

Über Konfigurationen von 1.4-Dioxan-Substitutionsprodukten¹

VON RANDOLPH RIEMSCHNEIDER

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem *

(Z. Naturforschg. 9 b, 745—751 [1954]; eingegangen am 19. Februar 1954)

Zur Diskussion der theoretisch möglichen Konfigurationen¹ von 1.4-Dioxan-Substitutionsprodukten lassen sich nicht nur der Sessel und „Wannen“, sondern unter Vernachlässigung der Tatsache, daß das Grundgerüst des 1.4-Dioxans nicht eben sein kann, auch ein vereinfachtes „ebenes Modell“ benutzen. An Hand dieser drei Modelle haben wir die Anzahl von Konfigurationen für 1.4-Dioxan-Substitutionsprodukte mit einem bis 8 untereinander gleichen und untereinander verschiedenen Substituenten ermittelt und verglichen. Ihre Verteilung auf die einzelnen Stellungsisomeren wird für die Sessel- und implizit auch für die „ebenen“ Konfigurationen von $C_4H_7O_2X$ bis $C_4O_2X_8$ angegeben.

Es werden Ergebnisse von Betrachtungen über die Konversion des 1.4-Dioxan-Sessels mitgeteilt. Für den Fall, daß 2 zueinander in Konversionsbeziehung stehende Sessel-Konfigurationen gleichzeitig ein Antipodenpaar sind, lassen sich dem Sessel-Konfigurations-Katalog für 1.4-Dioxan-Substitutionsprodukte mit einem bis 8 untereinander gleichen Substituenten 5 Beispiele entnehmen. Weitere Konfigurationspaare, die für die Bearbeitung der Frage von Interesse sind, ob sich 2 Konfigurationen eines Sessel-Konfigurationspaares nebeneinander nachweisen lassen, werden angegeben.

Die Zahl der theoretisch möglichen, vom 1.4-Dioxan ableitbaren stellungsisomeren Substitutionsprodukte mit einem bis 8 untereinander gleichen, voneinander unabhängigen Substituenten, $C_4H_7O_2X$ bis $C_4O_2X_8$, beträgt 26. Die Anzahl der zu diesen gehörenden Konfigurationen¹ ist wesentlich größer und hängt von dem sterischen Bau ab, den man dem Grundgerüst des 1.4-Dioxans zuschreibt. Den 26 Stellungsisomeren entsprechen:

a) 135 Konfigurationen, wenn der Sessel des 1.4-Dioxans (Abb. 1) zugrundegelegt wird; von diesen sind 60 Spiegelbilder;

b) 405 Konfigurationen, wenn mit den „Wannen“ des 1.4-Dioxans (Abb. 1) gearbeitet wird; von diesen sind 195 Spiegelbilder;

c) 75 Konfigurationen, wenn das von uns als vereinfacht angesehene „ebene“ Modell des 1.4-Dioxans verwendet wird; von diesen sind 30 Spiegelbilder.

Sowohl die unter a) genannten Sessel- als auch die unter b) genannten Wannen-Konfigurationen¹ der 1.4-Dioxan-Substitutionsprodukte mit einem bis 8 untereinander gleichen Substituenten lassen sich durch die unter c) genannten, als vereinfacht anzusehenden „ebenen“ Konfigurationen erfassen:

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

¹ In vorliegender Mitteilung arbeiten wir ausschließlich mit dem Begriff „Konfiguration“, auch wenn man den Begriff „Konstellation“ verwenden könnte.

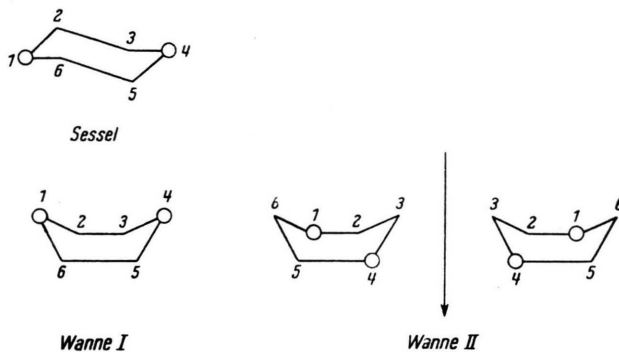


Abb. 1. Sessel und „Wannen“ des 1.4-Dioxans (nach Modellbetrachtungen an Stuart-Kalotten).

Im Sessel-Modell des 1.4-Dioxans verteilen sich die 6 Ringatome auf 2 zueinander parallele Ebenen, und zwar liegen die C-Atome 2 und 6 und das O-Atom 4 in der einen und die C-Atome 3 und 5 und das O-Atom 1 in der anderen Ebene.

Das Wannen-Modell des 1.4-Dioxans ist beweglich und läßt sich am besten durch eine Serie von ineinander übergehenden „Stufen“ beschreiben. Wenn man aus dieser Serie diejenigen „Stufen“ herausgreift, in denen von den 6 Ringatomen des 1.4-Dioxans, ohne Rücksicht ob C- oder O-Atome, 4 in einer Ebene liegen und 2 parallele in einer anscheinend ausgezeichneten Lage oberhalb dieser Ebene sich befinden, resultiert ein „Wannen-Zyklus“ (vgl. Abb. 3). Wir sprechen, bezogen auf den Wannen-Zyklus, nicht von „Stufen“, sondern von Wannen-Konfigurationen¹ und gehen bei der Darstellung dieser sog. Wannen-Konfigurationen von Wanne I und Wanne II aus, je nachdem ob das Grundgerüst symmetrisch ist oder nicht. Berechnet wurde die Anzahl dieser herausgegriffenen Wannen-Konfigurationen. Weitere theoretisch denkbare Zwischenstufen eines Wannen-Zyklus (Abb. 3) blieben unberücksichtigt.

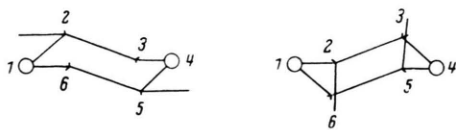


Abb. 2. Sessel-Konfigurationspaar eines 1,4-Dioxan-Substitutionsproduktes, $C_4H_6O_2X_2$, mit den Substituenten in 2,5-Stellung (*trans*): $2e5e \rightleftharpoons 2a5a$.

Bei einer gedachten Konversion des 1,4-Dioxan-Sessels, bei der z. B. die C-Atome 2 und 6 und das O-Atom 4 nach unten und die C-Atome 3 und 5 und das O-Atom 1 nach oben wandern¹, gehen je 2 Konfigurationen von 1,4-Dioxan-Substitutionsprodukten ineinander über, die wir zu Sessel-Konfigurationspaaren zusammenfassen. Von den Partnern eines solchen Konfigurationspaares bezeichnen wir die ursprüngliche Konfiguration als „Körper“ und die konvertierte als „Gegenkörper“. Im vorliegenden Beispiel hat der „Körper“ die Konfiguration $2e5e$ und der „Gegenkörper“ die Konfiguration $2a5a$, d. h. bei Konversion gehen alle e-gebundenen Substituenten in a-gebundene über und umgekehrt (e von equatorial, a von axial).

¹ Vgl. auch die Konversion des Cyclohexan-Sessels, Angew. Chem. **65**, 391 [1953] und Österr. Chemiker-Ztg. **55**, 163 [1954].

Schreibt man dem Sessel des 1,4-Dioxans und seiner Substitutionsprodukte, obgleich er sich am Modell (z. B. Stuart-Kalotten) als starr erweist, eine gewisse Beweglichkeit zu, so läßt sich eine Konversion formulieren, nach der je 2 Sessel-Konfigurationen ineinander übergehen (Abb. 2). Zwei solche in gedachter Konversions-Beziehung stehende Sessel-Konfigurationen, die entweder untereinander gleich oder verschieden² sein können, unterscheiden sich im Mittel nicht von einer „ebenen“ Konfiguration. Alle theoretisch möglichen Sessel-Konfigurationen der 1,4-Dioxan-Substitutionsprodukte lassen sich also als Partner einer Konversion zu sogenannten Sessel-Konfigurationspaaren zusammenfassen, und jedes dieser Sessel-Konfigurationspaare entspricht einer „ebenen“ Konfiguration.

Bei einer ähnlichen Konversion für die „Wannen“ des 1,4-Dioxans und seiner Substitutionsprodukte lassen sich je 6 Wannen-Konfigurationen¹ finden, die durch Konversion ineinander übergehen (Abb. 3) und sich im Mittel nicht von einer „ebenen“ Konfiguration unterscheiden. Sechs solcher Wannen-Konfigurationen, von denen entweder einige untereinander gleich oder aber alle voneinander verschieden sind, fassen wir zu einem sogenannten Wannen-Zyklus (Abb. 3) zusammen, und jedem Wannen-Zyklus läßt sich eine „ebene“ Konfiguration zuordnen. Es ist zu beachten, daß in einem solchen Wannen-Zyklus immer Wannen-Konfigurationen enthalten sind, die

² Vgl. Beispiel Abb. 2 und Übersicht Seite 749.

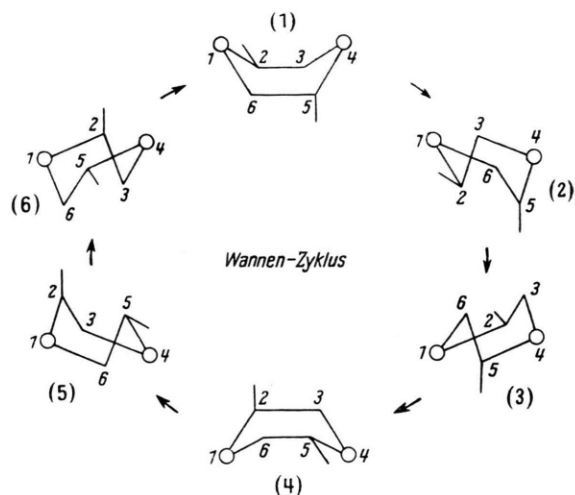


Abb. 3. Wannen-Zyklus eines 1,4-Dioxan-Substitutionsproduktes mit den Substituenten in 2,5-Stellung (*trans*).

Die 6 Wannen-Konfigurationen¹ sind so dargestellt, wie sie am Modell auseinander entstehen können (nach Betrachtungen an Stuart-Kalotten). Die Konfigurationen (1) und (4) gehören zu Wanne I, die anderen zu Wanne II, wie nach Drehung zu erkennen ist.

sich im sterischen Bau ihres Grundgerüsts unterscheiden: Wanne I und Wanne II. Vgl. Abb. 1 und Abb. 3. Auf theoretisch denkbare Beziehungen zwischen Sessel-Konfigurationspaaren und Wannen-Zyklen, die sich jeweils derselben „ebenen“ Konfiguration zuordnen lassen, soll hier nicht eingegangen werden.

Die Verteilung der Stellungsisomeren und der theoretisch möglichen Konfigurationen der 1,4-Dioxan-Substitutionsprodukte mit einem bis 8 untereinander gleichen, voneinander unabhängigen Substituenten auf $C_4H_7O_2X$ bis $C_4O_2X_8$ ist aus Tab. 1 ersichtlich.

Zur Berechnung der in Tab. 1 genannten Zahlen wurden folgende Formeln³ abgeleitet:

Stellungsisomere:

$$\frac{1}{64} (f_1^8 + 4f_1^6f_2 + 6f_1^4f_2^2 + 4f_1^2f_2^3 + 13f_2^4 + 24f_2^2f_4 + 12f_4^2) \quad (1)$$

³ Über die Ableitung der Formeln und die Berechnung der Zahlen nach diesen Formeln wird an anderer Stelle ausführlich berichtet. — Über die Berechnung von Isomeren- und Konfigurationszahlen nach ähnlichen Formeln vgl. Angew. Chem. **65**, 390 [1953].

⁴ Ohne Sp. bedeutet: Spiegelbilder werden nicht mitgezählt.

X-substituierte 1,4-Dioxane	Anzahl der Stellungs- isomeren (1) ^b	Anzahl der Konfigurationen							
		eben		Sessel ^e)		Wanne I ^e)		Wanne II ^e)	
		ohne Sp. ^c) (2) ^b	mit Sp. ^d) (3) ^b	ohne Sp. ^c) (3) ^b	mit Sp. ^d) (4) ^b	ohne Sp. ^c) (3) ^b	mit Sp. ^d) (4) ^b	ohne Sp. ^c) (4) ^b	mit Sp. ^d) (5) ^b
C ₄ H ₇ O ₂ X	1	1	2	2	4	2	4	4	8
C ₄ H ₆ O ₂ X ₂	4	7	10	10	16	10	16	16	32
C ₄ H ₅ O ₂ X ₃	4	7	14	14	28	14	28	28	56
C ₄ H ₄ O ₂ X ₄	7	14	22	22	38	22	38	38	76
C ₄ H ₃ O ₂ X ₅	4	7	14	14	28	14	28	28	56
C ₄ H ₂ O ₂ X ₆	4	7	10	10	16	10	16	16	32
C ₄ HO ₂ X ₇	1	1	2	2	4	2	4	4	8
C ₄ O ₂ X ₈	1	1	1	1	1	1	1	1	2
Insgesamt :	26	45	75	75	135	75	135	135	270

a) Die Berechnung der Konfigurationszahlen erfolgte unter der Voraussetzung, daß die der Berechnung zugrunde gelegten Modelle Sessel und „Wannen“ (Abb. 1) starr sind. Dies ist vor allem bei der Bewertung der Zahlen für Wannen-Konfigurationen¹ zu beachten, da die von uns berechneten Wannen-Konfigurationen¹ ja nur bestimmte herausgegriffene „Stufen“ von Wannen-Zyklen (Abb. 3) sind. Für Tab. 4 gilt Entsprechendes.

b) Bezieht sich auf die Nummer der Formel, nach der die Berechnung erfolgte.

c) Ohne Sp. bedeutet: Spiegelbilder werden nicht mitgezählt.

d) Mit Sp. bedeutet: Spiegelbilder werden mitgezählt.

e) Vgl. Abb. 1.

Tab. 1. X-substituierte 1,4-Dioxane: Zahlenmäßige Verteilung der Stellungsisomeren und ihrer theoretisch möglichen Konfigurationen auf C₄H₇O₂X bis C₄O₂X₈^a).

Konfigurationen:

$$\text{Eben ohne Sp.}^4 \quad \frac{1}{8}(f_1^8 + 7f_2^4), \quad (2)$$

$$\text{Eben mit Sp.}^5, \text{ Sessel ohne Sp., Wanne I ohne Sp.} \quad \frac{1}{4}(f_1^8 + 3f_2^4), \quad (3)$$

$$\text{Sessel mit Sp., Wanne I mit Sp., Wanne II ohne Sp.} \quad \frac{1}{2}(f_1^8 + f_2^4), \quad (4)$$

$$\text{Wanne II mit Sp.} \quad (f_1^8 + f_2^4). \quad (5)$$

Diese 5 Formeln lassen sich auch zur Berechnung der Anzahl von Stellungsisomeren bzw. Konfigurationen von 1,4-Dioxan-Substitutionsprodukten mit untereinander verschiedenen Substituenten verwenden. Da es sich im vorliegenden Falle um ein sehr einfaches Beispiel handelt, haben wir die Berechnung für Substitutionsprodukte mit einem bis 8 untereinander verschiedenen Substituenten durchgeführt: Tab. 4. Von den Angaben dieser Tabelle beansprucht die Anzahl für Substitutionsprodukte mit mehr als 3 verschiedenen Substituenten nur akademisches Interesse.

Neben den in Tab. 1 zusammengestellten Zahlen interessieren den Chemiker besonders die Zahlen für „ebene“ und Sessel-Konfigurationen in ihrer Verteilung auf die einzelnen Stellungsisomeren: Tab. 2. Die Zahlen der Tab. 2 waren nicht durch algebraische

Berechnung zu erhalten, sondern wurden aus unseren Konfigurations-Katalogen für Dioxan-Substitutionsprodukte gewonnen. Den Sessel-Konfigurations-Katalog für 1,4-Dioxan-Substitutionsprodukte C₄H₇O₂X bis C₄O₂X₈, den wir als Parallele zum Sessel-Konfigurations-Katalog für Cyclohexan-Substitutionsprodukte, C₆H₁₁X bis C₆X₁₂, ausgestellt haben⁶, geben wir in Tab. 3 nur teilweise wieder, und zwar für Konfigurationen der Summenformel C₄H₂O₂X₆. Die von uns für Cyclohexan-Substitutionsprodukte verwendete Bezeichnungsweise⁶ haben wir sinngemäß auf 1,4-Dioxan-Substitutionsprodukte übertragen, da Modellbetrachtungen gezeigt haben, daß die Vorstellungen über den Sessel des Cyclohexans auch für den Sessel des 1,4-Dioxans Gültigkeit haben⁷. Darüber hinaus ist der Sessel für 1,4-Dioxan durch physikalische Messungen nachgewiesen⁸.

Mit der Aufstellung des in Tab. 3 teilweise wiedergegebenen Sessel-Konfigurations-Kataloges erfolgte gleichzeitig die Ordnung der Konfigurationen zu Sessel-Konfigurationspaaren. Diese Anordnung ist vorteilhaft, wenn man der Frage nachgehen will, ob sich 2 Sessel-Konfigurationen eines solchen Paares

⁵ Mit Sp. bedeutet: Spiegelbilder werden mitgezählt.

⁶ Vgl. Mitt. XXI der Reihe „Zur Chemie von Polyhalocyclohexanen“, Abschnitt I, 4, und Mitt. XXX, Österr. Chemiker-Ztg. 55, 161 [1954].

⁷ Vgl. Abb. 1 dieser Arbeit mit Abb. 1 und 6 sowie Tafel 5 der Mitt. XXX, l. c. ⁶.

⁸ z. B. J. Boeseken, F. Tellegen u. P. C. Henriquez, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 54, 733 [1935].

Lfd. Nr.	Substituenten		Anzahl der <i>ebenen</i> und <i>Sessel</i> -Konfigurationen		
	Zahl	Stellung	<i>Sessel</i> „Körper“, gleichzeitig vereinfacht <i>eben</i> ^{b)} B. (+ Sp.) ^{c)}	<i>Sessel</i> „Gegenkörper“ B. (+ Sp.) ^{c)}	<i>Sessel</i> B. (+ Sp.) ^{c)}
1	1	2	1 (+1)	+ 1 (+1)	2 (+2)
2	2	2.2	1	+ (+1)	1 (+1)
3		2.3	2 (+1)	+ 1 (+2)	3 (+3)
4		2.5	2 (+1)	+ 1	3 (+1)
5		2.6	2 (+1)	+ 1	3 (+1)
6	3	2.2.3	1 (+1)	+ 1 (+1)	2 (+2)
7		2.2.5	1 (+1)	+ 1 (+1)	2 (+2)
8		2.2.6	1 (+1)	+ 1 (+1)	2 (+2)
9		2.3.5	4 (+4)	+ 4 (+4)	8 (+8)
10	4	2.2.3.3	1	+ (+1)	1 (+1)
11		2.2.5.5	1		1
12		2.2.6.6	1		1
13		2.2.3.5	2 (+2)	+ 2 (+2)	4 (+4)
14		2.2.3.6	2 (+2)	+ 2 (+2)	4 (+4)
15		2.2.5.6	2 (+2)	+ 2 (+2)	4 (+4)
16		2.3.5.6	5 (+2)	+ 2 (+1)	7 (+3)
17	5	2.2.3.3.5	1 (+1)	+ 1 (+1)	2 (+2)
18		2.2.3.5.5	1 (+1)	+ 1 (+1)	2 (+2)
19		2.2.3.6.6	1 (+1)	+ 1 (+1)	2 (+2)
20		2.2.3.5.6	4 (+4)	+ 4 (+4)	8 (+8)
21	6	2.2.3.3.5.5	1	+ (+1)	1 (+1)
22		2.2.3.3.5.6	2 (+1)	+ 1 (+2)	3 (+3)
23		2.2.3.5.5.6	2 (+1)	+ 1	3 (+1)
24		2.2.3.5.6.6	2 (+1)	+ 1	3 (+1)
25	7	2.2.3.3.5.5.6	1 (+1)	+ 1 (+1)	2 (+2)
26	8	2.2.3.3.5.5.6.6	1		1

a) Unter B. zählen wir die Bilder der asymmetrischen Konfigurationen und dazu die symmetrischen Konfigurationen (bei denen wir ja keine Bilder und Spiegelbilder im Sinne des Chemikers unterscheiden können).

b) Da wir unter „Körper“ alle Sessel-Konfigurationspaare zählen (auch diejenigen, bei denen „Körper“ und „Gegenkörper“ identisch sind) und sich jedes Sessel-Konfigurationspaar zu einer ebenen Konfiguration vereinfachen läßt, ist die Spalte „Sessel Körper“ gleichzeitig die Spalte für vereinfachte ebene Konfigurationen.

c) Unter (+ Sp.) sind die Spiegelbilder gesondert aufgeführt, womit gleichzeitig die Anzahl der Antipodenpaare angegeben ist. Vgl. a).

Tab. 2. Zahlenmäßige Verteilung der theoretisch möglichen ebenen und Sessel-Konfigurationen von X-substituierten 1.4-Dioxanen $C_4H_7O_2X$ bis $C_4O_2X_8$ auf die 26 Stellungsisomeren, unter getrennter Berücksichtigung der Bilder (B.)^{a)} und Spiegelbilder (Sp.).

nebeneinander nachweisen bzw. isolieren lassen. Auf die Aufstellung des Wannen-Konfigurations-Kataloges, in welchem wir die Konfigurationen nach ihrer Zugehörigkeit zu den einzelnen Wannen-Zyklen ordnen müßten, haben wir verzichtet, da bisher keine Wannen-Konfiguration (mit voneinander unabhängigen Substituenten) nachgewiesen werden konnte. „Vereinfachte ebene“ Konfigurationen lassen sich bei richtiger Vereinfachung aus der Spalte „Körper“ des Sessel-Konfigurations-Kataloges ablesen (Tab. 3)⁹.

⁹ Näheres in Mitt. XXI, Abschnitt II, 2b, l. c.⁶.

Die erwähnte Parallele zwischen 1.4-Dioxan- und Cyclohexan-Substitutionsprodukten geht noch weiter: Für 1.4-Dioxan-Substitutionsprodukte lassen sich dieselben Übergangsmöglichkeiten für eine Konversion „Sessel $\rightleftharpoons$ Sessel“ formulieren wie für Cyclohexan-Substitutionsprodukte. In der folgenden *Übersicht* über diese „Konversionsmöglichkeiten“ wurden die symmetrischen Konfigurationen und die Antipodenpaare der asymmetrischen Konfigurationen mit römischen Zahlen, die Partner eines Antipodenpaares zusätzlich mit a und b bezeichnet, und zwar die Bilder mit a und die Spiegelbilder mit b:

„Körper“	„Gegenkörper“
2.2.3.3.5.5. Ia. e a e a e a	2.2.3.3.5.5. Ib. e a e a e a
2.2.3.3.5.6 Ia. e a e a e e Ib. e a e a e e IIa. e a e a e a	2.2.3.3.5.6 IIIb. a e a e a a IIIa. a e a e a a IIb. e a e a e a
2.2.3.5.5.6 I. e a e e a e IIa. e a e e a a IIb. e a e e a a	2.2.3.5.5.6 III. a e a a e a
2.2.3.5.6.6 I. e a e e e a IIa. e a e e e a IIb. e a e e e a	2.2.3.5.6.6 III. a e a a a e

Tab. 3. Die theoretisch möglichen Sessel-Konfigurationen von 1,4-Dioxan-Substitutionsprodukten der Summenformel $C_4H_2O_2X_6$.

Erläuterung zu Tab. 3. Die arabischen Ziffern in den Spalten „Körper“ und „Gegenkörper“ geben die Stellung der Substituenten am Ring an. Wir benutzen sie als Überschriften für die zu jedem Stellungsisomeren gehörenden Buchstabenkolonnen. Durch Kombinieren der Ziffern mit den darunterstehenden Buchstaben e bzw. a lassen sich die *vollständigen* Konfigurations-Bezeichnungen ablesen. Der Übersichtlichkeit halber sind die Konfigurationen für jedes Stellungsisomere mit römischen Zahlen durchnummeriert, und zwar haben die Bezeichnungen für zusammengehörende optische Antipoden jeweils dieselbe römische Nummer und sind durch Zusatz von a bzw. b als Bilder bzw. Spiegelbilder gekennzeichnet. In den Bezeichnungen für optische Antipoden sind die Substituenten, die sich oberhalb ihres zugehörigen C-Atoms befinden, mittels Fettdruck hervorgehoben: e bzw. a bedeutet also e bzw. a oben.

Überführung einer symmetrischen Konfiguration:

- | | |
|---|---------------------------|
| | Anzahl der
Konf.-Paare |
| 1. in sich selbst: | |
| Körper (I) $\rightleftharpoons$ Gegenkörper (I) | 5 ¹¹ |
| 2. in eine andere symmetrische Konfiguration: | |
| Körper (II) $\rightleftharpoons$ Gegenkörper (III) | 5 ¹² |
| Überführung einer asymmetrischen Konfiguration ¹⁰ : | |
| 3. in sich selbst: | |
| Körper (IVa) $\rightleftharpoons$ Gegenkörper (IVa) bzw. | |
| Körper (IVb) $\rightleftharpoons$ Gegenkörper (IVb) | 10 ¹² |
| 4. in eine andere asymmetrische Konfiguration: | |
| a) Körper und Gegenkörper sind Bild und Spiegelbild des gleichen Antipodenpaares: | |
| Körper (Va) $\rightleftharpoons$ Gegenkörper (Vb) | 5 ¹³ |
| b) Körper und Gegenkörper sind Bild und Spiegelbild verschiedener Antipodenpaare: | |
| Körper (VIa) $\rightleftharpoons$ Gegenkörper (VIIb) bzw. | |
| Körper (VIIb) $\rightleftharpoons$ Gegenkörper (VIIa) | 50 ¹² |

Wie oft die genannten Übergangsmöglichkeiten für die Konfigurationen der 1,4-Dioxan-Substitutionsprodukte mit einem bis 8 untereinander gleichen, voneinander unabhängigen Substituenten theoretisch zu erwarten sind, wurde unter „Anzahl der Konfigurationspaare (Konf.-Paare)“ angegeben. Besonderes Interesse beansprucht die unter 4a genannte Möglichkeit. Die entsprechenden Konfigurationen sind: $2e_a \rightleftharpoons 2e_a$, $2e_3a \rightleftharpoons 2e_3a$, $2e_a3e_a \rightleftharpoons 2e_a3e_a$, $2e_a3e_a5e_a \rightleftharpoons 2e_a3e_a5e_a$, $2e_a3e_a5e_6a \rightleftharpoons 2e_a3e_a5e_6a$ (vgl. Abb. 4). In Tab. 5 sind die dem Sessel-Konfigurations-Katalog für 1,4-Dioxan-Substitutionsprodukte $C_4H_2O_2X$ bis $C_4O_2X_8$ entnommenen Konfigurationen zusammengestellt, bei denen sich „Körper“ und „Gegenkörper“ nur durch die Lage eines einzigen Substituenten

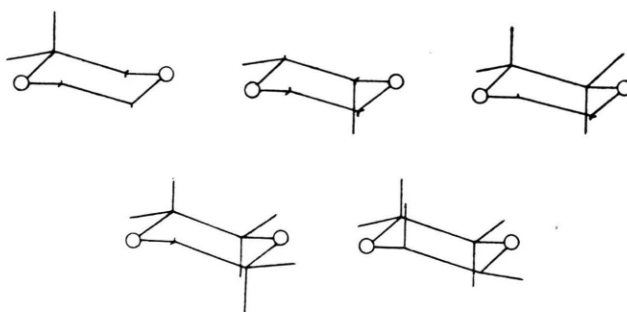


Abb. 4. Die Bilder der 5 Konfigurationspaare, die gleichzeitig Antipodenpaare sind.

unterscheiden, in Tab. 6 diejenigen, die bei Konversion in sich selbst übergehen und von denen ausgehend man durch geeignete Heterosubstitution zu Konfigurationspaaren gelangen kann, bei denen „Körper“ und „Gegenkörper“ nicht mehr identisch sind,

z. B. von $2e_3e_5a_6a(X)$ ausgehend:
 $2e_3a_5a_6a(X)$

$2e_3e(Br)5a_6a(Cl) \rightleftharpoons 2a_3a(Br)5e_6e(Cl)$,
 $2e_3e(Br)5a_6a(Cl) \rightleftharpoons 2a_3a(Br)5e_6e(Cl)$.

Die in Tab. 5 zusammengestellten und die aus Abb. 4 und Tab. 6 ableitbaren Konfigurationspaare sind von

¹⁰ Die Denkmöglichkeit, daß „Körper“ und „Gegenkörper“ beide Bilder bzw. beide Spiegelbilder verschiedener Antipodenpaare sind:

Körper (VIII a) $\rightleftharpoons$ Gegenkörper (IX a) bzw.
Körper (VIII b) $\rightleftharpoons$ Gegenkörper (IX b)

ist wegen unserer speziellen Definition für Bild und Spiegelbild für Konfigurationen mit einer dem Cyclohexan entsprechenden Konversion nicht formulierbar. Vgl. auch Tab. 3 dieser Arbeit und Angew. Chem. 65, 390 [1953].

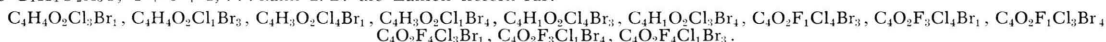
¹¹ Siehe Tab. 6, lfd. Nr. 3, 4, 6, 7 und 10.

¹² Beispiele in Tab. 3.

¹³ Vgl. Abb. 4 und Seite 749.

Indizes ^{a)}		Berechnet nach Formel ^{b)}				
		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
8 + 0	C ₄ H ₈ O ₂	1	1	1	1	2
7 + 1	C ₄ H ₇ O ₂ X	1	1	2	4	8
6 + 2	C ₄ H ₆ O ₂ X ₂	4	7	10	16	32
5 + 3	C ₄ H ₅ O ₂ X ₃	4	7	14	28	56
4 + 4	C ₄ H ₄ O ₂ X ₄	7	14	22	38	76
6 + 1 + 1	C ₄ H ₆ O ₂ XY	4	7	14	28	56
5 + 2 + 1	C ₄ H ₅ O ₂ X ₂ Y	9	21	42	84	168
4 + 3 + 1	C ₄ H ₄ O ₂ X ₃ Y	13	35	70	140	280
4 + 2 + 2	C ₄ H ₄ O ₂ X ₂ Y ₂	21	63	114	216	432
3 + 3 + 2	C ₄ H ₃ O ₂ X ₃ Y ₂	22	70	140	280	560
5 + 1 + 1 + 1	C ₄ H ₅ O ₂ XYZ	15	42	84	168	336
4 + 2 + 1 + 1	C ₄ H ₄ O ₂ X ₂ YZ	30	105	210	420	840
3 + 3 + 1 + 1	C ₄ H ₃ O ₂ X ₃ YZ	37	140	280	560	1120
3 + 2 + 2 + 1	C ₄ H ₃ O ₂ X ₂ Y ₂ Z	51	210	420	840	1680
2 + 2 + 2 + 2	C ₄ H ₂ O ₂ X ₂ Y ₂ Z ₂	75	336	648	1272	2544
4 + 1 + 1 + 1 + 1	C ₄ H ₄ O ₂ XYZT	51	210	420	840	1680
3 + 2 + 1 + 1 + 1	C ₄ H ₃ O ₂ X ₃ YZT	87	420	840	1680	3360
2 + 2 + 2 + 1 + 1	C ₄ H ₃ O ₂ X ₂ Y ₂ ZT	120	630	1260	2520	5040
3 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1	C ₄ H ₃ O ₂ XYZTUV	150	840	1680	3360	6720
2 + 2 + 1 + 1 + 1 + 1	C ₄ H ₂ O ₂ X ₂ YZTU	207	1260	2520	5040	10080
2 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1	C ₄ H ₂ O ₂ XYZTUV	360	2520	5040	10080	20160
1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1	C ₄ HO ₂ XYZTUVW	630	5040	10080	20160	40320

a) Die Indizes der H-Atome und der 7 Substituenten X bis W wurden gesondert aufgeführt, um zum Ausdruck zu bringen, daß, wenn auch die hier aufgeführten H-Atome durch Substituenten ersetzt und außerdem die Indizes untereinander vertauscht werden, die Anzahlen für Stellungsisomere und deren theoretisch mögliche Konfigurationen für alle beliebigen Summenformeln ablesbar sind. Die Zeile C₄H₄O₂X₃Y, 4 + 3 + 1, ... kann z. B. die Zahlen liefern für:



Die Summe der aufgeführten Indizes ist immer 8, da sie den 8 substituierten Stellen des 1,4-Dioxans entsprechen.

b) Vgl. S. 746–747 u. Tab. 1, Fußnote a.

Tab. 4. Die Anzahl von Stellungsisomeren und Konfigurationen für 1,4-Dioxan und 1,4-Dioxan-Substitutionsprodukte mit einem bis 8 untereinander verschiedenen Substituenten: C₄H₈O₂ und C₄H₇O₂X bis C₄HO₂XYZTUVW.

Lfd. Nr.	Summenformel	„Körper“	„Gegenkörper“
1	C ₄ H ₇ O ₂ X	2e 2e	2a 2a
2	C ₄ H ₅ O ₂ X ₃	2ea3e 2ea3e	2ae3a 2ae3a
3		2ea5e 2ea5e	2ae5a 2ae5a
4		2ea6e 2ea6e	2ae6a 2ae6a
5	C ₄ H ₃ O ₂ X ₅	2ea3ea5e 2ea3ea5e	2ae3ae5a 2ae3ae5a
6		2ea3e5ea 2ea3e5ea	2ae3a5ae 2ae3a5ae
7		2ea3e6ea 2ea3e6ea	2ae3a6ae 2ae3a6ae
8	C ₄ HO ₂ X ₇	2ea3ea5ea6e 2ea3ea5ea6e	2ae3ae5ae6a 2ae3ae5ae6a

Tab. 5. Die theoretisch möglichen Sessel-Konfigurationspaare von 1,4-Dioxan-Substitutionsprodukten mit einem bis 8 untereinander gleichen Substituenten, deren Partner sich nur durch die Lage eines einzigen Substituenten unterscheiden.

Lfd. Nr.	Summenformel	„Körper“
1	C ₄ H ₆ O ₂ X ₂	2e5a 2e5a
2		2e6a 2e6a
3	C ₄ H ₄ O ₂ X ₄	2ea5ea 2ea6ea
4		2e3e5a6a 2e3e5a6a
5		2e3a5e6a 2e3a5e6a
6		2e3a5a6e 2e3a5a6e
7		2ea3e5ea6a 2ea3e5ea6a
8	C ₄ H ₂ O ₂ X ₆	2ea3e5a6ea 2ea3e5a6ea
9		2ea3e5a6ea 2ea3e5a6ea
10	C ₄ O ₂ X ₈	2ea3ea5ea6ea

Tab. 6. Die theoretisch möglichen Sessel-Konfigurationen von 1,4-Dioxan-Substitutionsprodukten mit einem bis 8 untereinander gleichen Substituenten, die bei Konversion in sich selbst übergehen.

Interesse, wenn man der Frage nachgehen will, ob sich 2 zueinander in Konversionsbeziehung stehende Sessel-Konfigurationen von 1.4-Dioxan-Substitutionsprodukten nebeneinander nachweisen lassen⁶.

Die in vorliegender Arbeit für 1.4-Dioxan-Substitutionsprodukte angestellten Überlegungen und Berechnungen haben auch für Substitutionsprodukte von Grundkörpern mit anderen *para*-ständigen 2-wertigen Heteroatomen im Sechsring Gültigkeit, z. B. für 1.4-Dithian-Substitutionsprodukte. Für Substitutionsprodukte mit *meta*- oder *ortho*-ständigen Heteroatomen im Ring, z. B. vom 1.3-Dioxan und 1.2-Diselenan, lassen sich, wenn man für das Grundgerüst dieser Verbindungen ebenfalls Sessel und „Wannen“ in Betracht zieht, analoge Überlegungen anstellen. Mit Hilfe der in Tab. 7 zusammengestellten Formeln kann die Anzahl von Stellungsisomeren und theoretisch möglichen Konfigurationen solcher Verbindungen berechnet werden.

Sechsring-Heterocyclen mit 2 zweiwertigen Heteroatomen in 1.3-Stellung (z. B. 1.3-Dioxan):

Stellungsisomere:

$$\begin{aligned} \frac{1}{32} (f_1^8 + 4f_1^6f_2 + 8f_1^4f_2^2 + 8f_1^2f_2^3 + 3f_2^4 + 2f_1^4f_4 \\ + 4f_1^2f_2f_4 + 2f_2^2f_4) \end{aligned} \quad (6)$$

Konfigurationen¹:

$$\text{eben ohne Sp.}^a) \quad \frac{1}{4} (f_1^8 + 2f_2^4 + f_1^4f_2^2) \quad (7)$$

$$\text{eben mit Sp.}^b) \quad \frac{1}{2} (f_1^8 + f_2^4) \quad (4)$$

$$\text{Sessel ohne Sp., Wanne I ohne Sp.} \quad \frac{1}{2} (f_1^8 + f_1^4f_2^2) \quad (8)$$

$$\text{Sessel mit Sp., Wanne I mit Sp., Wanne II ohne Sp.} \quad f_1^8 \quad (9)$$

$$\text{Wanne II mit Sp.} \quad 2f_1^8 \quad (10)$$

Sechsring-Heterocyclen mit 2 zweiwertigen Heteroatomen in 1.2-Stellung (z. B. 1.2-Diselenan):

Stellungsisomere:

$$\begin{aligned} \frac{1}{32} (f_1^8 + 4f_1^6f_2 + 6f_1^4f_2^2 + 4f_1^2f_2^3 + 5f_2^4 \\ + 8f_2^2f_4 + 4f_4^2) \end{aligned} \quad (11)$$

Konfigurationen¹:

$$\text{eben ohne Sp.}^a) \quad \frac{1}{4} (f_1^8 + 3f_2^4) \quad (3)$$

$$\text{eben mit Sp.}^b) \text{ Wanne I ohne Sp.} \quad \frac{1}{2} (f_1^8 + f_2^4) \quad (4)$$

$$\text{Sessel ohne Sp., Wanne I mit Sp., Wanne II ohne Sp.} \quad f_1^8 \quad (9)$$

$$\text{Sessel mit Sp., Wanne II mit Sp.} \quad 2f_1^8 \quad (10)$$

a) Ohne Sp. bedeutet: Spiegelbilder werden nicht mitgezählt.

b) Mit Sp. bedeutet: Spiegelbilder werden mitgezählt.

Tab. 7. Formeln zur Berechnung der Anzahl von Stellungsisomeren und Konfigurationen der Substitutionsprodukte von Sechsring-Heterocyclen mit 2 zweiwertigen Heteroatomen in 1.3- oder 1.2-Stellung.

α -, β - und γ -1.2-Dibrom-3.4.5.6-tetrachlor-cyclohexan der Konfiguration: e.e(Br)e.e.a.a(Cl), e.e(Br)e.e.e.e(Cl) und e.a(Br)a.a.e.e(Cl)^{1,2}

Von R. RIEMSCHEIDER und S. BÄKER³

Freie Universität Berlin-Dahlem

(Z. Naturforschg. 9b, 751—753 [1954]; eingegangen am 21. April 1954)

Im Folgenden wird über die *Konstitution* und *Konfiguration* von drei Dibromtetrachlor-cyclohexan-Isomeren berichtet, die wir durch gleichzeitige Addition von Brom und Chlor an Benzol hergestellt haben: C₆H₆Cl₄Br₂ vom Schmp. 166°, 285° und 123°⁴.

Die Tatsache, daß bei der Behandlung von γ -C₆H₆Cl₄Br₂ mit *l*-Brucin kein optisch aktives Reaktionsprodukt resultiert, spricht für das Vorliegen einer Konversion.

Die nach Entstehung der C₆H₆Cl₄Br₂-Isomeren zu erwartende 1.2.3.4.5.6-Stellung der Halogenatome ließ sich durch ihr Verhalten gegenüber Zinkstaub bestätigen. Die Br-Atome befinden sich in 1.2- (und nicht in 1.4-) Stellung, da wir die genannten

¹ Gleichzeitig Mitt. XXIX der Reihe „Zur Chemie von Polyhalocyclohexanen“.

C₆H₆Cl₄Br₂-Isomeren auch durch Addition von Brom an die bei 30—31° und 52—53° schmelzenden Isome-

² Über die Bezeichnung von Sessel-Konfigurationen vgl. Mitt. XXI und Mitt. XXX, Österr. Chemiker-Ztg. 55, 162 [1954].

³ *Anschrift für den Schriftwechsel*: Prof. Dr. R. Riemscheider, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

⁴ Z. Naturforschg. 8b, 617, 701 [1953].