

# Über das Anwachsen der Isomerenzahlen in den homologen Reihen der organischen Chemie.

Von  
G. PÓLYA (Zürich).

(Als Manuskript eingegangen am 30. Juni 1936.)

Die Frage, der die folgenden Zeilen gewidmet sind, geht sowohl den Chemiker wie den Mathematiker etwas an. Dass ihr Interesse für den Chemiker nicht gerade «brennend» ist, liegt ja auf der Hand, aber sie mag ein ganz wenig zur allgemeinen Übersicht über die Mannigfaltigkeit der organisch-chemischen Verbindungen beitragen. Für den Mathematiker ist die Frage reizvoll, als eine geometrisch-kombinatorische Frage, deren Lösung zwar versteckt, aber mit den modernen mathematischen Hilfsmitteln sicher erreichbar liegt. Als eine Grenzfrage von zwei Gebieten, die sich nicht allzu häufig berühren, ist sie vielleicht nicht ganz ungeeignet, um an dieser, Naturwissenschaftlern aller Fächer zugänglichen Stelle erörtert zu werden.

Die nachfolgende Skizze meiner auf den Gegenstand gerichteten Untersuchungen zerfällt in vier Abschnitte, von welchen nur der vierte sich direkt an den Mathematiker wendet. Der erste bringt allgemeine Erörterungen, der zweite erläutert die Frage im ausschlaggebenden Spezialfall der gesättigten aliphatischen Alkohole an einer Zahlentabelle, der dritte erklärt den allgemeinen Fall, zu welchem der Spezialfall der Alkohole den Schlüssel bietet.

## I.

Es ist an jeder in der organischen Chemie auftretenden homologen Reihe zu beobachten, dass die Anzahl der Isomeren bei wachsendem Kohlenstoffgehalt des Moleküls zunimmt. Was ist das «Gesetz» dieser Zunahme?

Man kann diese Frage auf sehr verschiedene Arten auffassen und angreifen. Man kann die Frage auf eine bestimmte homologe Reihe beschränken, z. B. auf die Reihe der Paraffine, oder mehrere homologe Reihen zugleich in Betracht ziehen, oder auch, ganz allgemein, den Verlauf in einer beliebigen homologen Reihe zu verstehen suchen. Man kann das Gesetz durch eine Tabelle zum Ausdruck bringen oder durch eine mathematische Formel. Aber auch die Formel kann auf sehr verschiedene Arten aufgefasst werden: Sie kann eine Rekursionsformel sein oder die Abhängigkeit der Isomerenzahl vom Kohlenstoffgehalt direkt zum Ausdruck bringen; sie kann eine genaue Formel, eine Näherungsformel oder eine Grenzwertformel sein. U. s. w. Fast alle diese Auffassungen sind schon in der Literatur vertreten worden; ich will hier nur die wichtigsten Etappen nennen.

Die ersten ausgedehnteren Tabellen für Isomerenzahlen hat CAYLEY berechnet (der, beiläufig bemerkt, vielleicht der bedeutendste englische Mathematiker des neunzehnten Jahrhunderts war). Seine Tabelle für die Paraffine  $C_n H_{2n+2}$  wurde in 1875, die für die Alkohole  $C_n H_{2n+1} OH$  in 1877 veröffentlicht<sup>1)</sup>; beide Tabellen gehen bis  $n = 13$ , aber die letzten Zahlen enthalten kleine Rechenfehler. In diesen Tabellen ist, wie im Zeitpunkt ihrer Veröffentlichung nicht anders sein konnte, nur die Strukturisomerie berücksichtigt, nicht die Stereoisomerie.

Die CAYLEY'schen Rechnungen wurden häufig kommentiert; die Zahlen über die Paraffine sind in die meisten Lehrbücher der organischen Chemie aufgenommen worden und ihr rasches Anwachsen vermerkt. Ausser der Berichtigung der Rechenfehler und eine geringe Weiterführung der Tabellen erfolgte aber lange Zeit hindurch kein wesentlicher Beitrag zur Frage; mehrere Versuche, die Anzahl der strukturisomeren Paraffine  $C_n H_{2n+2}$  durch eine genaue Formel als Funktion von  $n$  auszudrücken, sind als völlig fehlgeschlagen zu bezeichnen.

Ein wesentlicher Fortschritt erfolgte erst vor wenigen Jahren durch die amerikanischen Chemiker BLAIR und HENZE<sup>2)</sup>. Sie haben

<sup>1)</sup> A. CAYLEY, Collected Mathematical Papers (Cambridge, 1889—1897). Vgl. Bd. IX, S. 427—460 und S. 544—545.

<sup>2)</sup> CHARLES M. BLAIR und HENRY R. HENZE, mehrere Arbeiten in Journal of the American Chemical Society; a) LIII (1931) S. 3042—3046; b) LIII (1931) S. 3077—3085; c) LIV (1932) S. 1098—1106; d) LIV (1932) S. 1538 bis 1545; e) LV (1933) S. 680—686; f) LVI (1934) S. 157. Ferner in derselben Zeitschrift: g) die besagten Autoren mit D. C. COFFMAN LV (1933) S. 252—253; h) D. C. COFFMAN LV (1933) S. 695—698; i) DOUGLAS PERRY LIV (1932) S. 2918 bis 2920.

nicht nur die von CAYLEY begonnenen Tabellen der Isomerenzahlen zu viel grösserem Umfang weitergeführt, sondern auch andere Klassen organischer Verbindungen und auch die Stereoisomerie in die Berechnung eingezogen. Ihre mathematischen Methoden sind durchaus elementar, aber gar nicht trivial, und treffen den Kern der Frage. Sie gründen die Berechnung der Isomerenzahlen für die Alkohole  $C_n H_{2n+1} OH$  auf eine Rekursionsformel. D.h. an einem Beispiel erläutert: Um die Anzahl der isomeren  $C_{13} H_{27} OH$  zu berechnen, müssen die 12 vorangehenden analogen Anzahlen für die isomeren  $CH_3 OH$ ,  $C_2 H_5 OH$ , ...  $C_{12} H_{25} OH$  schon vorher berechnet sein, und die Rekursionsformel drückt die zu berechnende Anzahl für  $C_{13} H_{27} OH$  durch die 12 vorangehenden, vorberechneten, analogen Anzahlen aus.

So eine Rekursionsformel bestimmt die Zahlenreihe vollständig und bietet alles, was zur numerischen Berechnung der Tabelle bis zu einer gegebenen Grenze notwendig ist. Sie erlaubt aber nicht ohne weiteres eine Voraussage darüber, wie die Tabelle über die erreichte Grenze hinaus weiterlaufen wird. Andererseits gibt das durch BLAIR und HENZE zusammengetragene Zahlenmaterial zu Beobachtungen Anlass über die Geschwindigkeit des Anwachsens der Isomerenzahlen, es gibt Anlass zu Vergleichen zwischen dem Verlauf der Isomerenzahlen und dem Wertverlauf bekannter Funktionen, es legt nahe das Aufstellen einer empirischen Näherungsformel<sup>3)</sup>.

Ausgehend von allgemeineren Überlegungen über Isomerenzahlen<sup>4)</sup> ist es mir gelungen, eine Formel aufzustellen, die mehr

---

<sup>3)</sup> Ein erster Ansatz befindet sich bei PERRY a. a. O. <sup>2)</sup> S. 2920: "As in the case of the alcohols, the numbers of structurally isomeric hydrocarbons also form an approximate geometric progression". Dies würde auf eine Formel  $A \varrho^{-n}$  hinauslaufen, mit möglicherweise verschiedenen  $A$  und  $\varrho$  in den beiden Fällen; vgl. unten (1), (5).

<sup>4)</sup> G. PÓLYA: a) Zeitschrift f. Kristallographie (A) LXXXIII (1936) S. 415 bis 443; b) Helvetica Chimica Acta XIX (1936) S. 22—24; c) Comptes Rendus, Académie des Sciences, Paris CCI (1935) S. 1167—1169; d) dieselbe Zeitschrift CCII (1936) S. 1554—1556. Erst nach Erscheinen dieser Arbeiten sind mir durch die Freundlichkeit von einem der Herren Verfasser bekannt geworden die interessanten Untersuchungen von A. C. LUNN und J. K. SENIOR, Journal of Physical Chemistry XXXIII (1929) S. 1027—1079, mit welchen sich meine Untersuchungen in einem gemeinsamen Teilgebiet überschneiden. Da dieses Teilgebiet das hier zu Besprechende nicht direkt berührt, will ich mich hier auf die ausdrückliche Feststellung des früheren Datums der Untersuchungen von LUNN und SENIOR beschränken.

und weniger bietet als eine empirische Näherungsformel: eine Grenzwertformel. Diese Grenzwertformel kann durchaus streng (wenn auch durchaus nicht elementar) bewiesen werden; insoweit ist sie irgendeiner empirischen Formel überlegen. Andererseits verspricht sie nur für  $n \rightarrow \infty$  vollständige Genauigkeit; es könnte sehr gut passieren, dass die Grenzwertformel im Rahmen einer vorliegenden Tabelle irgendeiner empirischen Näherungsformel unterlegen wäre. Die bisher unternommenen numerischen Stichproben scheinen zwar darauf hinzudeuten, dass die Grenzwertformel schon für die ersten Isomerenzahlen eine ganz annehmbare Näherung bieten wird. Übrigens kann der Leser sich hierüber im nächsten Abschnitt an einem Beispiel überzeugen.

## II.

Die Anzahl der strukturisomeren  $C_n H_{2n+1} OH$  ist angenähert von der Form

$$(1) \quad A \varrho^{-n} n^{-3/2},$$

in dem Sinne, dass der Prozentualfehler für unendlich wachsendes  $n$  unendlich klein wird.

Die Zahlen  $A$  und  $\varrho$  sind durch ihre analytische Bedeutung zwar vollständig festgelegt (vgl. Abschnitt IV), aber ihre numerische Berechnung ist schwierig; ich konnte bisher mit Sicherheit nur feststellen, dass

$$(2) \quad 0,35 < \varrho < 0,36.$$

Lassen wir aber die Frage der numerischen Werte von  $A$  und  $\varrho$  einstweilen bei Seite, und machen wir uns vorerst den Sinn der ausgesprochenen Behauptung möglichst klar. Um Formeln schreiben zu können, bezeichnen wir die Anzahl der strukturisomeren Alkohole  $C_n H_{2n+1} OH$  mit  $R_n$ . Mit dieser Bezeichnung<sup>5)</sup> ist die ausgesprochene Behauptung mit der Grenzwertformel

$$(3) \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{R_n}{A \varrho^{-n} n^{-3/2}} = 1$$

<sup>5)</sup> Dieselbe Anzahl wurde von BLAIR und HENZE a. a. O. 2a) und im Anschluss daran auch von mir in 3a) mit  $T_n$  bezeichnet; die Änderung der Bezeichnung ist einer z. Z. vorbereiteten Publikation angepasst.

gleichbedeutend, oder, nach Logarithmieren (mit dekadischen Logarithmen), mit der Formel

$$(4) \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \left[ \text{Log} (n^{3/2} R_n) - \left( n \text{Log} \frac{1}{\varrho} + \text{Log} A \right) \right] = 0.$$

Genau genommen, ist so eine Grenzwertformel an keiner Tabelle kontrollierbar: Sie besagt ja nur, dass die Abweichung vom Grenzwert mit wachsendem  $n$  nach und nach kleiner als jede angebbare Schranke wird; bei welchem Zahlenwert von  $n$  jedoch das Herabsinken unter eine numerisch angegebene Schranke beginnt, darüber schweigt sich die Grenzwertformel aus; es könnte sehr leicht passieren, dass dieses Herabsinken ausserhalb der Grenzen der Tabelle fällt, auch wenn unsere Tabelle recht umfangreich ist. Was wir an einer Tabelle prüfen können, ist eigentlich etwas anderes, nämlich ob die Grenzwertformel sich als Näherungsformel innerhalb der Tabellengrenzen bewährt oder nicht. In diesem Sinne ist also das Folgende zu verstehen.

Die kompliziert aussehende Formel (4) hat folgenden Vorteil: Wir können sie prüfen, ohne die Zahlenwerte  $A$  und  $\varrho$  im voraus genau zu kennen. Die Formel (4) bedeutet nämlich geometrisch dies: Wird zu jeder ganzzahligen Abscisse  $n$  die Grösse  $\text{Log} (n^{3/2} R_n)$  als Ordinate aufgetragen, so nähern sich die erhaltenen Punkte für unendlich wachsendes  $n$  einer festen Geraden. (Nämlich der Geraden, deren Gleichung

$$y = x \text{Log} \frac{1}{\varrho} + \text{Log} A$$

ist.) Dies wäre an einer Figur geometrisch ersichtlich; insbesondere könnte man prüfen, ob die Differenzen von zwei sukzessiven Ordinaten  $\text{Log} (n^{3/2} R_n)$  sich einem festen Wert (dem Wert  $\text{Log} \varrho^{-1}$ ) nähern, wie sie es der Grenzwertformel gemäss tun sollten.

Wenn man die geschilderte Konstruktion mit den von CAYLEY, BLAIR, HENZE und PERRY berechneten Zahlen<sup>6)</sup>, die in der 2-ten Kolonne der Tabelle I (s. S. 248) stehen, durchführt, so erhält man eine Punktreihe, welche auf einer Zeichnung vom üblichen Format vom vierten oder fünften Punkte an vollständig geradlinig zu verlaufen scheint. Ich bringe die Zeichnung nicht, sondern nur die Zahlenreihe der Ordinaten  $\text{Log} (n^{3/2} R_n)$  in der 3-ten und die

<sup>6)</sup> A. a. O. 1), 2a), 2i).

Differenzen zweier sukzessiven Ordinaten in der 4-ten Kolonne der Tabelle I. Diese letzte Kolonne veranschaulicht das «Streben nach einem Grenzwert»: Nach einigem Hin- und Herschwanken erreicht zuerst die erste, dann die zweite und die dritte, dann die vierte Dezimale einen stabilen Wert, von dem sie nicht mehr abweicht.

Tabelle I.

$n$	$R_n = \text{Anzahl der strukturisomeren } C_n H_{2n+1} OH$	$\text{Log } (n^{3/2} R_n)$	Differenzen
	1	0,000 000	
	1	0,451 545	0,451 545
	2	1,016 712	0,565 167
	4	1,505 150	0,488 438
5	8	1,951 545	0,446 395
	17	2,397 676	0,446 131
	39	2,858 712	0,461 036
	89	3,304 025	0,445 313
	211	3,755 646	0,451 621
10	507	4,205 008	0,449 362
	1 238	4,654 810	0,449 802
	3 057	5,104 067	0,449 257
	7 639	5,553 952	0,449 885
	19 241	6,003 420	0,449 468
15	48 865	6,453 135	0,449 715
	124 906	6,902 763	0,449 628
	321 198	7,352 446	0,449 683
	830 219	7,802 101	0,449 655
	2 156 010	8,251 781	0,449 680
20	5 622 109	8,701 444	0,449 663
	14 715 813	9,151 113	0,449 669
	38 649 152	9,600 774	0,449 661
	101 821 927	10,050 433	0,449 659
	269 010 485	10,500 086	0,449 653
25	712 566 567	10,949 735	0,449 649
	1 891 933 344	11,399 379	0,449 644
	5 034 704 828	11,849 020	0,449 641
	13 425 117 806	12,298 655	0,449 635
	35 866 550 869	12,748 287	0,449 632
30	95 991 365 288	13,197 914	0,449 627

Würde tatsächlich, bis ins Unendliche, kein späteres Abweichen von den innerhalb der Tabelle stabilisierten Dezimalen stattfinden (was durch die Tabelle zwar wahrscheinlich gemacht aber keineswegs garantiert wird), so wäre

$$\text{Log}(\varrho^{-1}) = 0,4496 \dots,$$

also

$$0,35514 < \varrho < 0,35523,$$

was den auf ganz verschiedene Art ermittelten Schranken in (2) zumindest nicht widerspricht.

### III.

Die Anzahl der strukturisomeren Benzolhomologen von der Molekularformel  $C_{6+n}H_{6+2n}$  ist angenähert von der Form (1), wobei die Konstante  $\varrho$  denselben Wert hat, wie für die Alkohole  $C_nH_{2n+1}OH$ , jedoch die Konstante  $A$  einen verschiedenen Wert. Auch die Anzahl der strukturisomeren Naphtalinhomologen von der Molekularformel  $C_{10+n}H_{8+2n}$  hat dieselbe angenäherte Formel (1), und das gleiche gilt für die homologe Reihe eines beliebigen Stammkörpers, wobei der Wert der Konstanten  $A$  von einer homologen Reihe zur andern sich ändert, aber die Konstante  $\varrho$  stets denselben Wert beibehält. Die einzige homologe Reihe, die eine Ausnahme bildet, ist die Reihe der Paraffine; die angenäherte Formel für die Anzahl der strukturell verschiedenen isomeren  $C_nH_{2n+2}$  ist

$$(5) \quad a \varrho^{-n} n^{-5/2}.$$

In dieser Behauptung ist «angenäherte Formel» in dem Sinne einer Grenzwertformel zu verstehen, wie es im Abschnitt II ausführlich auseinandergesetzt wurde. Die Formel (1) bildet also eine Art Universalgesetz für die Zunahme der Isomerenzahl mit dem Kohlenstoffgehalt; sie ist zwar nur eine Näherungsformel, aber es scheint mir ausgeschlossen, dass eine genaue Formel von der gleichen Universalität gefunden werden kann.

Das Behauptete kann nur durch mathematische Beweisführung begründet werden (die wesentlichsten Punkte sind im Abschnitt IV

erörtert), aber man kann es durch folgende Überlegung einigermaßen plausibel machen: Die strukturell verschiedenen Alkohole von der Molekularformel  $C_n H_{2n+1} OH$  und die strukturell verschiedenen Alkylradikale von der Formel  $-C_n H_{2n+1}$  sind genau gleich zahlreich. Nun entsteht die homologe Reihe eines beliebigen Stammkörpers durch Substituieren von Alkylradikalen an Stelle gewisser  $H$ -Atome des Stammkörpers; daher ist einigermaßen verständlich, dass die Anzahl der isomeren Homologen der Anzahl der isomeren Alkylradikale proportional anwächst. Das allen homologen Reihen Gemeinsame kommt in dem Faktor  $q^{-n} n^{-3/2}$  der Formel (1) zum Ausdruck, die Individualität der einzelnen Stammkörper in dem Faktor  $A$ .

Die Paraffine nehmen eine Sonderstellung ein. Ein Alkohol von der Formel  $C_n H_{2n+1} OH$  entsteht aus dem entsprechenden Paraffin von der Formel  $C_n H_{2n+2}$  durch Substituieren eines  $-H$  durch ein  $-OH$ . Nun stehen  $n$  verschiedene  $C$ -Atome zur Auswahl da, um das  $-OH$  aufzunehmen; befinden sie sich alle in verschiedenartiger Situation im Molekül, so entstehen aus dem einem Paraffin  $n$  verschiedene Alkohole, befinden sie sich alle in gleichartiger Situation, so entsteht nur ein Alkohol. Die Formeln (1) und (5) zeigen, dass angenähert  $A q^{-n} n^{-3/2}$  Alkohole auf  $\alpha q^{-n} n^{-5/2}$  Paraffine entfallen, also im Durchschnitt

$$\frac{A q^{-n} n^{-3/2}}{\alpha q^{-n} n^{-5/2}} = \frac{A}{\alpha} n$$

Alkohole auf ein Paraffin. Für die  $n$   $C$ -Atome des Paraffinmoleküls  $C_n H_{2n+2}$  gibt es somit (im Durchschnitt und angenähert gesprochen)  $A \alpha^{-1} n$  verschiedenartige Situationen, ein fester Prozentsatz der im voraus ersichtlichen grösstmöglichen Anzahl der Situationen  $n$ . Von diesem Gesichtspunkte aus betrachtet erscheint der Unterschied um einen Faktor  $n$  zwischen den beiden Formeln (1) und (5) als plausibel.

Näherungsformeln von demselben Charakter wie (1) und (5) gelten für andere Körperklassen; ich erwähne als Beispiel: Die Anzahl der isomeren, strukturell verschiedenen Cycloparaffine von der Molekularformel  $C_n H_{2n}$  ist angenähert

$$\frac{q^{-n}}{4n}$$



Auch bei der Berücksichtigung der Stereoisomerie lassen sich Näherungsformeln von demselben Charakter aufstellen, mit dem einen Unterschied, dass bei Heranziehen der Stereoisomerie die für die Strukturisomerie der homologen Reihen charakteristische Zahl  $\varrho$  durch eine kleinere Zahl  $\sigma$  ersetzt werden muss,

$$0,30 < \sigma < 0,31,$$

wobei  $\varrho^{-1}$  durch das grössere  $\sigma^{-1}$  ersetzt wird<sup>7)</sup>.

#### IV.

Ich füge den mathematischen Beweis für die am Anfang des Abschnittes II aufgestellte Behauptung bei; auch ein Teil der Behauptung am Anfang des Abschnittes III soll bewiesen werden. Ich wähle nicht den aussichtsreichsten, sondern den kürzesten Weg, auch halte ich die Darstellung in den späteren Teilen, die ohnehin eingehendere mathematische Kenntnisse erfordern, etwas knapp. Eine umfassendere Darstellung gedenke ich in einer für Mathematiker bestimmten Zeitschrift mitzuteilen.

1. **Rekursionsformel.** Es bezeichnet  $R_n$  die Anzahl der strukturell verschiedenen Alkylradikale  $-C_nH_{2n+1}$ . Den äussersten Fall  $n = 0$  ziehe ich mit in Betracht: Es gibt nur ein Radikal  $-H$ , daher ist  $R_0 = 1$ .

Nun sei  $n \geq 1$ . Ich bemerke, dass  $R_n$  auch die Anzahl der strukturell verschiedenen Alkohole  $C_nH_{2n+1}OH$  ist, und dass ein solcher Alkohol aus dem Methylalkohol  $CH_3OH$  dadurch entsteht, dass die drei in  $H_3$  zusammengefassten  $H$  durch drei Alkylradikale

$$(6) \quad -C_jH_{2j+1}, \quad -C_kH_{2k+1}, \quad -C_lH_{2l+1},$$

ersetzt werden, wobei

$$(7) \quad j + k + l = n - 1, \quad j \geq 0, \quad k \geq 0, \quad l \geq 0.$$

Es sind drei Fälle zu unterscheiden:

a) Die drei Zahlen  $j, k, l$  sind voneinander verschieden; man kann annehmen, dass  $j < k < l$ . Die Kombination der drei Radikale (6) kann auf

$$R_j R_k R_l$$

verschiedene Arten gewählt werden.

<sup>7)</sup> Vgl. die bestimmtere Formulierung a. a. O. 4d).

b) Es gibt unter den drei Zahlen  $j, k, l$  nur zwei verschiedene; man kann annehmen, dass  $j \neq k, k = l$ . Die Kombination (6) kann auf

$$R_j \frac{R_k (R_k + 1)}{1 \cdot 2}$$

Arten gewählt werden.

c) Es ist  $j = k = l$ . Die Kombination (6) kann auf

$$\frac{R_j (R_j + 1) (R_j + 2)}{1 \cdot 2 \cdot 3}$$

Arten gewählt werden.

Hiemit sind alle Möglichkeiten, die Kombination (6) zu wählen, d.h. aus  $CH_3OH$  durch Substitution von (6) an Stelle der drei  $-H$  ein  $C_n H_{2n+1} OH$  zu erhalten, erschöpft. Also ist, den Fällen a) b) c) entsprechend,  $R_n$  eine Summe von drei Gliedern:

$$(8) \quad R_n = \frac{R_j (R_j + 1) (R_j + 2)}{1 \cdot 2 \cdot 3} + \sum_{j \neq k} R_j \frac{R_k (R_k + 1)}{1 \cdot 2} + \sum_{j < k < l} R_j R_k R_l.$$

Das erste Glied rechts in (8) tritt nur dann auf, wenn  $n - 1$  durch 3 teilbar ist und

$$(9) \quad 3j = n - 1.$$

Die erste Summe rechts in (8) ist auf solche Werte  $j, k$ , für welche

$$(10) \quad j \neq k, \quad j + 2k = n - 1,$$

und die zweite Summe auf solche Werte  $j, k, l$  erstreckt, für welche ausser  $j < k < l$  noch (7) gilt.

Die Rekursionsformel (8) unterscheidet sich von der Rekursionsformel von HENZE und BLAIR<sup>8)</sup> nur darin, dass diese Autoren die Fälle, in denen eine oder zwei von den Zahlen  $j, k, l$  verschwinden, separat behandeln und dadurch zur Unterscheidung von weiteren Unterfällen gezwungen sind.

2. **Funktionalgleichung.** Ich betrachte die Potenzreihe

$$(11) \quad r(x) = R_0 + R_1 x + R_2 x^2 + \dots + R_n x^n + \dots$$

und behaupte, dass sie der Funktionalgleichung

<sup>8)</sup> A. a. O. 2a).

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

genügt. Die eigentliche Quelle dieser Gleichung kann man nicht so rasch angeben <sup>9)</sup>, aber man kann die Gleichung ganz kurz beweisen, oder, besser gesagt, verifizieren, u. zw. durch folgende Rechnung: Es ist, gemäss (11),

$$r(x)^3 = \sum_j R_j^3 x^{3j} + 3 \sum_{j \neq k} R_j R_k^2 x^{j+2k} + 6 \sum_{j < k < l} R_j R_k R_l x^{j+k+l}$$

$$3r(x)r(x^2) = 3 \sum_j R_j^2 x^{3j} + 3 \sum_{j \neq k} R_j R_k x^{j+2k},$$

$$2r(x^3) = 2 \sum_j R_j x^{3j},$$

woraus durch Addition und Multiplikation mit  $x/6$  folgt

$$\begin{aligned} x \frac{r(x)^3 + 3r(x)r(x^2) + 2r(x^3)}{6} &= \sum_j \frac{R_j^3 + 3R_j^2 + 2R_j}{6} x^{3j+1} \\ &+ \sum_{j \neq k} R_j \frac{R_k^2 + R_k}{2} x^{j+2k+1} \\ &+ \sum_{j < k < l} R_j R_k R_l x^{j+k+l+1}. \end{aligned}$$

Indem man dies mit der Rekursionsformel (8) vergleicht [auch die für deren drei Glieder geltenden Bedingungen (9), (10) und (7) sind zu beachten], erkennt man, dass die Rekursionsformel, die für  $n = 1, 2, 3, \dots$  gilt, und die Anfangsbedingung  $R_0 = 1$  zusammen äquivalent mit der Funktionalgleichung (12) sind.

Aus der Rekursionsformel mit  $R_0 = 1$ , also aus der damit gleichbedeutenden Funktionalgleichung (12) kann man ohne Mühe auch formal folgern (nach der Bedeutung ist es ja klar), dass die Zahlen  $R_0, R_1, R_2, \dots$  positiv ganz sind und eine nichtabnehmende Folge bilden.

**3. Konvergenz der Potenzreihe.** Zum Vergleich mit der Funktionalgleichung (12) betrachte man die beiden Gleichungen

$$(13) \quad f(x) = 1 + \frac{x f(x)^3}{6},$$

$$(14) \quad F(x) = 1 + x F(x)^3.$$

<sup>9)</sup> Vgl. a. a. O. 4a), 4e).

Jede dieser Gleichungen kann durch eine nach wachsenden Potenzen von  $x$  geordnete, durch die Gleichung vollständig bestimmte Potenzreihe befriedigt werden, ebenso wie (12) durch (11) befriedigt wird. Man sieht ohne Schwierigkeit, dass die der Gleichung (13) genügende Potenzreihe durch  $r(x)$  und dass  $r(x)$  durch die Potenzreihe majoriert wird, welche (14) genügt. Hieraus folgt: Der Konvergenzradius der Potenzreihe (11) ist enthalten zwischen den Konvergenzradien der beiden Potenzreihen, welche (13) bzw. (14) befriedigen. Nun sind aber (13) und (14) algebraische Gleichungen dritten Grades für die unbekanntenen Funktionen  $f(x)$  bzw.  $F(x)$ . Man kann die Konvergenzradien dieser Reihen auf zwei Arten berechnen: Entweder aus der expliziten Form der Reihenentwicklung (sie ist ein Spezialfall der klassischen LAMBERT'schen Reihe), oder aus der Überlegung, dass der auf dem Konvergenzkreis gelegene singuläre Punkt ein Verzweigungspunkt, also eine Wurzel der Gleichungsdiskriminante sein muss. Auf beiden Wegen erhält man übereinstimmende Werte und hieraus für den Konvergenzradius von  $r(x)$ , den wir von nun an mit  $\varrho$  bezeichnen wollen, die Ungleichung

$$(15) \quad \frac{4}{27} \leq \varrho \leq \frac{8}{9}.$$

#### 4. *Analytisches Verhalten auf dem Konvergenzrand.*

Es ist  $r(x)$  ausnahmslos regulär in der Kreisfläche

$$|x| < \varrho$$

aber nicht mehr auf deren Rand. Die Funktion  $r(x^2)$  ist für  $|x^2| < \varrho$ , also in der Kreisfläche

$$(16) \quad |x| < \varrho^{1/2}$$

und die Funktion  $r(x^3)$  für  $|x^3| < \varrho$ , also in der Kreisfläche

$$|x| < \varrho^{1/3},$$

regulär. Da  $\varrho < 1$ , vgl. (15), ist

$$\varrho < \varrho^{1/2} < \varrho^{1/3},$$

und die Situation ist die: In der Kreisfläche (16), welche den Konvergenzkreis der Potenzreihe (11) im Innern enthält, sind die Koeffizienten der Gleichung dritten Grades

$$(17) \quad y = 1 + x \frac{y^3 + 3y r(x^2) + 2r(x^3)}{6},$$

der die Funktion

$$(18) \quad y = r(x)$$

laut (12) genügt, ausnahmslos regulär.

Irgend ein singulärer Punkt von  $r(x)$  auf dem Konvergenzrande  $|x| = \varrho$  muss also ein Verzweigungspunkt sein, entsprechend einer mehrfachen Wurzel der Gleichung (17) in  $y$ , u. zw. muss in einem solchen Punkt, da der Koeffizient von  $y^3$  nicht verschwindet (es ist ja  $|x| = \varrho > 0$  auf dem Konvergenzrand), die Funktion  $r(x)$  stetig bleiben. Für die singulären Punkte  $x$  auf dem Konvergenzrand erhält man somit, indem man (17) nach  $y$  partiell deriviert, die Bedingung

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

und vermöge (18)

$$(19) \quad x \frac{r(x)^2 + r(x^2)}{2} = 1.$$

Da die Koeffizienten der Potenzreihe (11) positiv sind, ist der Punkt  $x = \varrho$  des Konvergenzkreises sicherlich singulär, und genügt somit der Gleichung (19), also ist

$$(20) \quad \varrho \frac{r(\varrho)^2 + r(\varrho^2)}{2} = 1.$$

Da die Koeffizienten der Potenzreihe (11) positiv sind und die dargestellte Funktion  $r(x)$  im Punkte  $x = \varrho$  beschränkt bleibt, folgt weiter, nach einer geläufigen Überlegung, dass die Potenzreihe noch im Punkte  $x = \varrho$  konvergent, also auf dem ganzen Konvergenzrand  $|x| = \varrho$  absolut konvergent bleibt. Daher ist auch die linke Seite der Gleichung (19) durch eine auf dem Kreis  $|x| = \varrho$  absolut konvergente Reihe dargestellt, deren Koeffizienten (abgesehen vom absoluten Glied) sämtlich positiv sind.

Aber eine solche Reihe nimmt in dem Punkt  $x = \varrho$  einen entschieden grösseren Wert an als in irgendeinem anderen Punkte des Kreises  $|x| = \varrho$ . Somit ist, mit Rücksicht auf (20), der absolute Wert der linken Seite von (19) in jedem von  $x = \varrho$  verschiedenen Punkte des Konvergenzkreises dem Betrage nach  $< 1$ , die Gleichung (19) ist, ausser für  $x = \varrho$ , nirgends auf dem Konvergenzkreis erfüllt, der Punkt  $x = \varrho$  ist der einzige singuläre Punkt von  $r(x)$  auf dem Konvergenzkreis.

Den Beweis dieser entscheidenden Tatsache wollte ich ausführlicher darstellen. Es ist nun leicht festzustellen, dass  $r(x)$  in der Umgebung des singulären Punktes (Verzweigungspunktes)  $x = \varrho$  in eine Potenzreihe nach wachsenden Potenzen von  $\sqrt{x - \varrho}$  entwickelbar ist, die so beginnt:

$$(21) \quad r(x) = a - b \sqrt{1 - \frac{x}{\varrho}} + \dots$$

Hierin bedeuten  $a$  und  $b$  positive Zahlen; es ist

$$(22) \quad a = r(\varrho)$$

$$(23) \quad b = \sqrt{2 \frac{r(\varrho) - 1 + r(\varrho) r'(\varrho^2) \varrho^3 + r(\varrho^3) \varrho^4}{\varrho r(\varrho)}}.$$

5. *Die Grenzwertformel für die Anzahl der Strukturisomeren  $C_n H_{2n+1} O H$ .* Da die Funktion  $r(x)$  auf ihrem Konvergenzkreise vom Radius  $\varrho$  den einzigen singulären Punkt  $x = \varrho$  besitzt und um diesen Punkt eine Reihenentwicklung nach positiven Potenzen von  $\sqrt{x - \varrho}$ , die wie in (21) angegeben beginnt, besteht für den allgemeinen Koeffizienten  $R_n$  ihrer Potenzreihe (11), auf Grund wohlbekannter Sätze<sup>10)</sup> die Grenzwertformel

$$R_n \sim \frac{b}{2 \sqrt{\pi}} \varrho^{-n} n^{-3/2},$$

die mit (3) gleichbedeutend ist, wenn wir  $A$  den Wert

$$(24) \quad A = \frac{b}{2 \sqrt{\pi}}$$

zuschreiben. Die Gleichungen (23) und (24) bestimmen den Wert von  $A$  vollkommen, aber nicht gerade auf eine zur numerischen Rechnung bequeme Weise. Die mit der Strukturisomerie innerhalb der homologen Reihen so wesentlich verbundene Konstante  $\varrho$  ist also der Konvergenzradius der Potenzreihe (11), Lösung der Funktionalgleichung (12).

6. *Die Grenzwertformel für die Anzahl der Strukturisomeren  $C_{6+n} H_{6+2n}$ .* Die Anzahl der hier betrachteten Struk-

<sup>10)</sup> Vgl. z. B. R. JUNGEN, Commentarii mathematici Helvetici III (1931) S. 266–306, Théorème A, S. 269 und Théorème 1, S. 275.

turisoimeren Benzolhomologen ist <sup>11)</sup> der Koeffizient von  $x^n$  in der Reihenentwicklung der Funktion

$$(25) \quad \frac{r(x)^6 + 4r(x^2)^3 + 3r(x)^2 r(x^2)^2 + 2r(x^3)^2 + 2r(x^6)}{12}$$

um den Nullpunkt. Der Konvergenzradius dieser Reihe ist  $\varrho$ , wie der von (11), der einzige singuläre Punkt am Konvergenzkreis ist  $x = \varrho$ , wie für  $r(x)$ , und um  $x = \varrho$  herum kann (25), wie  $r(x)$ , in eine nach wachsenden Potenzen von  $\sqrt{x - \varrho}$  fortschreitende Reihe entwickelt werden, die so beginnt:

$$a' - b' \sqrt{1 - \frac{x}{\varrho}} + \dots;$$

hierbei ist

$$(26) \quad \frac{b'}{b} = \frac{r(\varrho)^5 + r(\varrho) r(\varrho^2)^2}{2}.$$

Als Koeffizient von  $x^n$  in der Reihenentwicklung der Funktion (25) deren einzige Singularität am Konvergenzkreis eben erörtert wurde, ergibt sich die Anzahl der strukturisoimeren Benzolhomologen von der Molekularformel  $C_{6+n}H_{6+2n}$  angenähert (asymptotisch gleich) zu

$$\frac{b'}{2\sqrt{\pi}} \varrho^{-n} n^{-3/2}.$$

Diese angenäherte Formel unterscheidet sich von der die isomeren  $C_n H_{2n+1} OH$  betreffenden analogen Formel nur um den Faktor (26).

Die Rechnung verläuft für einen beliebigen Stammkörper ebenso wie für das Benzol.

**7. Ausblick.** Die im Vorangehenden erläuterten Schritte sind ganz analog auszuführen, wenn es sich um Stereoisomerie und nicht um Strukturisomerie handelt. An Stelle der Funktion  $r(x)$  tritt eine andere  $s(x)$ , deren Funktionalgleichung ich schon früher angegeben habe <sup>12)</sup>.

<sup>11)</sup> Vgl. a. a. O. 4a), S. 422, den Text um Formel (8), und für einen knappen Beweis der benötigten Regel a. a. O. 4c).

<sup>12)</sup> A. a. O. 4a), S. 441. Vgl. auch <sup>4d)</sup>.

Die Behandlung des Falles der isomeren Cycloparaffine, der am Schluss des Abschnittes III erwähnt wurde, und von analogen Fällen bedarf einer Abänderung in der kombinatorischen Überlegung, aber kaum in den funktionentheoretischen Schlüssen.

Hingegen tritt bei dem Beweis der angegebenen Formel (5) für die Anzahl der strukturisomeren Paraffine ein andersartiger Gedankengang auf: Die Formel ist auf das Resultat (3) zu gründen und bedarf keiner neuen funktionentheoretischen Überlegung, wohl aber einiger Kunstgriffe aus der Analysis der reellen Grössen.

---