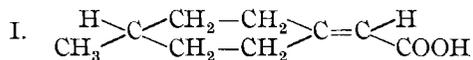


### 9. J. K. Senior: Einige besondere Fälle von Stereoisomerie.

(Eingegangen am 19. August 1926.)

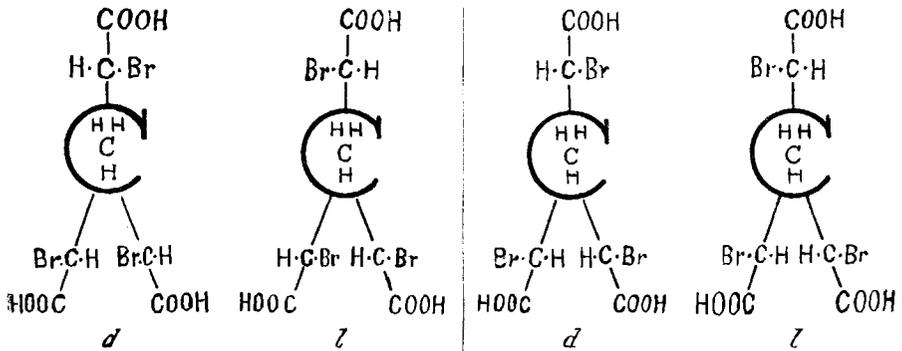
Man nimmt häufig an, daß die Zahl der stereoisomeren Formen einer Kohlenstoffverbindung von gegebener Struktur  $2^k$  ist (wo  $k$  die Zahl der asymmetrischen Kohlenstoffatome bedeutet), vorausgesetzt, daß im Molekül sich kein Einfluß geltend macht, der das Auftreten der vollständigen Formenanzahl verhindert. Zweierlei Einflüsse dieser Art sind bis jetzt als solche erkannt worden. Diese sind innere Kompensation und die Spannung, die durch Bildung eines kondensierten Ringsystems entsteht. In der Weinsäure, Trioxy-glutarsäure, Tetraoxy-adipinsäure usw. findet innere Kompensation statt. Unter den stereoisomeren Formen dieser und ähnlicher Substanzen beobachtet man eine oder mehrere, nicht spaltbare *meso*-Formen, deren Auftreten anzeigt, daß die Zahl der Isomeren kleiner als  $2^k$  sein muß. Diese *meso*-Form findet man auch häufig bei Ringverbindungen, wie z. B. bei den verschiedenen Formen von Cyclohexandicarbonsäuren. Beim Campher liegt der Fall anders. Es sind zwei zweifellos asymmetrische Kohlenstoffatome im Molekül; trotzdem kennt man nur zwei Isomere, die beide optisch aktiv sind. Das erklärt man auf Grund der Baeyerschen Spannungstheorie. Man nimmt an, daß durch die Bildung des kondensierten Ringsystems zwei der theoretisch möglichen Isomeren nur mit einer außerordentlich großen Spannung im Molekül entstehen können. Deshalb können diese Isomeren nicht synthetisiert werden. Sobald das kondensierte Ringsystem durch Aufspaltung eines Ringes abgebaut wird, erscheint die normale Zahl der Isomeren, d. h. es gibt vier Campher- und Isocampfersäuren.

Es ist wohl bekannt, daß man mit diesen Überlegungen auf Schwierigkeiten stößt, sobald man zum Inosit und zu der Säure I übergeht. In diesen Fällen ist es schwer, die Zahl  $k$  der asymmetrischen Kohlenstoffatome zu bestimmen, und daher noch schwerer, eine Beziehung zwischen  $k$  und der Zahl der Stereoisomeren aufzustellen. Doch sind die beiden erwähnten Substanzen Ringverbindungen, und daher etwas undurchsichtige Fälle.



In dieser Abhandlung soll ein Fall diskutiert werden, dem bisher noch nicht gebührende Aufmerksamkeit geschenkt worden ist. Es ist möglich, gesättigte, nicht-cyclische Verbindungen zu synthetisieren, die eine genau definierte Anzahl asymmetrischer Kohlenstoffatome enthalten, und die eine Anzahl stereoisomerer Formen aufweisen, die sämtlich optisch aktiv sind. Die Moleküle dieser Verbindungen müssen spannungslos sein und können auch keine innere Kompensation aufweisen. Trotzdem ist in bestimmten Fällen die Isomeren-Zahl kleiner als  $2^k$ . Eine Verbindung dieser Art ist tatsächlich bereits dargestellt, aber leider nicht eingehender untersucht worden. Es ist dies die 1.1.1-Tribrom-äthan-triessigsäure, deren Triäthylester,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{CHBr} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5)_3$ , von Beesley und Thorpe<sup>1)</sup> beschrieben worden ist. Nimmt man an, daß die Methylgruppe direkt über dem Zentral-Kohlenstoffatom liegt, so ergeben sich die folgenden Formeln für die verschiedenen Stereoisomeren dieser Verbindung:

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. London 117, 618.



Es ist schwer möglich, eine Definition des asymmetrischen Kohlenstoffatoms zu geben, nach welcher nicht alle drei mit Brom verbundenen Kohlenstoffatome asymmetrisch sind. Die Verbindung ist gesättigt und nicht cyclisch, d. h., daß von Spannung im Molekül nicht die Rede sein kann. Alle Stereoisomeren sind optisch aktiv, und infolgedessen gibt es keine innere Kompensation. Und trotzdem ist die Isomerenzahl nicht  $2^3$ , sondern nur 4. Offensichtlich wirkt hier die Stellung der asymmetrischen Kohlenstoffatome in den drei Teilen der verzweigten Kette ähnlich wie das Auftreten von Spannung oder innere Kompensation, was nämlich die Herabsetzung der Stereoisomeren-Zahl anbelangt.

Aus dem dargelegten Fall ersieht man, daß man bis jetzt noch keine allgemeine Formel hat, nach der man die Zahl der Stereoisomeren einer gesättigten, nicht-cyclischen Verbindung berechnen kann. Um die möglichen Typen mit einiger Vollständigkeit aufzählen zu können, ist es notwendig, sich einer allgemein anwendbaren Bezeichnungweise zu bedienen.

Die folgende wird in dieser Abhandlung gebraucht:

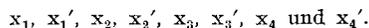
a, b, e und f bedeuten gesättigte, nicht-cyclische, symmetrische Substituenten.  
 x, y, z und v bedeuten gesättigte, nicht-cyclische, asymmetrische Substituenten, welche strukturverschieden sind, und in denen alle asymmetrischen Kohlenstoffatome in geraden Ketten liegen.

n, m, p und q bedeuten die Zahlen asymmetrischer Kohlenstoffatome in x, y, z und v.

Wenn  $n = 1$ , dann sind  $x_1$  und  $x_1'$  (welche ein Paar von Spiegelbildern sind) die möglichen stereoisomeren Formen des Substituenten x.

Wenn  $n = 2$ , dann existieren vier strukturell identische, aber sterisch verschiedene Arten von x:  $x_1, x_1', x_2$  und  $x_2'$ .

Wenn  $n = 3$ , dann sind die Varietäten des Substituenten x folgende:



Und so weiter.

In jedem Fall ist die höchste Indexzahl gleich  $2^{n-1}$  und die Zahl der Arten von x gleich  $2^n$ . Die gleiche Bezeichnungweise gilt für y, z und v.

Verwendet man dieses Schema, so kommt man zu den folgenden Typen der Substitution an einem Atom<sup>2)</sup>:

<sup>2)</sup> Diese Liste erschöpft nicht alle Möglichkeiten, weil Substituenten mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen, die nicht in einer geraden Kette liegen, darin nicht berücksichtigt sind. Doch scheint es mit Rücksicht auf den Stand der organischen Chemie, daß ein Eingehen auf derartige komplizierte Fälle zur Zeit überflüssig ist.

## Kohlenstoff:

1. Caaaa	6. Caaax	9. Caaxx <sup>3)</sup>	13. Caxxx	16. Cxxxx
2. Caaab	7. Caabx	10. Caaxy <sup>3)</sup>	14. Caxxy	17. Cxxxxy
3. Caabb	8. Cabex	11. Cabxx	15. Caxyz	18. Cxxyy
4. Caabe		12. Cabxy		19. Cxxyz
5. Cabef				20. Cxyzv

## Stickstoff:

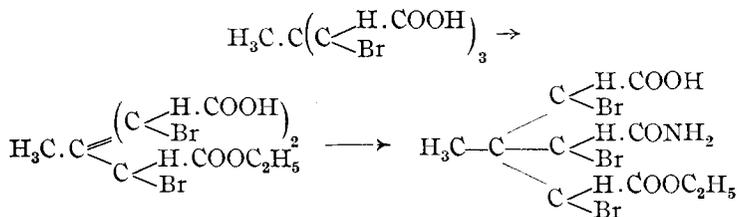
1. Naaa	4. Naax	6. Naxx	8. Nxxx
2. Naab	5. Nabx	7. Naxy	9. Nxxy
3. Nabc			10. Nxyz

Die Typen 1—12 unter den Kohlenstoffverbindungen und die Typen 1—7 unter den Stickstoffverbindungen sind bereits in der Literatur behandelt worden, und man kennt Formeln zur Berechnung der Anzahl der Stereoisomeren (wenn es überhaupt solche gibt), auch in den Fällen, in denen x und y sehr kompliziert sind. Das Charakteristische dieser Typen ist, daß die asymmetrischen Atome des Moleküls sämtlich in einer geraden Kette liegen. Falls die Kette des Moleküls verzweigt ist, bestehen alle Zweige mit Ausnahme von zweien aus symmetrischen Atomen. Diese Verallgemeinerung gilt nicht für die Typen 13—20 unter den Kohlenstoffverbindungen und nicht für die Typen 8—10 unter den Stickstoffverbindungen. Hier liegen die asymmetrischen Atome nicht mehr in einer geraden Kette und hier fehlt, soweit dem Autor bekannt ist, jede Formel zur Berechnung der Zahl der Isomeren. Solche Formeln sind es, die im Folgenden entwickelt werden.

## Kohlenstoff: Typen Caxxx, Caxxy und Caxyz.

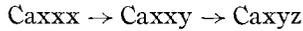
Bei der Betrachtung dieser Typen sieht man sofort, daß kein in dieser Weise aufgebautes Molekül eine Symmetrieebene, ein Symmetriezentrum oder eine Spiegelachse haben kann. Daher müssen alle Formen in enantiomorphen Paaren auftreten.

Um die Formel der Isomerenzahl abzuleiten, ist es gut, mit dem einfacheren Fall  $n = m = p$  zu beginnen. Es ist möglich, eine Verbindung vom Typus Caxxx derart zu verändern, daß die Ketten strukturverschieden werden und daß trotzdem die sterische Konfiguration der in ihnen liegenden asymmetrischen Kohlenstoffatome erhalten bleibt. In dem Fall der Säure  $H_3C.C(CHBr.CO_2H)_3$  kann das bewerkstelligt werden, indem man zuerst die Mono-äthylester der verschiedenen Formen bereitet und dann die sauren Amidester:



<sup>3)</sup> Diese Typen sind eigentlich Spezialfälle der allgemeineren Typen  $x(Caa)_n x$  und  $x(Caa)_n y$ , worin n Null oder irgend eine ganze Zahl sein kann. Viele wichtige Substanzen gehören zu diesen allgemeineren Typen; indessen ist die Zahl der Stereoisomeren die gleiche als ob n gleich 1 wäre.

Es ist das ein allgemeiner Prozeß folgender Art:

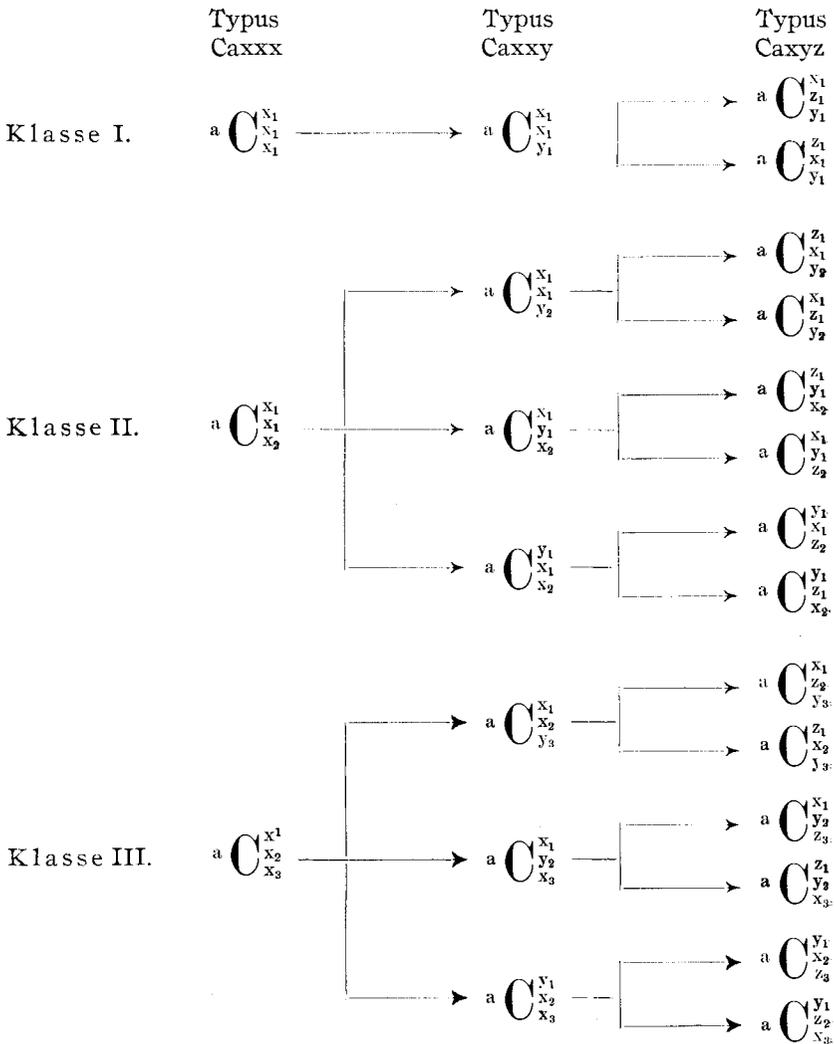


Unter den Formen vom Typus Caxxx sind drei Klassen zu unterscheiden.

Klasse:

- I oder  $\text{Cax}_1\text{x}_1\text{x}_1$  mit der Gliederzahl  $\alpha$ . Die drei Ketten sind sterisch identisch.  
 II oder  $\text{Cax}_1\text{x}_1\text{x}_2$  mit der Gliederzahl  $\beta$ . Zwei Ketten sind sterisch identisch.  
 III oder  $\text{Cax}_1\text{x}_2\text{x}_3$  mit der Gliederzahl  $\gamma$ . Alle Ketten sind sterisch voneinander verschieden.

Wenn die Glieder dieser Klassen in der oben beschriebenen Weise verändert werden, so entsteht die folgende Anzahl von Formen der Typen Caxxy und Caxyz.



Mit anderen Worten, aus einer Substanz vom Typus Caxxx Klasse I entstehen eine Form vom Typus Caxxy und zwei Formen vom Typus Caxyz. In ähnlicher Weise entstehen aus den Substanzen vom Typus Caxxx Klassen II und III je drei Formen vom Typus Caxxy und sechs Formen vom Typus Caxyz. Diese Beziehungen kann man tabellarisch zusammenfassen.

	Caxxx	Caxxy	Caxyz
Isomere der Klasse I . . . . .	$\alpha$	$\alpha$	$2\alpha$
„ „ „ II . . . . .	$\beta$	$3\beta$	$6\beta$
„ „ „ III . . . . .	$\gamma$	$3\gamma$	$6\gamma$
<hr/>			
Gesamt-Isomerenzahl . . .	$\alpha + \beta + \gamma$	$\alpha + 3\beta + 3\gamma$	$2\alpha + 6\beta + 6\gamma$

Es ist nun notwendig,  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  als Funktionen von  $r$  auszudrücken, wo  $r$  die Zahl der Varietäten von  $x$  für einen gegebenen Wert von  $n$  darstellt. Es ist bereits gezeigt worden, daß  $r = 2^n$ . Man sieht sogleich, daß

in Klasse I die Formenzahl gleich  $r$  ist.  $\alpha = r$ .

in Klasse II die Formenzahl gleich ist den Permutationen von zwei aus  $r$  Dingen.  
 $\beta = r(r-1)$ .

In Klasse III die Formenzahl gleich ist der doppelten Zahl der Kombinationen von drei aus  $r$  Dingen.  $\gamma = \frac{2r(r-1)(r-2)}{6}$ .

Setzt man diese Werte in die bereits entwickelten Ausdrücke für die Isomeren-Zahl der verschiedenen Typen ein, so ergibt sich die Tabelle:

Typus	Isomere
Caxxx $\alpha + \beta + \gamma = r + r(r-1) + \frac{r(r-1)(r-2)}{3}$	$= \frac{r^3 + 2r}{3} = \frac{2^{3n} + 2 \times 2^n}{3}$
Caxxy $\alpha + 3\beta + 3\gamma = r + 3r(r-1) + r(r-1)(r-2)$	$= r^3 = 2^{3n}$
Caxyz $2\alpha + 6\beta + 6\gamma = 2r + 6r(r-1) + 2r(r-1)(r-2)$	$= 2r^3 = 2^{3n+1}$

Angewandt auf besondere Fälle führen diese Formeln zu folgenden Werten:

Typus	Caxxx	Caxxy	Caxyz
Isomere $n = 1$	4	8	16
$n = 2$	24	64	128

Der Fall vom Typus Caxxx schließt für  $n = 1$  die im Vorhergehenden erwähnte Säure ein. Die Formel verlangt nur vier Isomere — dieselbe Zahl, welche sich auch durch Aufbauen von Modellen ergibt.

Um die obige Formel für die Fälle des Typus Caxxy, in welchen  $n \neq m$ , und für die Fälle des Typus Caxyz, in welchen  $n$ ,  $m$  und  $p$  sämtlich von einander verschieden sind, zu verallgemeinern, muß man sich ins Gedächtnis rufen, daß ein Zuwachs der Zahl der asymmetrischen Kohlenstoffatome in  $y$  um eins die Isomeren-Zahl verdoppelt, während eine Abnahme um eins die Isomeren-Zahl auf die Hälfte herabsetzt. Infolgedessen ist die Isomeren-Zahl für den Typus Caxxy gleich  $2^{2n+m}$ . Eine ähnliche Überlegung gilt für den Typus Caxyz.

Typus	Caxxx	Caxxy	Caxyz
Isomere	$\frac{2^{3n} + 2^n + 1}{3}$	$2^{2n+m}$	$2^{n+m+p+1}$

## Stickstoff: Typen Nxxx, Nxyx und Nxyz.

In diesen Typen müssen ebenso wie in den bereits diskutierten alle Formen enantiomorph sein. Die Formel für die Isomeren-Zahl kann auch hier am besten durch die Betrachtung des einfacheren Spezialfalls  $n = m = p$  abgeleitet werden.

Unter den Formen vom Typus Nxxx gibt es drei Klassen.

Klasse I oder  $Nx_1x_1x_1$  mit der Gliederzahl  $\alpha$ . Die drei Ketten sind sterisch identisch. Aus jeder Form dieser Klasse entsteht eine Form vom Typus Nxyx und eine vom Typus Nxyz.

Klasse II oder  $Nx_1x_1x_2$  mit der Gliederzahl  $\beta$ . Zwei Ketten sind sterisch identisch. Aus jeder Form dieser Klasse entstehen zwei Formen vom Typus Nxyx und drei Formen vom Typus Nxyz.

Klasse III oder  $Nx_1x_2x_3$  mit der Gliederzahl  $\gamma$ . Alle Ketten sind sterisch voneinander verschieden. Aus jeder Form dieser Klasse entstehen drei Formen vom Typus Nxyx und sechs vom Typus Nxyz.

Diese Beziehungen kann man tabellarisch zusammenfassen:

	Nxxx	Nxyx	Nxyz
Isomere der Klasse I . . . . .	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$
„ „ „ II . . . . .	$\beta$	$2\beta$	$3\beta$
„ „ „ III . . . . .	$\gamma$	$3\gamma$	$6\gamma$
Gesamt-Isomerenzahl . . .	$\alpha + \beta + \gamma$	$\alpha + 2\beta + 3\gamma$	$\alpha + 3\beta + 6\gamma$

In Klasse I ist die Formenzahl gleich  $r$ .  $\alpha = r$ .

In Klasse II ist die Formenzahl gleich den Permutationen von zwei aus  $r$  Dingen.  $\beta = r(r-1)$ .

In Klasse III ist die Formenzahl gleich den Kombinationen von drei aus  $r$  Dingen.  $\gamma = \frac{r(r-1)(r-2)}{6}$ .

Daraus ergibt sich die Tabelle:

Typus	Isomere
Nxxx $\alpha + \beta + \gamma = r + r(r-1)$	$+ \frac{r(r-1)(r-2)}{6} = \frac{r(r+1)(r+2)}{6} = \frac{2^1(2^1+1)(2^1+2)}{6}$
Nxyx $\alpha + 2\beta + 3\gamma = r + 2r(r-1)$	$+ \frac{r(r-1)(r-2)}{2} = \frac{r^3+r^2}{2} = \frac{2^{2n}+2^{2n}}{2}$
Nxyz $\alpha + 3\beta + 6\gamma = r + 3r(r-1)$	$+ r(r-1)(r-2) = r^3 = 2^{3n}$ .

Angewandt auf besondere Fälle führen diese Formeln zu folgenden Werten:

Typus	Nxxx	Nxyx	Nxyz
Isomere $n = 1$	4	6	8
$n = 2$	20	40	64

Die Formeln können verallgemeinert werden für die Fälle, in denen  $n$ ,  $m$  und  $p$  von einander verschieden sind, wobei man sich der gleichen Überlegung bedient wie für die Kohlenstoffverbindungen.

Typus	Nxxx	Nxyx	Nxyz
Isomere	$\frac{2^n(2^n+1)(2^n+2)}{6}$	$\frac{2^{2n+m} + 2^{n+m}}{2}$	$2^n + m + p$

Kohlenstoff: Typen Cxxxx, Cxxxxy, Cxxyy, Cxxyz und Cxyzv.

Die Formeln für die Isomeren-Zahl dieser Typen werden wie für die vorhergehenden Fälle am besten durch die Betrachtung des Spezialfalls  $n = m = p = q$  abgeleitet.

Unter den Formen vom Typus Cxxxx gibt es fünf Klassen:

Klasse I oder  $Cx_1x_1x_1x_1$  mit der Gliederzahl  $\alpha$ . Alle vier Ketten sind sterisch identisch.

Klasse II oder  $Cx_1x_1x_1x_2$  mit der Gliederzahl  $\beta$ . Drei Ketten sind sterisch identisch.

Klasse III oder  $Cx_1x_1x_2x_2$  mit der Gliederzahl  $\gamma$ . Die Ketten sind paarweise sterisch identisch.

Klasse IV oder  $Cx_1x_1x_2x_3$  mit der Gliederzahl  $\delta$ . Zwei Ketten sind sterisch identisch. Die zwei anderen sind untereinander verschieden und verschieden von den zwei ersten.

Klasse V oder  $Cx_1x_2x_3x_4$  mit der Gliederzahl  $\varepsilon$ . Alle vier Ketten sind sterisch voneinander verschieden.

Die Klassen I, II, IV und V bedürfen keiner weiteren Besprechung. Klasse III jedoch weist einige bemerkenswerte Eigentümlichkeiten auf. Wenn die zwei Varietäten von x diastereomer sind, so werden die Formen dieser Klasse Enantiomorphie aufweisen, sowie die Formen aller anderen Klassen. Sind aber die beiden Varietäten von x enantiomorph, so werden die Formen dieser Klasse nicht spaltbare meso-Formen darstellen. Das ist die Folge des Vorhandenseins einer vierzähligen Spiegelachse im Molekül. Aus diesem Grunde ist es am besten, die Klasse III in zwei Unterklassen III<sub>1</sub> und III<sub>2</sub> einzuteilen.

Klasse III<sub>1</sub> oder  $Cx_1x_1x_2x_2$  mit der Gliederzahl  $\gamma_1$ . Die Ketten sind paarweise sterisch identisch. Die Paare sind nicht enantiomorph.

Klasse III<sub>2</sub> oder  $Cx_1x_1x_1'x_1'$  mit der Gliederzahl  $\gamma_2$ . Die Ketten sind paarweise sterisch identisch. Die Paare sind enantiomorph.

Aus den verschiedenen Formen vom Typus Cxxxx ergeben sich bestimmte Zahlen der Formen der anderen Typen, wie das in der folgenden Tabelle ausgedrückt ist.

	Cxxxx	Cxxxxy	Cxxyy	Cxxyz	Cxyzv
Isomere der Klasse I	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$2\alpha$
„ „ „ II	$\beta$	$2\beta$	$2\beta$	$4\beta$	$8\beta$
„ „ „ III <sub>1</sub>	$\gamma_1$	$2\gamma_1$	$4\gamma_1$	$6\gamma_1$	$12\gamma_1$
„ „ „ III <sub>2</sub>	$\gamma_2$	$2\gamma_2$	$4\gamma_2$	$6\gamma_2$	$12\gamma_2$
„ „ „ IV	$\delta$	$4\delta$	$6\delta$	$12\delta$	$24\delta$
„ „ „ V	$\varepsilon$	$4\varepsilon$	$6\varepsilon$	$12\varepsilon$	$24\varepsilon$

Daraus folgt die Gesamtzahl der Isomeren:

Typus	Gesamt-Isomerenzahl
Cxxxx	$\alpha + \beta + \gamma_1 + \gamma_2 + \delta + \varepsilon = A$
Cxxxxy	$\alpha + 2\beta + 2\gamma_1 + 2\gamma_2 + 4\delta + 4\varepsilon = B$
Cxxyy	$\alpha + 2\beta + 4\gamma_1 + 4\gamma_2 + 6\delta + 6\varepsilon = D$
Cxxyz	$\alpha + 4\beta + 6\gamma_1 + 6\gamma_2 + 12\delta + 12\varepsilon = E$
Cxyzv	$2\alpha + 8\beta + 12\gamma_1 + 12\gamma_2 + 24\delta + 24\varepsilon = F$

In Klasse I ist die Formenzahl gleich r.  $\alpha = r$ .

In Klasse II ist die Formenzahl gleich den Permutationen von zwei aus r Dingen.  $\beta = r(r-1)$ .

In der gesamten Klasse III ist die Formenzahl gleich den Kombinationen von zwei aus r Dingen.  $\gamma = \frac{r(r-1)}{2}$ .

In der Unterklasse III<sub>2</sub> ist die Formenzahl gleich der höchsten Indexzahl von x oder r/2.  $\gamma_2 = r/2$ .

Da aber  $\gamma = \gamma_1 + \gamma_2$ ,

$$\text{so ist } \gamma_1 = \gamma - \gamma_2 = \frac{r(r-1)}{2} - \frac{r}{2} = \frac{r(r-2)}{2}.$$

In Klasse IV ist die Formenzahl gleich dem Produkt aus r und den Kombinationen von zwei aus r-1 Dingen.  $\delta = \frac{r(r-1)(r-2)}{2}$ .

In Klasse V ist die Formenzahl gleich dem Doppelten der Kombinationen von vier aus r Dingen.

$$\epsilon = \frac{2r(r-1)(r-2)(r-3)}{4 \times 3 \times 2} = \frac{r(r-1)(r-2)(r-3)}{12}.$$

Daraus folgt die Tabelle:

Typus	Isomere
Cxxxx A = r + r(r-1) +	$\frac{r(r-2)}{2} + \frac{r}{2} + \frac{r(r-1)(r-2)}{2} + \frac{r(r-1)(r-2)(r-3)}{12}$ $= \frac{r^4 + 11r^2}{12} = \frac{2^4 n + 11 \times 2^2 n}{12}$
Cxxxy B = r + 2r(r-1) + r(r-2) + r + 2r(r-1)(r-2) +	$\frac{r(r-1)(r-2)(r-3)}{3}$ $= \frac{r^4 + 2r^2}{3} = \frac{2^4 n + 2 \times 2^2 n}{3}$
Cxxyy D = r + 2r(r-1) + 2r(r-2) + 2r + 3r(r-1)(r-2) +	$\frac{r(r-1)(r-2)(r-3)}{2}$ $= \frac{r^4 + r^2}{2} = \frac{2^4 n + 2^2 n}{2}$
Cxxyz E = r + 4r(r-1) + 3r(r-2) + 3r + 6r(r-1)(r-2) + r(r-1)(r-2)(r-3) = r^4 = 2^4 n	
Cxyzv F = 2r + 8r(r-1) + 6r(r-2) + 6r + 12r(r-1)(r-2) + 2r(r-1)(r-2)(r-3)	$= 2r^4 = 2^4 n + 1$

Es ist nötig zu erwähnen, daß von den Isomeren des Typus Cxxxx derjenige Teil, der zur Klasse III<sub>2</sub> gehört (nämlich  $2^{n-1}$ ) aus nicht-spaltbaren meso-Formen besteht.

Angewandt auf besondere Fälle führen diese Formeln zu folgenden Werten:

Typus	Cxxxx	Cxxxy	Cxxyy	Cxxyz	Cxyzv
Isomere n = 1	4 Enantiomorphe 1 meso-Form	8	10	16	32
n = 2	34 Enantiomorphe 2 meso-Formen	96	136	256	512

Die Formeln können (vergl. S. 81 oben) verallgemeinert werden für die Fälle, in denen n, m, p und q von einander verschieden sind, wobei die gleiche Überlegung gilt wie im Vorhergehenden.

Es ist bemerkenswert, daß unter allen, in Betracht gezogenen, gesättigten, nicht-cyclischen Kohlenstoffverbindungen die Fälle n = 1 in den Typen Caaxx, Naxx und Cxxxx die einzigen sind, die eine ungerade Anzahl von Isomeren liefern.

Typus	Isomere	
Cxxxx	$\frac{2^{4n} + 11 \times 2^{2n}}{12}$	worunter $2^{n-1}$ unspaltbare <i>meso</i> -Formen.
Cxxxxy	$\frac{2^{3n+m} + 2 \times 2^{2n+m}}{3}$	
Cxxyy	$\frac{2^{2n+2m} + 2^{n+m}}{2}$	
Cxxyz	$2^{2n+m+p}$	
Cxyzv	$2^{n+m+p+q+1}$	

## Zusammenfassung.

Falls a ein symmetrischer, gesättigter, nicht-cyclischer Substituent ist, und x, y, z und v vier strukturell verschiedene, nicht-cyclische Substituenten sind, welche n, m, p und q asymmetrische Kohlenstoffatome in geraden Ketten enthalten, dann ist die Zahl der Isomeren der verschiedenen Typen gegeben durch die folgende Tabelle.

Typus	Isomere	
Caxxx	$\frac{2^{3n} + 2^{n+1}}{3}$	
Caaxy	$2^{2n+m}$	
Caxyz	$2^{n+m+p+1}$	
Nxxx	$\frac{2^n (2^n + 1) (2^n + 2)}{6}$	
Nxxy	$\frac{2^{2n+m} + 2^{n+m}}{2}$	
Nxyz	$2^{n+m+p}$	
Cxxxx	$\frac{2^{4n} + 11 \times 2^{2n}}{12}$	worunter $2^{n-1}$ unspaltbare <i>meso</i> -Formen.
Cxxxxy	$\frac{2^{3n+m} + 2 \times 2^{2n+m}}{3}$	
Cxxyy	$\frac{2^{2n+2m} + 2^{n+m}}{2}$	
Cxxyz	$2^{2n+m+p}$	
Cxxzv	$2^{n+m+p+q+1}$	

Ist k die Gesamtzahl der asymmetrischen Kohlenstoffatome in den Substituenten, dann ist in den Typen Caxxx, Nxxx, Nxxy, Cxxxxy und Cxxyy die Zahl der Isomeren kleiner als  $2^k$ , obwohl kein einziger dieser Typen das Auftreten von unspaltbaren *meso*-Formen gestattet, und obwohl die Moleküle in allen Fällen spannungsfrei sind.

University of Chicago, Kent Chemical Laboratory.