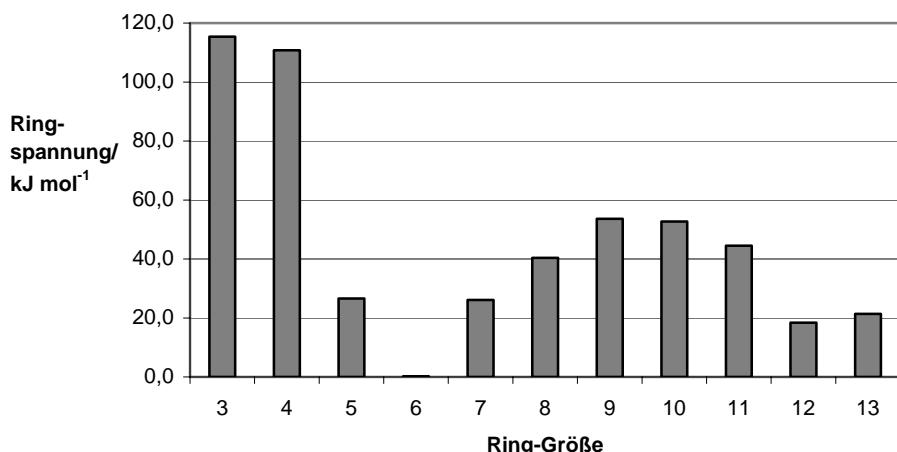


Vorlesung 10

Spannungsenergie der Cycloalkane

Wie in der letzten Vorlesung besprochen, ergibt die Differenz zwischen den Standardbildungsenthalpien der Cycloalkane C_nH_{2n} und dem n-fachen Beitrag für die CH_2 -Gruppen [$n (-20.6) \text{ kJ mol}^{-1}$] die Ringspannung.



Diese Effekte lassen sich nicht durch die Annahme planarer Ringe erklären (Diskussion des Konzepts der Baeyerschen Ringspannung).

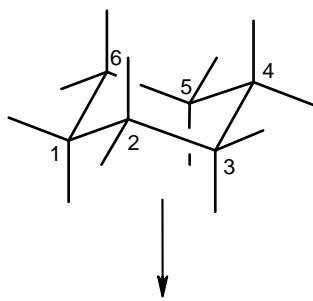
Zur Spannungsenergie tragen vor allem drei Terme bei:

- 1) Winkelspannung vor allem bei C_3 und C_4 (kleine Ringe)
- 2) Torsionsspannung (Ekliptische Wechselwirkungen) vor allem bei C_5 und C_4 ; Envelope-Form des Cyclopentans.
- 3) Transannulare Wechselwirkungen bei $C_8 - C_{11}$ (mittlere Ringe)

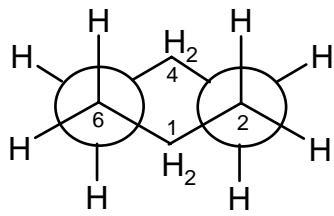
Große Ringe sind weitgehend spannungsfrei.

Cyclohexan ist der Baustein vieler Naturstoffe (Terpene, Steroide), so dass seine Struktur detailliert besprochen wird (*Vollhardt*, 3. Aufl., S. 132-140, 4. Aufl., S. 153-163; *Hart*, S. 64-67). Da später bei den Pyranosen der Kohlenhydrate analoge Strukturen auftreten, sind die folgenden stereochemischen Analysen von besonderer Bedeutung.

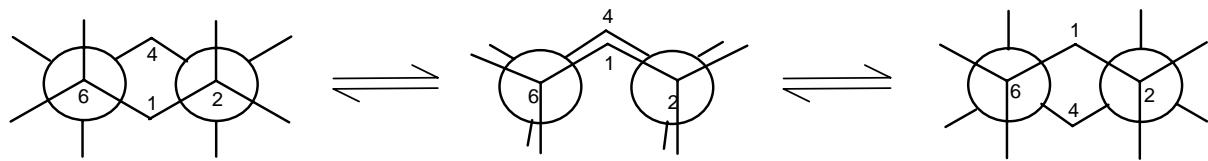
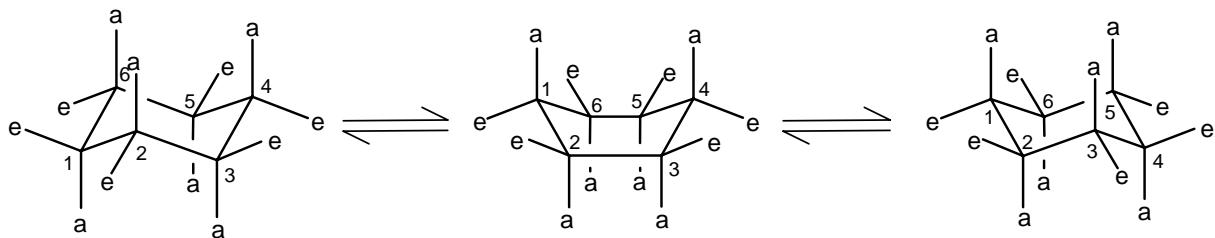
In der Sesselkonformation des Cyclohexans befinden sich alle Kohlenstoffatome in tetraedrischer Umgebung, und es liegen ausschließlich gestaffelte Anordnungen vor. Man erkennt dies leicht, wenn man die Newman-Projektionen des Cyclohexans betrachtet. Eine einfache Anleitung zum Zeichnen des Cyclohexan-Sessels finden Sie im *Vollhardt*, 3. Aufl., S. 135, 4. Aufl., S. 156/157.



- 1) C2-C3 parallel zu C5-C6 und etwas nach rechts versetzt.
Spitze für C1 nach unten für C4 nach oben.
- 2) Axiale Bindungen senkrecht
- 3) Äquatoriale Bindungen parallel zu den Ring CC-Bindungen an den benachbarten Kohlenstoffen.



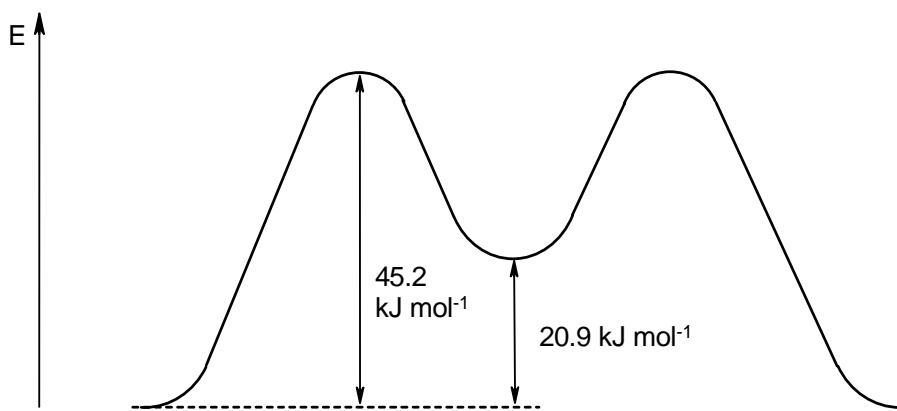
Am Modell erkennen Sie, dass im Cyclohexan sechs äquivalente axiale und sechs äquivalente equatoriale Wasserstoffatome vorliegen. Trotzdem beobachtet man, beispielsweise in einem NMR-Spektrum bei Zimmertemperatur, nur eine einzige Sorte von Wasserstoffatomen. Es muss also einen Prozess geben, der axiale und equatoriale Wasserstoffatome wechselseitig ineinander umwandelt.



Sessel

Boot

Sessel



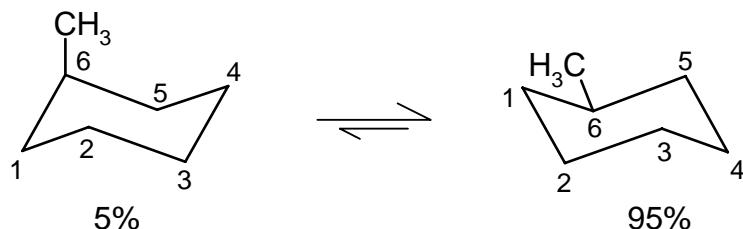
Klappt man C1 hoch, gelangt man über einen Halbsessel zu einer Boot-Struktur, in der die Wasserstoffe an C1, C2 und C6 aus axialen in equatoriale Positionen übergehen und umgekehrt. Klappt man im Boot C4 nach unten, tauschen die Wasserstoffe an C3 – C5 ihre Plätze (wiederum über einen intermediären Halbsessel), so dass vom linken Sessel (C1 unten, C4 oben) zum rechten Sessel (C1 oben, C4 unten) alle Wasserstoffe ihre Positionen getauscht haben. Wegen der ekliptischen Stellung einiger Bindungen in der Boots-Form ist diese deutlich weniger stabil als die Sesselform.

Eine genauere Analyse, wie sie beispielsweise in *Vollhardt*, 3. Aufl., S. 134, 4. Aufl., S. 154/155 durchgeführt ist, zeigt, dass das Boot zu einem Twist-Boot relaxieren kann. Im Rahmen der Anfänger-Vorlesung wird diese Komplikation nicht berücksichtigt.

Da bei der Umlagerung dieser Isomeren ineinander nur Rotationen um Einfachbindungen durchgeführt werden, sind die verschiedenen Sessel und Boote Konformationsisomere (= Konformere). Bei Zimmertemperatur liegt fast ausschließlich die Sesselkonformation vor.

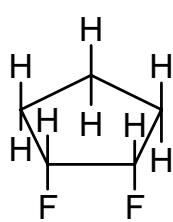
Substituierte Cyclohexane

Die bei Zimmertemperatur rasche Umlagerung eines Sessels in einem anderen hat zur Folge, dass man nicht zwei Isomere des Methylcyclohexans isolieren kann. Wiederum handelt es sich um ein Gleichgewicht von Konformeren, wobei die Sesselkonformation mit der equatorialen Methylgruppe um 7 kJ mol^{-1} stabiler ist als die Sesselkonformation mit der axialen Methylgruppe.

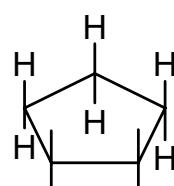


Übung A10-1. Übertragen Sie die eben gezeichneten Strukturen der Methylcyclohexan-Konformeren in Newman-Projektionen (Blickrichtung von links, d. h. C1 vorne in der Mitte; C2 vor C3; C6 vor C5) und zeigen Sie die gauche-Wechselwirkungen, die für die geringere Stabilität des Konformeren mit der axialen Methylgruppe verantwortlich sind.

Bei disubstituierten Cycloalkanen tritt das Phänomen der *cis-trans*-Isomerie (Stereoisomerie) auf. Zwei Methylgruppen können auf der gleichen (*cis*) oder auf verschiedenen Seiten (*trans*) der Ringebene stehen. *Cis*- und *trans*-disubstituierte Cycloalkane sind nicht ineinander überführbar.



cis-1,2-Difluorcyclopentan



trans-1,2-Difluorcyclopentan

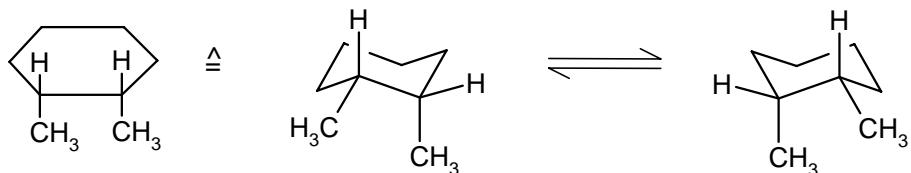
Übung A10-2. Cis-1,2-Dimethylcyclopropan besitzt eine höhere Verbrennungswärme als trans-1,2-Dimethylcyclopropan. Erklären Sie den Unterschied!

Übung B10-1. Zeichnen Sie die Stereoisomeren des 1,2-, des 1,3- und des 1,4-Dimethylcyclohexans bei denen beide Methylgruppen in equatorialer Position stehen. Welche dieser Verbindungen sind *cis* welche *trans*?

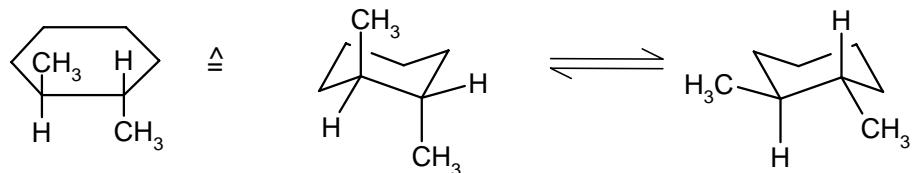
Übung C10-1. Vom 1,2-Dimethylcyclohexan, 1,3-Dimethylcyclohexan und 1,4-Dimethylcyclohexan gibt es jeweils *cis-trans*-Isomere.

Zeichnen Sie diese in der planarisierten und sterisch korrekten Schreibweise analog der Vorlage für die beiden 1,2-Dimethylcyclohexane.

cis-1,2-Dimethylcyclohexan



trans-1,2-Dimethylcyclohexan



Fassen Sie Ihre Ergebnisse anschließend in der nachstehenden Tabelle zusammen, die für das 1,2-Isomere bereits ausgefüllt ist.

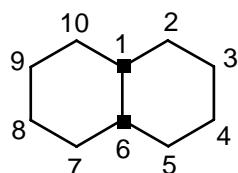
Verbindung	<i>cis</i> -Isomer	<i>trans</i> -Isomer	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
1,2-Dimethylcyclohexan	e,a \rightleftharpoons a,e	a,a \rightleftharpoons e,e	-172.1 / -179.9
1,3-Dimethylcyclohexan			-176.5 / -184.6
1,4-Dimethylcyclohexan			-176.6 / -184.5

In der letzten Spalte finden Sie die jeweiligen Standardbildungsenthalpien. Ordnen Sie diese den jeweiligen Isomeren zu und diskutieren Sie die Unterschiede!

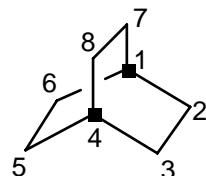
Polycyclische Alkane (Vollhardt, 3. Aufl., S. 142/143, 4. Aufl., S. 164/165)

Bicycloalkane: Zwei Ringe teilen zwei Kohlenstoffatome

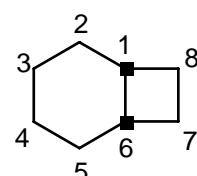
- Nomenklatur:
- 1) Aus der Zahl der Kohlenstoffatome ergibt sich der Name des Stamms
 - 2) Präfix Bicyclo
 - 3) Brückenkopfatome definieren und Anzahl der Glieder dazwischen angeben.
 - 4) Nummerierung ausgehend vom Brückenkopf, zuerst über den größten Ring, dann weiter über den zweitgrößten.



Bicyclo[4.4.0]decan
(Dekalin)

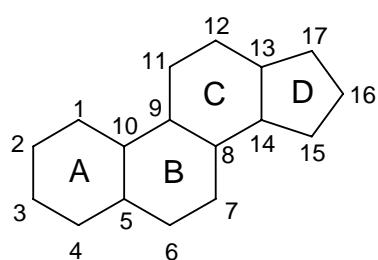


Bicyclo[2.2.2]octan

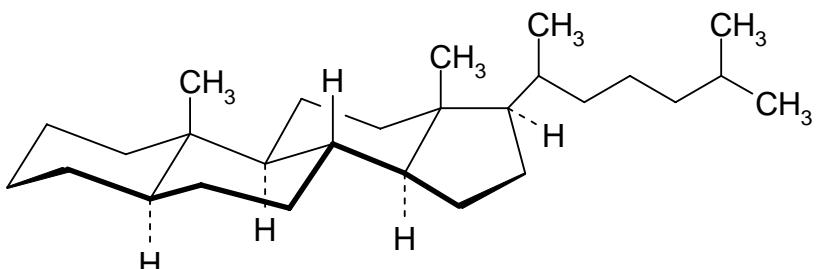


Bicyclo[4.2.0]octan

trans-Dekalin ist ein Baustein der Steroide



Gonan ist das Grundgerüst
aller Steroide



5α-Cholestan

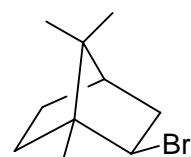
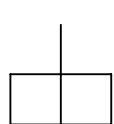
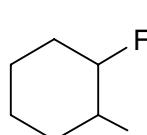
Übung A10-3.

a) Zeichnen Sie die Strukturformeln folgender Verbindungen:

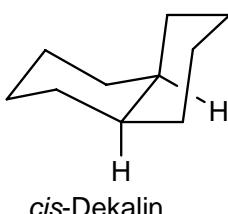
2-Chlor-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan

Bicyclo[2.1.0]pentan

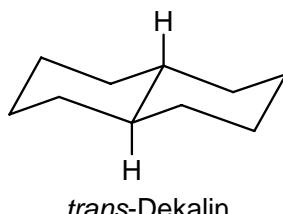
b) Benennen sie folgende Verbindungen nach der IUPAC-Nomenklatur:



Übung A10-4. Die Standardbildungsenthalpie (Gasphase) des *cis*-Dekalins beträgt $\Delta_f H^\circ = -169.2 \text{ kJ mol}^{-1}$, die des *trans*-Dekalins $\Delta_f H^\circ = -182.1 \text{ kJ mol}^{-1}$. Begründen Sie den Unterschied!

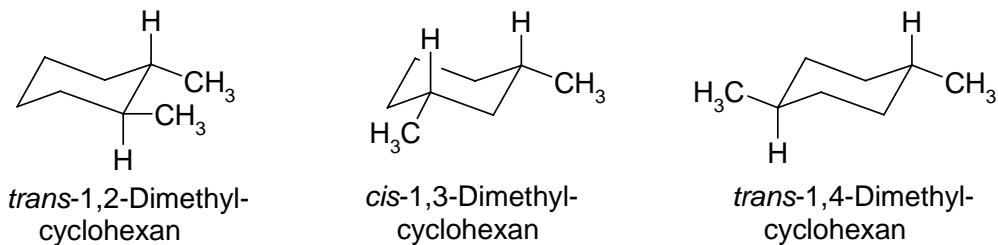


cis-Dekalin



trans-Dekalin

Lösung zu Übung B10-1



Lösung zu Übung C10-1

Verbindung	<i>cis</i> -Isomer	<i>trans</i> -Isomer	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
1,2-Dimethylcyclohexan	e,a \rightleftharpoons a,e	a,a \rightleftharpoons e,e	-172.1 / -179.9 <i>cis</i> <i>trans</i>
1,3-Dimethylcyclohexan	e,e \rightleftharpoons a,a	a,e \rightleftharpoons e,a	-176.5 / -184.6 <i>trans</i> <i>cis</i>
1,4-Dimethylcyclohexan	e,a \rightleftharpoons a,e	e,e \rightleftharpoons a,a	-176.6 / -184.5 <i>cis</i> <i>trans</i>

Am stabilsten sind jeweils die Isomeren, bei denen beide Methylgruppen in äquatorialer Position vorliegen können, d. h. *trans*-1,2-Dimethylcyclohexan, *cis*-1,3-Dimethylcyclohexan und *trans*-1,4-Dimethylcyclohexan. Wegen der *gauche*-Wechselwirkung zwischen den beiden äquatorialen Methylgruppen in *trans*-1,2-Dimethylcyclohexan ist dessen $\Delta_f H^\circ$ etwas weniger negativ als die der stabilsten Stereoisomeren des 1,3- und des 1,4-Dimethylcyclohexans.