

Eine Methode zur Ermittlung aller theoretisch möglichen Stellungsisomeren von Cyclohexan-Substitutionsprodukten\* R. Riemschneider (Chemisches Institut der Freien Universität, Berlin-Dahlem) Eingegangen am 14. Juni 1955. *Botyu-Kagaku* 20, 63, 1955.

10. チクロヘキサン置換体の理論的に可能な凡ゆる位置異性体の検索方法。

R. Riemschneider 30. 6. 14 受理

チクロヘキサン置換体について一個の分子式が与えられた場合、幾個の位置異性体が考えられるかということを見出す方法を考案した。この方法は只一種類のみならず、多種類の置換基をもつたチクロヘキサンに対しても同様に使用できる。

著者は最近この誌上<sup>1)</sup>に椅子型構造一覧表について報告したが、それには  $C_6H_{11}X$  から  $C_6H_{12}$  までのチクロヘキサン置換体について、理論的に考えられるだけの椅子型構造の表示法を総括的に掲載しておいた。この表を出した以上、当然一定の分子式に属するチクロヘキサン置換体の位置異性体を検索する方法を考え出さねばならぬが、以下それについて報告する。

チクロヘキサン置換体の理論的に考えられる凡ゆる位置異性体を検索するために、私達は先づ2数群(Zweiergruppe)と名付けている\*\*)チクロヘキサンの6個の  $CH_2$  基に置換基を入れることによつて、それが如何に変化するかということ考えた。さて相互に同じ2数群が幾個存在しうるかについては、全部を加え合せて全体の数が6になるような、凡ての整数の組合せから読みとることができる。このような条件を満足する組合せは11あるから、順を追うて同じ2数群の数は次のようになる。即ち、

- I. 6
- II. 5+1
- III. 4+2
- IV. 4+1+1
- V. 3+3
- VI. 3+2+1
- VII. 3+1+1+1
- VIII. 2+2+2
- IX. 2+2+1+1
- X. 2+1+1+1+1
- XI. 1+1+1+1+1+1 (\*\*\*)

\*) "多ハロチクロヘキサン類の化学"の系列の第21報(未発表),特にその第4節からの抜萃。

\*\*) 各C原子は2つの置換可能の位置をもっているから。

\*\*\*) 一つ一つの組合せ(I乃至XI行)の順番(アラビア数字)については、或は数学的な規約があるかもしれぬが、別に考えずに行つた。化学者の目的には、その群ができるだけ多いものを最初に記すこと、従つてともかく一番大きい数を始めに書くことが便利と思われる。

各々これらの可能性に対して、私達は或一つの図の書き方を決めてきた。それは相互に同じ2数群は、Tafel 1のI乃至XIのように同じ記号によつて繰り返してゆくのである。即ち、チクロヘキサンの2数群の分配図である。2数群の分配から始めて、位置異性体に達するためには、2数群をどれだけ入れ換えるかを考察し、それをTafel 1のa乃至mの図で表わすのである。即ち、2数群の入れ換えの可能性についての図である。\*)2数群の分配図の下には、各ローマ数字の後ろの括弧の中に、分配可能数が表わしてあるが、それは同時にその図に属する位置異性体の数をも表わしている。或分子式をもつたチクロヘキサン置換体に関しては、Tafel 1によつて、理論的に可能な凡ゆる位置異性体の数を検索し、つゞいて位置異性体自身を記入するために、先づ分子式から判る置換基をチクロヘキサンの6個の2数群に割当て、幾個の可能性が存在するかということを確認せねばならぬ。即ち、或分子式に対する群の分配の検索ということである。一定の分子式に対して1から12まで只一種類のみの置換基のあるチクロヘキサン置換体、及び互いに異なる2種類の置換基のある置換体の分配群は、Tabelle 1と2とに総括してある。そして2数群の分配図は、各々の分配群毎にTafel 1から求めるのである。(Tab. 1と2の最後から2番目の欄を参照。)交換可能性を表わす図の手引き(曲線)に従つて、その記号を問題となるチクロヘキサン置換体の2数群で置き換えれば、位置異性体を記録することができる。こうして求めた図から位置異性体の図が表示されるのである。位置異性体の番号の付け方はBeilstein Handbuch der Organischen Chemieによつた。

\*) この図は先づ可能性のある凡ゆる群の位置を順を追うて書き記し、然る後反転或は廻転によつて、"位置異性体"の何れがお互いに重ね合せることができるか、即ちどれが同一の物であるかを検索して作つてゆくのである。同一の位置異性体は除去し、曲線によつて同一でない位置異性体ができるような場所を結んでゆくのである。Tafel 1参照。

例えば、分子式  $C_6H_5X_4$  なるチクロヘキサン置換体については、Tabelle 1 の7番から9番迄と、Tabelle 2 とから判るように、(3)+(6)+(3)、即ち12個の位置異性体がある。Tafel 2 に記録してある12個の位置異性体の記号は次のようである。即ち、1. 1. 2. 2-, 1. 1. 3. 3-, 1. 1. 4. 4-, 1. 1. 2. 3-, 1. 1. 2. 4-, 1. 1. 2. 5-, 1. 1. 2. 6-, 1. 1. 3. 4-, 1. 1. 3. 5-, 1. 2. 3. 4-, 1. 2. 3. 5-, 1. 2. 4. 5-Tetra-X-cyclohexan<sup>2)</sup>である。

Tafel 1 と Tabelle 1 と 2 とをみれば、2種類のお互いに無関係な置換基をもつたチクロヘキサン置換体の、理論的に可能な凡ゆる位置異性体が解る。或分子式をもつ、2つ以上のお互いに無関係な多くの置換基をもつたチクロヘキサン置換体の、理論的に可能な凡ゆる位置異性体を検索しようとするためには、Tabelle 1 と 2 のような方法で、分子式に対して先づ群の分配を行わねばならぬ。Tafel 1 の図は、12に至るまでのお互いに無関係な置換基をもつたチクロヘキ

サン置換体に対しても適用されるのである。問題となる分子式を初めて検索する場合には、Tabelle 1 と 2 の第2の欄から判るようなことが、可能性のある指標を検索するのに先づ起つてくるのである。

### 結 論

チクロヘキサン置換体の理論的に可能な凡ゆる位置異性体の検索の方法を記した。チクロヘキサンの2数群の分配、及びこれらの群の交換の可能性についての図、並びに一定の分子式に対する群の分配を記載した。即ち、Tafel 1 並びに Tabelle 1 と 2。

こゝに書いた方法は、 $C_6H_{11}X$  乃至  $C_6X_{12}$  の椅子型構造表りを組立てるのに重要なものである。この様な方法をチクロヘキサン以外の基本体\*)に適用することについては、他の場所で報告する予定である。

(富田一郎 訳)

\*) 例えば、Dioxan, Cyclohexen, Cyclopentan, Pentan 等。又3)を参照。

## Eine Methode zur Ermittlung aller theoretisch möglichen Stellungsisomeren von Cyclohexan-Substitutionsprodukten\*) R. RIEMSCHEIDER (Chemisches Institut der Freien Universität, Berlin-Dahlem) Eingegangen am 14. Juni 1955. *Botyu-Kagaku* 20, 64, 1955.

Vor kurzem hat Verfasser in dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> über einen Sessel-Konfigurations-Katalog berichtet, in welchem die Bezeichnungen aller theoretisch möglichen Sessel-Konfigurationen der Cyclohexan-Substitutionsprodukte  $C_6H_{11}X$  bis  $C_6X_{12}$  zusammengestellt sind. Die Aufstellung dieses Kataloges machte es notwendig, eine besondere Methode zur Ermittlung der zu bestimmten Summenformeln gehörenden stellungsisomeren Cyclohexan-Substitutionsprodukte zu entwickeln, über die im folgenden berichtet sei.

Um alle theoretisch möglichen Stellungsisomeren von Cyclohexan-Substitutionsprodukten ermitteln zu können, haben wir zunächst überlegt, wie sich die 6  $CH_2$ -Gruppen des Cyclohexans, die wir als Zweiergruppen bezeichnen\*\*), durch den Eintritt von Substituenten variieren lassen. Wieviel untereinander gleiche Zweier-

gruppen jeweils vorhanden sein können, läßt sich ablesen aus den Kombinationen mit Wiederholung für alle positiven ganzen Zahlen, deren Summe 6 ist. Da es 11 Kombinationen gibt, die der geforderten Bedingung genügen, kann die Anzahl der untereinander gleichen Zweiergruppen betragen:

- I. 6
- II. 5 + 1
- III. 4 + 2
- IV. 4 + 1 + 1
- V. 3 + 3
- VI. 3 + 2 + 1
- VII. 3 + 1 + 1 + 1
- VIII. 2 + 2 + 2
- IX. 2 + 2 + 1 + 1
- X. 2 + 1 + 1 + 1 + 1
- XI. 1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1 (\*\*\*)

\*\*\* Die Anordnung der Elemente (arabische Zahlen) in den einzelnen Kombinationen (Zeile I bis XI) erfolgte ohne Rücksicht auf evtl. bestehende mathematische Vorschriften. Für den Chemiker erscheint es zweckmäßig, zunächst möglichst viel gleiche Gruppen anzugeben, also die höchsten Zahlen jeweils an den Anfang zu stellen.

\*) Auszug aus der unveröffentlichten Mitteilung XXI der Reihe "Zur Chemie von Polyhalocyclohexanen", besonders Abschnitt IV.

\*\*\*) da jedes C-Atom zwei substituierbare Stellen hat.

Für jede dieser Möglichkeiten haben wir eine Zeichnung angefertigt, in der untereinander gleiche Zweiergruppen durch gleiche Symbole wiedergegeben sind: I bis N der Tafel I: Zeichnungen für die Aufteilung der Zweiergruppen des Cyclohexans. Um ausgehend von den Aufteilungen der Zweiergruppen zu Stellungsisomeren zu gelangen, haben wir die Vertauschungsmöglichkeiten für die Zweiergruppen aufgesucht und in den Zeichnungen a bis m der Tafel I dargestellt: Zeichnungen für die Vertauschungsmöglichkeiten der Zweiergruppen. \*) Unter den Zeichnungen für die Aufteilung der Zweiergruppen ist die Anzahl der Vertauschungsmöglichkeiten, die gleichzeitig die Anzahl der zur betreffenden Zeichnung gehörenden Stellungsisomeren liefert, in Klammern hinter jeder römischen Nummer angegeben. Um mit Hilfe der Tafel I für Cyclohexan-Substitutionsprodukte mit gegebener Summenformel die Anzahl aller theoretisch möglichen Stellungsisomeren ermitteln und die Stellungsisomeren selbst notieren zu können, muß zunächst festgestellt werden, wieviel Möglichkeiten es für die Verteilung der durch die Summenformeln angegebenen Substituenten auf die 6 Zweiergruppen des Cyclohexans gibt: Ermittlung der Gruppenaufteilungen für bestimmte Summenformeln. Wir haben für Cyclohexan-Substitutionsprodukte mit einem bis 12 untereinander gleichen Substituenten und für solche mit zwei Arten von voneinander unabhängigen Substituenten die Gruppenaufteilungen für bestimmte Summenformeln in Tabelle I und 2 zusammengestellt und zu jeder Gruppenaufteilung (Tab. I u. 2) die zu-

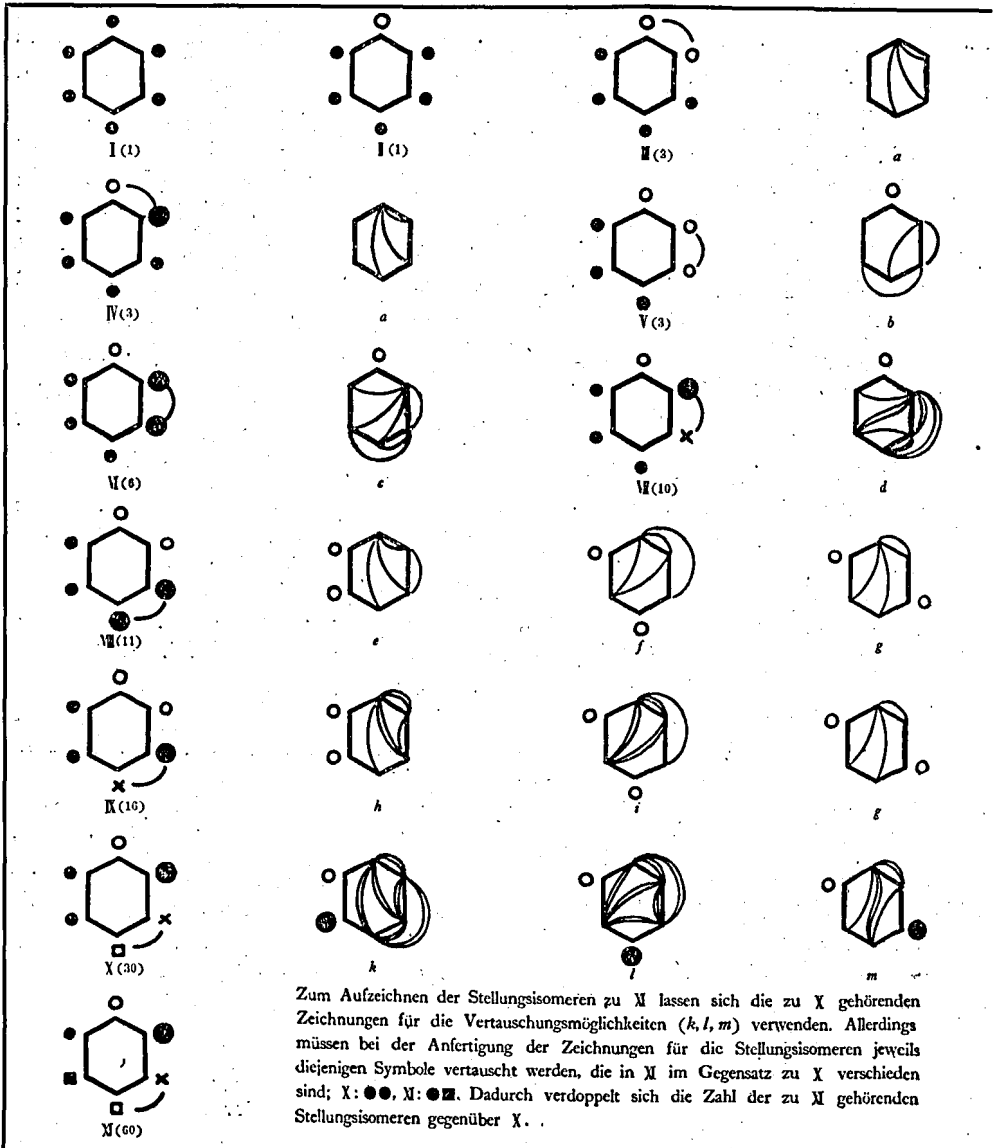
\*) Diese Zeichnungen lassen sich erhalten, indem zunächst alle möglichen Stellungen der Gruppen zueinander aufgezeichnet werden und ermittelt wird, welche der erhaltenen "Stellungsisomeren" sich durch Drehen oder Klappen zur Deckung bringen lassen, d. h. welche identisch sind. Die identischen "Stellungsisomeren" werden ausgeschieden und durch Bögen die Stellen angegeben, deren Besetzung zu den übriggebliebenen nicht identischen Stellungsisomeren führt: vgl. Tafel I.

gehörige Zeichnung für die Aufteilung der Zweiergruppen aus Tafel I herausgesucht (vgl. Tab. I u. 2, vorletzte Spalte). Nach der durch die Zeichnungen für die Vertauschungsmöglichkeiten (Tafel I, a bis m) gegebenen Anleitung (Bögen) lassen sich die Stellungsisomeren aufzeichnen, indem die Symbole durch die Zweiergruppen der betrachteten Cyclohexan-Substitutionsprodukte ersetzt werden. Aus den so erhaltenen Zeichnungen lassen sich die Bezeichnungen für die Stellungsisomeren ablesen. Bei der Bezifferung der Stellungsisomeren richten wir uns nach Beilsteins Handbuch der organischen Chemie.

Beispiel: Für Cyclohexan-Substitutionsprodukte der Summenformel  $C_6H_8X_4$  gibt es 12 Stellungsisomere: (3)+(0)+(3), wie aus Tabelle I, lfd. Nr. 7 bis 9 und Tafel 2 zu ersehen ist. Die Bezeichnungen der in Tafel 2 aufgezeichneten 12 Stellungsisomeren lauten: 1. 1. 2. 2-, 1. 1. 3. 3-, 1. 1. 4. 4-, 1. 1. 2. 3-, 1. 1. 2. 4-, 1. 1. 2. 5-, 1. 1. 2. 6-, 1. 1. 3. 4-, 1. 1. 3. 5-, 1. 2. 3. 4-, 1. 2. 3. 5-, 1. 2. 4. 5-Tetra-X-cyclohexan. <sup>2)</sup>

Mit Hilfe von Tafel I und Tabelle I und 2 lassen sich bei Bedarf alle theoretisch möglichen Stellungsisomeren für Cyclohexan-Substitutionsprodukte mit zwei Arten von voneinander unabhängigen Substituenten aufschreiben. Will man für Cyclohexan-Substitutionsprodukte mit mehr als zwei Arten von voneinander unabhängigen Substituenten mit gegebener Summenformel alle theoretisch möglichen Stellungsisomeren ermitteln, so müssen zunächst die Gruppenaufteilungen für die Summenformeln ermittelt werden, in der Weise, wie aus Tabelle I und 2 zu entnehmen ist. Die Zeichnungen der Tafel I gelten für Cyclohexan-Substitutionsprodukte mit bis zu 12 untereinander verschiedenen voneinander unabhängigen Substituenten. Falls die in Frage kommenden Summenformeln erst ermittelt werden müssen, geschieht dies, wie aus der zweiten Spalte der Tabellen I und 2 zu ersehen ist, über Ermittlung der möglichen Indizes.

Tafel I: Zeichnungen zur Ermittlung aller theoretisch möglichen Stellungsisomeren von Cyclohexan-Substitutionsprodukten.  
 Zeichnungen für die Aufteilungen der Zweiergruppen des Cyclohexans: I bis XI.  
 Zeichnungen für die Vertauschungsmöglichkeiten der Zweiergruppen: a bis m.



In den Zeichnungen für die Aufteilungen der Zweiergruppen (I bis XI) stehen gleiche Symbole (●●●●×□■) für gleiche Zweiergruppen. In den Zeichnungen für die Vertauschungsmöglichkeiten der Zweiergruppen (a bis m) ist durch die Bögen (—) eine Anleitung zum Aufzeichnen von Stellungsisomeren gegeben. Um die Zeichnungen für die Stellungsisomeren aus den Zeichnungen für die Vertauschungsmöglichkeiten (a bis m) zu erhalten, sind in letzteren an die Enden der Bögen jeweils die Symbole bzw. Zweiergruppen zu setzen, die in den entsprechenden Zeichnungen für die Aufteilungen der Zweiergruppen (I bis XI) durch einen Bogen miteinander verbunden sind. Die übrigen Stellen sind in den Zeichnungen für die Stellungsisomeren durch die noch nicht verwendeten Symbole bzw. Zweiergruppen nach Maßgabe der Zeichnungen für die Aufteilungen der Zweiergruppen zu besetzen (vgl. Tafel 2). Ein Doppelbogen (—) bedeutet: die an die Enden der Bögen zu schreibenden Symbole (Zweiergruppen) müssen außerdem vertauscht werden (so daß in solchen Fällen die Anzahl der Zeichnungen für die Stellungsisomeren doppelt so groß wird).

Tafel 2: Ermittlung der Stellungsisomeren von Cyclohexan-Substitutionsprodukten der Summenformel  $C_6H_8X_4$ , ausgehend von den Gruppeneinteilungen Tabelle 1, lfd. Nr. 7 bis 9 und den zugehörigen Zeichnungen aus Tafel 1.

Beziehungen zwischen Zeichnungen aus Tafel 1 und Gruppeneinteilungen aus Tabelle 1	Daraus ermittelte Stellungsisomere
III  $2 X_2 + 4 H_2$ a o = $X_2$ • = $H_2$	
VI  $X_2 + 2 XH + 3 H_2$ c o = $X_2$ ● = $XH$ • = $H_2$	
III  $4 XH + 2 H_2$ a o = $H_2$ • = $XH$	

Tabelle 1: Gruppeneinteilungen für  $C_6H_{11}X$  bis  $C_6H_6X_6$ <sup>a)</sup>

Lfd. Nr.	Indizes <sup>b), c)</sup>	Summenformel	Gruppeneinteilung <sup>d)</sup>	Zeichnung aus Tafel 1	Anzahl der Stellungsisomeren mit gleicher Summenformel
1	12 + 0	$C_6H_{12}$	$6H_2$	I (1)	1
2	11 + 1	$C_6H_{11}X$	$1XH + 5H_2$	I (1)	1
3	10 + 2	$C_6H_{10}X_2$	$1X_2 + 5H_2$	I (1)	4
4			$2XH + 4H_2$	II (3)	
5	9 + 3	$C_6H_9X_3$	$1X_2 + 1XH + 4H_2$	IV (3)	6
6			$3XH + 3H_2$	V (3)	
7	8 + 4	$C_6H_8X_4$	$2X_2 + 4H_2$	III (3)	12
8			$1X_2 + 2XH + 3H_2$	VI (6)	
9			$4XH + 2H_2$	II (3)	
10	7 + 5	$C_6H_7X_5$	$2X_2 + 1XH + 3H_2$	VI (6)	13
11			$1X_2 + 3XH + 2H_2$	V (6)	
12			$5XH + 1H_2$	I (1)	
13	6 + 6	$C_6H_6X_6$	$3X_2 + 3H_2$	V (3)	18
14			$2X_2 + 2XH + 2H_2$	VII (11)	
15			$1X_2 + 4XH + 1H_2$	IV (3)	
16			$6XH$	I (1)	

- a) Die für Cyclohexan-Substitutionsprodukte mit einem bis 6 untereinander gleichen Substituenten angegebenen Gruppenaufteilungen lassen sich auch für Cyclohexan-Substitutionsprodukte mit 7 bis 12 untereinander gleichen Substituenten verwenden, indem in den einzelnen Zeilen X statt H und H statt X gelesen wird.
- b) Die Indizes von X und H in den Summenformeln wurden geändert aufgeführt, um zum Ausdruck zu bringen, daß sich die angegebenen Gruppenaufteilungen auch für die durch Vertauschen der Indizes zu erhaltenen Summenformeln verwenden lassen, wenn in den einzelnen Zeilen X statt H gesetzt wird und umgekehrt.
- c) Falls die Substituenten H-Atome enthalten, dürfen beim Aufschreiben der Summenformel die H-Atome der Substituenten und die des Grundkörpers nicht addiert werden. Z. B. isr für Hexamethylcyclohexan zu schreiben:  $C_6H_6(CH_3)_6$  statt  $C_{12}H_{24}$ .
- d) Der Einfachheit halber wurde das Symbol C weggelassen.

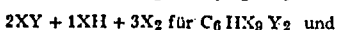
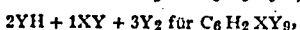
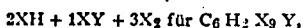
Tabelle 2: Gruppenaufteilungen für X-, Y-substituierte Cyclohexane<sup>a)</sup>.

Lfd. Nr.	Indizes <sup>b), c)</sup>	Summenformel	Gruppenaufteilung <sup>d)</sup>	Zeichnung aus Tafel 1	Stellungsisomere mit gleicher Summenformel <sup>e)</sup>
1 2	10 + 1 + 1	$C_6H_{10}XY$	1XY +5H <sup>2</sup> 1XH+1YH+4H <sub>2</sub>	I (1) IV (3)	4
3 4 5	9 + 2 + 1	$C_6H_9X_2Y$	1XY 1X <sub>2</sub> +1XH +4H <sub>2</sub> +1YH+4H <sub>2</sub> 2XH+1YH+3H <sub>2</sub>	IV (3) IV (3) VI (6)	12
6 7 8 9	8 + 3 + 1	$C_6H_8X_3Y$	1XY+1X <sub>2</sub> 1XY 1X <sub>2</sub> +4H <sub>2</sub> +3H <sub>2</sub> +2XH +1XH+1YH+3H <sub>2</sub> 3XH+1YH+2H <sub>2</sub>	IV (3) VI (6) VII (10) VI (6)	25
10 11 12 13 14	7 + 4 + 1	$C_6H_7X_4Y$	1XY+1X <sub>2</sub> 1XY 2X <sub>2</sub> 1X <sub>2</sub> +1XH +3H <sub>2</sub> +3XH +2H <sub>2</sub> +1YH+3H <sub>2</sub> +2XH+1YH+2H <sub>2</sub> 4XH+1YH+1H <sub>2</sub>	VII (10) VI (6) VI (6) IX (16) IV (3)	41
15 16 17 18 19 20	6 + 5 + 1	$C_6H_6X_5Y$	1XY+2X <sub>2</sub> 1XY+1X <sub>2</sub> 1XY 2X <sub>2</sub> 1X <sub>2</sub> +3H <sub>2</sub> +2H <sub>2</sub> +4XH +1H <sub>2</sub> +1XH+1YH+2H <sub>2</sub> +3XH+1YH+1H <sub>2</sub> 5XH+1YH	VI (6) IX (16) IV (3) IX (16) VII (10) I (1)	52
21 22 23 24 25 26	8 + 2 + 2	$C_6H_8X_2Y_2$	2XY 1XY 1X <sub>2</sub> +1Y <sub>2</sub> 1X <sub>2</sub> 1Y <sub>2</sub> +2XH 2XH+2YH+2H <sub>2</sub> +4H <sub>2</sub> +1XH+1YH+3H <sub>2</sub> +4H <sub>2</sub> +2YH+3H <sub>2</sub> +3H <sub>2</sub>	VII (3) VII (10) IV (3) VI (6) VI (6) VII (11)	39
27 28 29 30 31 32 33	7 + 3 + 2	$C_6H_7X_3Y_2$	2XY 1XY+1X <sub>2</sub> 1XY 1X <sub>2</sub> +1Y <sub>2</sub> +1XH 1X <sub>2</sub> 1Y <sub>2</sub> +3XH 3XH+2YH+1H <sub>2</sub> +1XH +3H <sub>2</sub> +1YH+3H <sub>2</sub> +2XH+1YH+2H <sub>2</sub> +3H <sub>2</sub> +1XH+2YH+2H <sub>2</sub> +2H <sub>2</sub>	VI (6) VII (10) IX (16) VII (10) IX (16) VI (6) VI (6)	70
34 35 36 37 38 39 40 41 42 43	6 + 4 + 2	$C_6H_6X_4Y_2$	2XY+1X <sub>2</sub> 2XY 1XY+1X <sub>2</sub> 1XY 2X <sub>2</sub> +1Y <sub>2</sub> 2X <sub>2</sub> 1X <sub>2</sub> +1Y <sub>2</sub> +2XH 1X <sub>2</sub> 1Y <sub>2</sub> +4XH 4XH+2YH +3H <sub>2</sub> +2H <sub>2</sub> +1XH+1YH+2H <sub>2</sub> +3XH+1YH+1H <sub>2</sub> +3H <sub>2</sub> +2YH+2H <sub>2</sub> +2H <sub>2</sub> +2XH+2YH+1H <sub>2</sub> +1H <sub>2</sub>	VI (6) VIII (11) X (30) VI (10) VI (6) VIII (11) IX (16) IX (16) IV (3) II (3)	112

44	5 + 5 + 2	$C_6H_5X_5Y_2$	2XY+1X <sub>2</sub>	1XH	+2H <sub>2</sub>	IX (16) VI (6) IX (15) X (30) IV (3) IX (16) IX (16) VI (10) VI (6) I (1)	120	
45			2XY	+3XH	+1H <sub>2</sub>			
46			1XY+2X <sub>2</sub>		+1YH+2H <sub>2</sub>			
47			1XY+1X <sub>2</sub>	+2XH+1YH	+1H <sub>2</sub>			
48			1XY	+4XH+1YH				
49				2X <sub>2</sub> +1Y <sub>2</sub>	+1XH			+2H <sub>2</sub>
50				2X <sub>2</sub>	+1XH+2YH			+1H <sub>2</sub>
51				1X <sub>2</sub> +1Y <sub>2</sub>	+3XH			+1H <sub>2</sub>
52				1X <sub>2</sub>	+3XH+2YH			
53					1Y <sub>2</sub> +5XH			
54	6 + 3 + 3	$C_6H_6X_3Y_3$	3XY		+3H <sub>2</sub>	V (3) IX (16) VII (10) IX (16) IX (16) IX (16) X (30) VI (10) VII (10) V (3)	130	
55			2XY	+1XH+1YH	+2H <sub>2</sub>			
56			1XY+1X <sub>2</sub> +1Y <sub>2</sub>		+3H <sub>2</sub>			
57			1XY+1X <sub>2</sub>		+2YH+2H <sub>2</sub>			
58			1XY	+1Y <sub>2</sub> +2XH	+2H <sub>2</sub>			
59			1XY	+2XH+2YH	+1H <sub>2</sub>			
60				1X <sub>2</sub> +1Y <sub>2</sub>	+1XH+1YH+2H <sub>2</sub>			
61				1X <sub>2</sub>	+1XH+3YH+1H <sub>2</sub>			
62					1Y <sub>2</sub> +3XH+1YH+1H <sub>2</sub>			
63					3XH+3YH			
64	5 + 4 + 3	$C_6H_5X_4Y_3$	3XY	+1XH	+2H <sub>2</sub>	VI (6) IX (16) IX (16) X (30) X (30) VII (10) VI (6) IX (16) VI (6) X (30) VI (6) IV (3)	175	
65			2XY+1X <sub>2</sub>		+1YH+2H <sub>2</sub>			
66			2XY	+2XH+1YH	+1H <sub>2</sub>			
67			1XY+1X <sub>2</sub> +1Y <sub>2</sub>	+1XH	+2H <sub>2</sub>			
68			1XY+1X <sub>2</sub>	+1XH+2YH	+1H <sub>2</sub>			
69			1XY	+1Y <sub>2</sub> +3XH	+1H <sub>2</sub>			
70			1XY	3XH+2YH				
71				2X <sub>2</sub> +1Y <sub>2</sub>	+1YH+2H <sub>2</sub>			
72				2X <sub>2</sub>	+3YH+1H <sub>2</sub>			
73				1X <sub>2</sub> +1Y <sub>2</sub>	+2XH+1YH+1H <sub>2</sub>			
74		1X <sub>2</sub>	+2XH+3YH					
75			1Y <sub>2</sub> +4XH+1YH					
76	4 + 4 + 4	$C_6H_4X_4Y_4$	4XY		+2H <sub>2</sub>	VII (3) VII (10) IX (16) IX (16) IX (16) VII (11) VI (60) VII (10) VII (10) VII (11) IX (16) IX (3) IX (16) IX (16) VII (3)	217	
77			3XY	+1XH+1YH	+1H <sub>2</sub>			
78			2XY+1X <sub>2</sub> +1Y <sub>2</sub>		+2H <sub>2</sub>			
79			2XY+1X <sub>2</sub>		+2YH+1H <sub>2</sub>			
80			2XY	+1Y <sub>2</sub> +2XH	+1H <sub>2</sub>			
81			2XY	+2XH+2YH				
82			1XY+1X <sub>2</sub> +1Y <sub>2</sub>	+1XH+1YH	+1H <sub>2</sub>			
83			1XY+1X <sub>2</sub>	+1XH+3YH				
84			1XY	+1Y <sub>2</sub> +3XH+1YH				
85				2X <sub>2</sub> +2Y <sub>2</sub>	+2H <sub>2</sub>			
86				2X <sub>2</sub> +1Y <sub>2</sub>	2YH+1H <sub>2</sub>			
87				2X <sub>2</sub>	+4YH			
88				1X <sub>2</sub> +1Y <sub>2</sub>	+2XH+2YH			
89				1X <sub>2</sub> +2Y <sub>2</sub>	+2XH			+1H <sub>2</sub>
90					2Y <sub>2</sub> +4XH			

a) Die Gruppen aufteilungen für Cyclohexan-Substitutionsprodukte, in denen alle H-Atome durch X und Y ersetzt sind (Summe der Indizes von X und Y = 12) sind aus Tabelle 1 zu entnehmen, indem Y statt H gelesen wird.

b) Die Indizes der H-Atome und der Substituenten X und Y in den einzelnen Summenformeln wurden gesondert aufgeführt, um zum Ausdruck zu bringen, daß sich die angegebenen Gruppeneinteilungen auch für andere, durch Vertauschen der Indizes ableitbare Summenformeln verwenden lassen, wenn in den einzelnen Zeilen die H-Atome und Substituenten entsprechend vertauscht werden. Z. B. können aus den Zeilen lfd. Nr. 3 bis 5 neben den Gruppeneinteilungen für  $C_6H_9X_2Y$  auch diejenigen für  $C_6H_9XY_2$ ,  $C_6H_2X_9Y$ ,  $C_6H_2XY_9$ ,  $C_6HX_9Y_2$ ,  $C_6HX_2Y_9$  abgelesen werden, indem die Substituenten in den Gruppeneinteilungen sinngemäß (wie in den Summenformeln) vertauscht werden: z. B. aus Zeile 5:  $2XH + 1YH + 3H_2$  für  $C_6H_9X_2Y$  läßt sich erhalten:



Die Summe der aufgeführten Indizes ist immer 12, da sie den 12 substituierbaren Stellen des Cyclohexans entspricht,

c) Vgl. Fußnote c der Tabelle 1

d) Der Einfachheit halber wurde das Symbol C weggelassen.

e) Über die mathematische Kontrolle der Zahlen dieser Spalte vgl. Angew. Chem. 65, 390 (1953) und Österr. Chem.-Ztg. 56, H. 24 (1955)

## Zusammenfassung

Es wird eine Methode zur Ermittlung aller theoretisch möglichen Stellungsisomeren von Cyclohexan-Substitutionsprodukten beschrieben. Die Zeichnungen für die Aufteilung der Zweiergruppen des Cyclohexans und für die Vertauschungsmöglichkeiten dieser Gruppen sowie die Gruppenaufteilungen für bestimmte Summenformeln werden angegeben: Tafel 1 sowie Tabelle 1 und 2.

Die hier beschriebene Methode war für die Aufstellung des Sessel-Konfigurations-Kataloges für  $C_6H_{11}X$  bis  $C_6X_{12}$  wichtig. Über die Anwendung einer solchen Methode auf andere Grundkörper als Cyclohexan\*) wird an anderer

Stelle berichtet werden.

## Literatur

- 1) Botyu Kag. 20, 27 (1955)
- 2) R. Riemschneider, P. Geschke, Angew. Chem. 65, 390 (1953) und Mh. Chem. 83, 1281 (1952)
- 3) R. Riemschneider, Z. Naturforschg. 9b, 748, Tab. 2 (1954) und Österr. Chem.-Ztg. 56, H 135, Tab. 5 (1955).

Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. R. Riemschneider, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

\*) z. B. Dioxan, Cyclohexen, Cyclopentan, Pentan usw. Vgl. auch 3)

On the Growth of the Head Capsule Between Instars in Larvae of the Common Cabbage Butterfly, *Pieris rapae crucivora* Boisduval. Problems on the Breeding of Insects for Biological Assay of Insecticides. VIII. Sumio NAGASAWA (Takei Laboratory, Institute for Chemical Research, Kyoto University) Received June 27, 1955. *Botyu-Kagaku* 20, 70~73, 1955. (with English résumé, 73).

11 モンシロチヨウの幼虫の令期間における頭部の成長について 殺虫剤の生物試験用昆虫の飼育にかんする諸問題 第8報 長沢純夫(京都大学 化学研究所 武居研究室) 30. 6. 27 受理

モンシロチヨウの幼虫を、一定の環境条件下で個体別に飼育し、それらの頭幅を逐次測定した結果から、令期間における成長の度合を、小標本統計の理論にもとづいて考察した。

## I. 緒言

モンシロチヨウ *Pieris rapae crucivora* Boisduval の幼虫期における頭部の成長については、測定値よりする令期の判定、変異の様相、成長のしかたなどにかんして、すでに種々の知見が上野<sup>(8,9,10)</sup> および長沢<sup>(6)</sup> によつて提供されている。今回ここにのべようとすることは、同一環境条件下で、個体別飼育をおこない、これらの頭幅を逐次測定した記録にもとづいて、主に令期間の成長の度合を、小標本の統計理論にもとづいて考察した結果である。

本文にはいるにさきだち、文献の恵と数値の解明に御教示をいただいた Connecticut Agr. Expt. Sta. の C. I. Bliss 博士、ならびに大阪市立大学理工学部大沢済教授に深甚の謝意を表する次第である。

## II. 測定材料および測定方法

ここで測定をおこなつた材料は、1955年5月下旬、

高槻市所在の京都大学農学部附属摂津農場のキャベツ栽培地において卵を採集し、25°C の恒温器中において孵化せしめたもののうち、5月27日に孵化したものを1匹づつ、直径2.5 cm、深さ1.0 cmの肉池にいれて第3令まで、それ以後は直径9.0 cm、深さ1.0 cmのシャーレにいれて、温度25°C、関係湿度89%の環境条件下において飼育した。食餌植物としては、キャベツの葉をあたえ、これらは毎日新鮮なものとりかえるようにした。頭幅の測定は、オキュラーマイクロメーターを装填した双眼顕微鏡によつて毎日一定時刻におこなつた。

## III. 測定結果

昆虫の成長を表示する Dyar<sup>(1)</sup> および Gaines and Campbell<sup>(2)</sup> の式は、いずれも測定値の対数をもつて、令期との間に直線関係をもとめたものである。そこで、ここでも以後の計算と考察のための便宜を考慮して、測定値(単位 mm)の対数をもとめ、さらに