

Mitteilung aus dem organisch-chemischen Laboratorium der Technischen
Hochschule Aachen

Über die Sachse-Mohrsche Theorie der Konfiguration des Cyclohexans und über die Anwendung der Bredtschen Regel auf das Tetrahydro-phthalsäure-anhydrid

Von J. Brett

Mit 5 Figuren

(Eingegangen am 6. August 1936)

In einer neuerdings¹⁾ erschienenen Abhandlung: The spatial configuration of cyclohexane and its derivatives by R. D. Desai sagt der Verfasser:

„The failure to isolate the isomer forms of cyclohexane as well as of its monosubstitution derivatives is due to the fact, that the strain involved in the conversion of the boat (III) into the armchair (I) type is very small and that this change is continuous going on through the intermediate uniplanar form. As the two strainless forms of cyclohexane are easily interconvertible, it is just possible that in all the chemical reactions the ring is behaving as a strained and uniplanar ring, wick is the intermediate stage in passing from one form into the other.“

Die gleiche Anschauung hatte O. Aschan schon früher vertreten²⁾. Er sagt:

„Daß die Annahme Sachses mit den experimentellen Tatsachen nicht übereinstimmt, beruht wahrscheinlich, wie ich schon 1905 ausgesprochen habe, darauf, daß seine sogenannte

¹⁾ J. University Bombay, 2, 219 (1934).

²⁾ Naphthenverbindungen, Terpene und Campherarten 1929, S. 34.

Normalkonfiguration nur verschiedene Phasen der im Cyclohexanmolekül sich abspielenden intramolekularen Bewegungen darstellt. Wenn aber diese Konfigurationsformen Sachses nur Phasen einer Molekularbewegung sind, die zusammen einem Gleichgewicht entsprechen, so stellen sie offenbar schließlich nichts anderes dar, als das zweite Moment in der Auffassung Baeyers, nämlich daß sich sämtliche Ringatome in einer Ebene befinden.“

Im Gegensatz zu dieser Annahme wies Mohr darauf hin¹⁾, daß zur Überführung der starren Sesselform (I) in die bewegliche Wannenform (III) und umgekehrt es genügt, die eine Hälfte des Moleküls umzuklappen (Version). In der dabei entstehenden Zwischenform liegen fünf Kohlenstoffe in einer Ebene während das sechste an seinem ursprünglichen Platz bleibt und aus der Ebene heraustritt²⁾ (II).

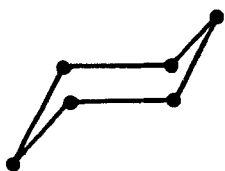


Fig. 1 (I)

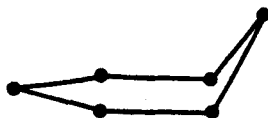


Fig. 2 (II)

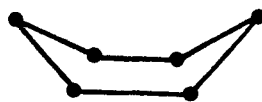


Fig. 3 (III)

Die Verzerrung der Tetraederform in dieser mittleren Lage. — der Liegesesselform — ist weit geringer als die Spannung eines eben gebauten Sechsrings. Daß dieses mittlere Gleichgewicht nicht mit dem „zentralen Moment“ in der Auffassung von Baeyers identisch ist, liegt auf der Hand.

Mohr hat durch seine *Hilfshypothese* die spannungslosen Sachseschen Formeln mit allen bisher bekannten Tatsachen in Übereinstimmung gebracht³⁾. Es ist somit unwahrscheinlich, daß bei der Version des Hexamethylenringes die ebene Form in irgendeiner Phase passiert wird.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 98, 315 (1918); vgl. Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie (2. Aufl.) Bd. 1, S. 66.

²⁾ Man könnte diese Zwischenform, um beim Vergleich mit dem Mobilium zu bleiben, als Liegesesselform bezeichnen (Bredt).

³⁾ Vgl. Anschütz, Lehrbuch der organischen Chemie (12. Aufl.), Bd. II, Teil I, S. 87.

Da aber die ebene Form den Vorzug des einfachen und besonders übersichtlichen Baues hat, so kann man sie bei Konfigurationsbetrachtungen zur Erleichterung der Denkarbeit benutzen¹⁾.

Als indirekter Beweis für die Richtigkeit der Mohrschen Anschauung ließe sich das Norpinan anführen. Im Norpinan sind die Sesselform und die Wannenform zusammen enthalten (IV). Das Norpinan, ebenso wie das Pinan, lassen sich „umklappen“, aber im Gegensatz zum Cyclohexan nur einseitig. Dabei kann als Zwischenstufe (V) die zweiseitige Liegesesselform auftreten, niemals aber die ebene Form eines der beiden, zwillingsartig verbundenen Cyclohexanringe.

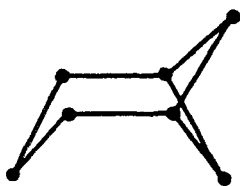


Fig. 4 (IV)

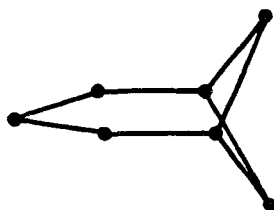


Fig. 5 (V)

Die Kohlenstoffe in der Wannenform (III) des Cyclohexans sind außerdem spannungslos zwischen zwei Endpunkten drehbar. Bei der Drehung nähern sich je zwei, an benachbarten Kohlenstoffen in cis-trans-Stellung befindliche Wasserstoffe bis zu einem bestimmten Wendepunkt, um sich alsdann wieder voneinander zu entfernen. Diese spezielle Lage (im Wendepunkt) von cis-trans-Substituenten an benachbarten Kohlenstoffatomen des beweglichen Cyclohexanringes bezeichnet Bredt²⁾ als meso-trans-Stellung.

Diels und Alder³⁾ machen über die Spannungsverhältnisse in bicyclischen Systemen mit aus zwei Gliedern bestehenden Brücken, folgende Angaben:

„Eine Modellbetrachtung des 1,4-Endo-äthylen-cyclohexans (a) läßt erkennen, daß in diesem die bewegliche Form (III) des

¹⁾ J. Bredt, Wüllnerfestschrift, S. 97. Vgl. W. Hückel, Der gegenwärtige Stand der Spannungstheorie S. 25.

²⁾ Ann. Chem. **437**, 7 (1924).

³⁾ Ann. Chem. **478**, 142 (1930).

Cyclohexanringes 3-mal realisiert ist. Und zwar ist für diese bewegliche Form die Normallage festgehalten, da durch die eingebaute Brücke die Drehbarkeit von C nahezu¹⁾ vollständig aufgehoben ist.

Nun sind nach der Vorstellung von Bredt 1:2 Dicarbonsäuren mit starren Ringsystemen in der cis-trans-Form nicht befähigt Anhydride zu bilden.

So vermögen cis-trans-Trimethylen-, cis-trans-Tetramethylen-cis-trans-Pentamethylen-dicarbonsäure²⁾ und auch cis-trans- $\Delta^{3,5}$ -Dihydro-o-phthalsäure nicht in Anhydride überzugehen, während sich andererseits gewisse trans-Formen anhydrierten o-Phthalsäuren leicht in meso-trans-Anhydride verwandeln.“

„Die Richtigkeit der im vorstehenden kurz skizzierten Bredtschen Anschauung wird durch das Ergebnis unserer Untersuchung bestätigt.“ Cis-Endo-äthylen-hexahydro-phthalsäure (a) läßt sich leicht in die entsprechende trans-Säure (b) umlagern:

¹⁾ Dies. Journ. (2) 98, 331, Anm. 1 (1918).

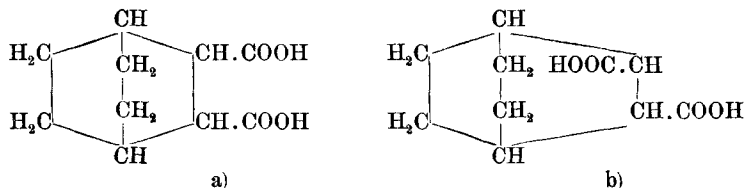
²⁾ Bei Hückel: Theoretische Grundlagen der organischen Chemie. Bd. I, S. 68 (2. Auflage) heißt es:

„So entsteht aus der cis-Cyclopentan-1, 2-dicarbonsäure (Perkin, Journ. Chem. Soc., London 65, 588 (1894) glatt ein innermolekulares Anhydrid. Aus der trans-Säure dagegen entsteht nur ein hochmolekulares Anhydrid, die in trans-Stellung befindlichen Carboxyle reagieren nicht miteinander.“

Diese Darstellung von Hückel macht den Eindruck, als ob Perkin das von ihm gewonnene zweite Anhydrid als hochmolekular angesehen hätte. Dies ist aber nicht der Fall, wie aus den eigenen Worten von Perkin hervorgeht. Perkin sagt (a. a. O., S. 980), nachdem er die Darstellung des Anhydrids eingehend beschrieben hat:

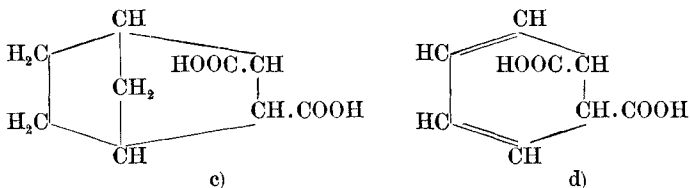
„The analogy between the dimethyl-succinic acid, the hexahydro-phthalic acids and the pentamethylen-dicarboxylic acids is now complete, the only remarkable point being that whereas the anhydrides of the trans-modifications of the two first-named acids are so easily formed, trans-pentamethylen-dicarboxylic acid can only be converted into its anhydride with considerable difficulty“.

An Hand des Vergleichs von diesem zweiten Perkin'schen Anhydrid mit Dehydrocamphersäure-anhydrid hat dann Bredt die Schlußfolgerung gezogen, daß diese hochmolekular seien. (Ann. Chem. 437, 9 (1924), vgl. Stereochemie von Freudenberg, S. 626.



„Es ist trotz vieler Versuche nicht gelungen, diese trans-Säure in ein normales Anhydrid überzuführen, wie es sich so leicht bei der trans-Hexahydro-o-phthalsäure bildet. Ebenso hat es sich als unmöglich erwiesen, die trans-Endo-methylen-hexahydro-phthalsäure (c) in ein Anhydrid zu verwandeln. In beiden Systemen ist durch die Einlagerung der Brücken die Beweglichkeit des peripheren Cyclohexanringes aufgehoben, so daß eine räumliche Annäherung der Carboxyle aus der cis-trans- in die meso-trans-Lage nicht mehr möglich ist. Damit entfällt die Voraussetzung für die Anhydridbildung in beiden Fällen.“

Es ist bemerkenswert, daß die cis-trans- $\Delta^{3,5}$ -Dihydro-o-phthalsäure (d) ebenso wenig wie die cis-trans-Endo-äthylen-



hexahydro-phthalsäure (c) ein inneres Anhydrid gibt, obgleich in beiden Verbindungen die Kohlenstoffe noch eine geringe Beweglichkeit um ihre Axen aufweisen. Der Ausschlag dieser Bewegung ist aber nicht groß genug, um die Carboxyle in die meso-trans-Stellung zu bringen¹⁾.

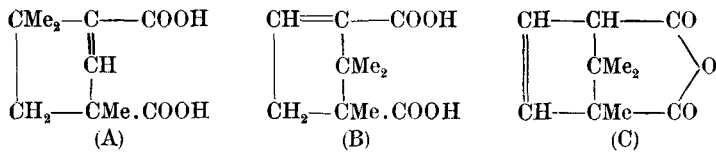
Wo kann nach der Bredtschen Regel im Anhydrid der Tetrahydro-isophthalsäure die ungesättigte Bindung **nicht** stehen?

Dehydro-isofenchosäure (A)²⁾ für sich oder mit Acetylchlorid erhitzt, gibt kein Anhydrid. Behandelt man Dehydro-

¹⁾ Meine Angabe, Ann. Chem **437**, 8 (1924), daß der Ring in der cis-trans- $\Delta^{3,5}$ -Dihydro-o-phthalsäure vollständig starr sei, ist dahin zu ändern. Br.

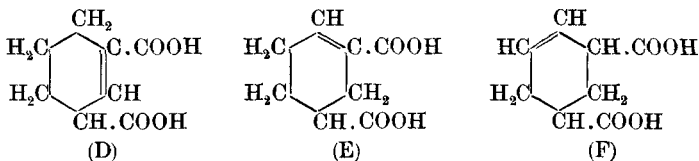
²⁾ Toivonen, Ann. Chem. **419**, 178 (1919).

camphersäure (B) in gleicher Weise, so bildet sie ebenso wenig ein eigenes normales Anhydrid, sondern lagert sich unter Verschiebung der Doppelbindung in Iso-dehydro-camphersäure-anhydrid (C) um¹⁾



Diese Verbindungen gehorchen also der Bredtschen Regel, daß eine Doppelbindung nicht am Brückenkopf stehen kann.

Im Gegensatz dazu nimmt W. H. Perkin²⁾ an, daß von den drei Tetrahydro-iso-phthalsäuren:



nur die Säure (D) ein Anhydrid bildet und daß die Säuren (E) und (F) beim Behandeln mit Essigsäure-anhydrid in das Anhydrid der Säure (D) umgelagert werden. Im Anhydrid der Säure (D) würde aber die doppelte Bindung am Brückenkopf liegen.

Man könnte nun zu der Annahme kommen, daß die Tetrahydro-iso-phthalsäure (D) zur Dehydro-iso-fenchosäure (A) in derselben Beziehung steht, wie die trans-Hexamethylen-1,2-dicarbonsäure zur trans-Pentamethylen-1,2-dicarbonsäure³⁾ und daß durch die Beweglichkeit des Sechsrings um die Tetraederachsen hier in beiden Fällen die Anhydridbildung ermöglicht wird.

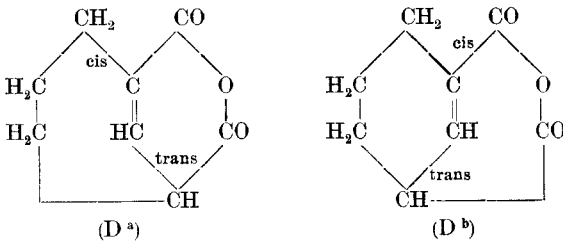
Dem widerspricht aber folgende Überlegung: Im Anhydrid der Tetrahydro-iso-phthalsäure (D^a, D^b) können zwei verschiedene ungesättigte Sechsringe, welche in cis-trans-Stellung geschlossen sind, enthalten sein, entweder der ungesättigte Hexamethylenring

¹⁾ Bredt, Ber. 35, 1286 (1902); Ann. Chem. 395, 26 (1913); 437, 1, 13 (1924).

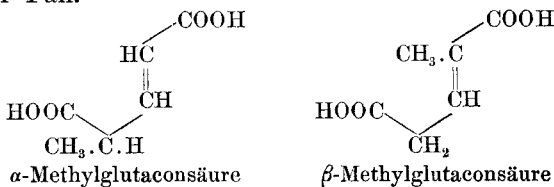
²⁾ Chem. Zentralbl. 1905, I, 1320; II, 474.

³⁾ Vgl. vorstehend.

oder der ungesättigte Glutarsäure-anhydrid-ring. Die ungesättigte Bindung bedingt den cis-trans-Schluß jedes dieser beiden Ringe.



Die Unhaltbarkeit der Formel (D^a) ist früher¹⁾ bereits ausführlich besprochen worden. Wäre die Formel (D^b) möglich, so sollten die Carboxyle der beiden Methyl-glutaconsäuren in der Fumarsäurestellung auch ein Anhydrid bilden. Das ist aber nicht der Fall.



Es ist daher anzunehmen, daß die Säure (D) ebenso wenig wie die Säure (A) ein innermolekulares Anhydrid bildet.

Zusammenfassung

Aus den stereochemischen Betrachtungen von Sachse-Mohr und Bredt und den experimentellen Untersuchungen der Spannungsverhältnisse in Bicyclo-heptan- und Bicyclo-octan-derivaten wird

1. geschlossen, daß Cyclohexan in den verschiedenen Zwischenstufen zwischen Wannen- und Sesselform niemals die uniplanare Form annimmt,
2. abgeleitet, daß auch ein achtliegender, ein Sauerstoffatom enthaltender Ring mit eingliedriger Brücke in 1,5-Stellung nicht gebildet werden kann, wenn sich in der Brücke eine Doppelbindung befindet.

¹⁾ Wüllner-Festschrift. Verlag B. G. Teubner in Leipzig (1905), S. 108.