ein Pol erster Ordnung, hingegen für $r(x)$ und $s(x)$ ein algebraischer Verzweigungspunkt erster Ordnung. Der Charakter dieses zu $x = 0$ nächstgelegenen singulären Punktes gestattet uns, das asymptotische Verhalten der Koeffizientenfolgen aller in T. IV und T. V angegebenen erzeugenden Funktionen zu ermitteln, d. h. mit einer gewissen Annäherung vorauszusagen, wie groß die Isomerenzahlen sein werden, welche man durch Verlängerung der Zeilen von T. I und T. II erhalten kann. — Ferner kann man aus der Funktionalgleichung feststellen, daß $q(x)$ im Innern des Einheitskreises meromorph ist, daselbst unendlich viele Pole besitzt, und den Einheitskreis zur natürlichen Grenze hat. Die Funktionen $r(x)$ und $s(x)$ sind im Innern des Einheitskreises algebroid; ich habe noch nicht entscheiden können, ob man sie über den Einheitskreis hinaus fortsetzen kann oder nicht.

Eingegangen den 4. Dezember 1935.