

## Die Stabilitätsreihenfolge der stereoisomeren Hydrindan- und Hydrindanon-Verbindungen

Von G. QUINKERT\*

Die in den letzten Jahren systematisch und mit grossem Erfolg ausgeweitete Konstellationsanalyse<sup>1</sup> stellt einmal ein Hilfsmittel dar, die Richtung und Leichtigkeit von Reaktionsabläufen zu deuten und gegebenenfalls vorauszusagen, und gibt ausserdem Auskunft über die Stabilitätsreihenfolge verschiedener geometrischer Isomeren. Diese moderne Betrachtungsweise geht von der Geometrie einfacher organischer Moleküle aus, die mit Hilfe verschiedenartiger physikalischer Strukturbestimmungen<sup>2</sup> ermittelt werden kann, und basiert auf der Erkenntnis, dass die chemischen und physikalischen Eigenarten eines Moleküls in einem ursächlichen Zusammenhang mit dessen als bevorzugt erkannter Konstellation stehen.

Zur Ermittlung des Energiegehaltes eines Stereoisomeren gilt es, die Geometrie des Grundgerüsts in bekannte Konstellationen ganz einfacher Moleküle aufzulösen. Als geeignete Bezugssysteme dienen die Rotationsisomeren des Äthans<sup>3</sup> mit maximaler («staggered» Konstellation) bzw. minimaler Stabilität («eclipsed» Konstellation) oder die drei durch ihren Energiegehalt charakterisierten «staggered», «skew» und völlig «eclipsed» Rotationsisomeren des *n*-Butans<sup>4</sup>.

\* Organisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule, Braunschweig.

<sup>1</sup> D. H. R. BARTON und R. C. COOKSON, *Quart. Rev.* **10**, 44 (1956); dort weitere Literaturangaben. – W. G. DAUBEN und K. S. PITZER in *Steric Effects in Organic Chemistry* (M. S. Newman, John Wiley & Sons, New York 1956). – W. KLYNE, *Progress in Stereochemistry* (Butterworth, London 1954).

<sup>2</sup> J. C. MC COUBREY und A. R. UBBELOHDE, *Quart. Rev.* **5**, 36 (1951). – E. A. BRAUDE und F. C. NACHOD, *Determination of Organic Structures by Physical Methods* (Academic Press, New York 1955).

<sup>3</sup> J. C. MC COUBREY und A. R. UBBELOHDE, *Quart. Rev.* **5**, 36 (1951). – S. MIZUSHIMA, *Internal Rotations and the Structure of Molecules* (Academic Press, New York 1954).

<sup>4</sup> Es wird hier die in der englischen Fachliteratur gebräuchliche Nomenklatur verschiedener Rotationsisomere verwendet. Die geometrische Definition der in diesem Zusammenhang interessierenden verschiedenen Konstellationen des Äthans bzw. *n*-Butans geht aus nachfolgender Übersicht hervor:

Äthan

«staggered» Konstellation (A): 3 gleichartige H-C-C-H-Gruppierungen sind coplanar transoid orientiert;

«eclipsed» Konstellation (B): 3 gleichartige H-C-C-H-Gruppierungen sind coplanar cisoid orientiert;

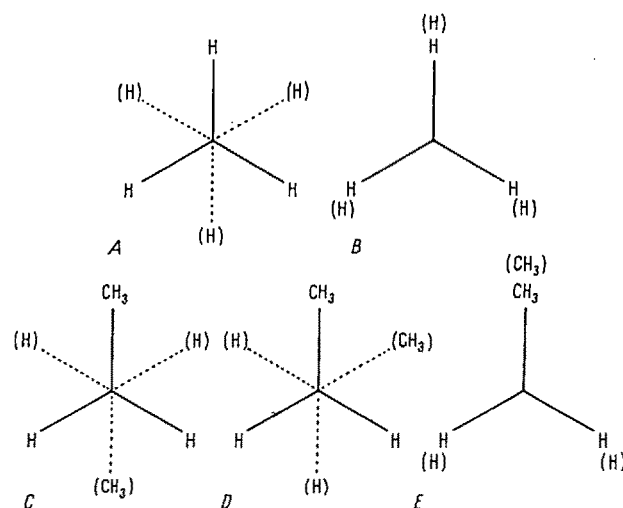
*n*-Butan

«staggered» Konstellation (C): Die CH<sub>3</sub>-C-C-CH<sub>3</sub>-Gruppierung ist coplanar transoid orientiert;

«skew» Konstellation (D): Die H-C-C-H-Gruppierung ist coplanar transoid orientiert.

Man untersucht also, um welchen Winkel die an zwei benachbarten C-Atomen befindlichen Valenzen in der senkrecht zu ihrer Verbindungslinie orientierten Projektionsebene gegeneinander verdreht sind, bzw. man teilt das betreffende Molekül in die maximale Anzahl von *n*-Butan-Bruchstücken und ermittelt die Häufigkeit und den Charakter ihrer Konstellationen. So erfährt man relative, die Pitzer-Spannung betreffende Aussagen über den Energiegehalt der jeweiligen Verbindung. Berücksichtigt man darüber hinaus die jeweils auftretende Baeyer-Spannung, so erfasst man bei den normalen Ringsystemen die gesamten Spannungsursachen<sup>5</sup> und erhält als Differenz der Stabilitäten zweier stereoisomerer Verbindungen den absoluten Energiedifferenzwert.

völlig «eclipsed» Konstellation (E): Die CH<sub>3</sub>-C-C-CH<sub>3</sub>-Gruppierung ist coplanar cisoid orientiert.



<sup>5</sup> Einer Absprache zwischen H. C. BROWN und V. PRELOG [*J. Amer. chem. Soc.* **73**, 215 (1951)] gemäss bezeichnet man die 5-, 6- und 7gliedrigen Ringsysteme als gewöhnliche Ringe. Unter der bei diesen zyklischen Verbindungen auftretenden Spannung versteht man einmal die Abweichung der an der Ringbildung beteiligten Valenzwinkel vom jeweiligen energetisch begünstigten Wert: Baeyer-Spannung; die Valenzwinkel der sp<sup>3</sup>-hybridisierten C-Atome sind bei 109° 28' spannungsfrei, diejenigen der sp<sup>2</sup>-hybridisierten C-Atome bei einem Wert von 120°. Als zweite Ursache einer Ringspannung gilt das Auftreten repulsiver Kräfte, die von Atomen oder Atomgruppen ausgehen, die nicht unmittelbar miteinander verbunden sind, sondern sich an benachbarten und übernächsten usw. C-Atomen befinden: Pitzer-Spannung.

Im Bicyklo(4:3:0)-nonan-System sind ein Zylohexan- und ein Zyklopentanring in 1,2-Stellung miteinander verknüpft. In der starren, hochsymmetrischen Sessel-Konstellation des Kohlenstoff-6-Ringes mit dreizähliger Symmetrieachse sind die C-H-Valenzen der einander benachbarten Kohlenstoffatome jeweils um  $60^\circ$  gegeneinander verdreht. Die Abstände zwischen den an nachbarständigen Kohlenstoffatomen befindlichen Wasserstoffatomen erreichen dadurch, übereinstimmend mit der stabilen («staggered») Konstellation des Äthans, ihren Höchstwert, und das Ringsystem ist spannungsfrei im Sinne der Pitzer-Spannung. Aber auch Baeyer-Spannung liegt hier nicht vor, da die an der Ringbildung beteiligten Valenzen den begünstigten Tetraederwinkel einschliessen. Das Fehlen jeglicher Spannung äussert sich in der praktischen Übereinstimmung der Verbrennungswärme pro  $\text{CH}_2$ -Gruppe mit dem für offenkettige, gesättigte Kohlenwasserstoffe ermittelten Wert.

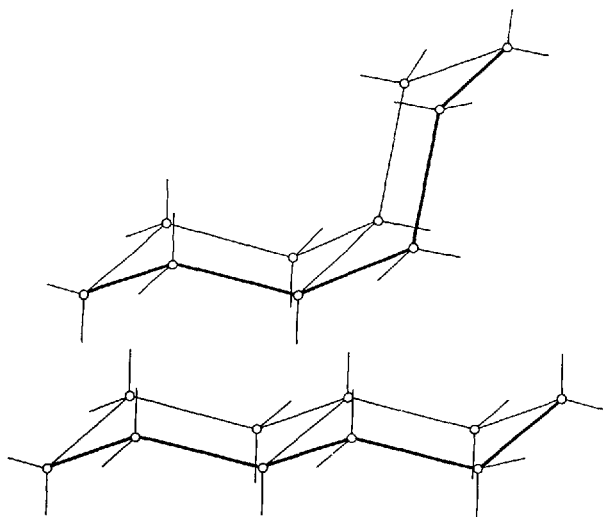


Abb. 1

Durch Anwendung der von PITZER<sup>6</sup> aufgefundenen Energiedifferenzwerte zwischen den «staggered», «skew» und völlig «eclipsed» Konstellationen des  $n$ -Butans (0,8 bzw. 3,6 kcal/Mol) entwickelte TURNER<sup>7</sup> eine empirische Methode zur Ermittlung der Stabilitätsunterschiede zwischen den verschiedenen stereoisomeren polyzyklischen Zyklohexanverbindungen. Durch einfaches Abzählen der im Decalin *trans/cis*-Isomerenpaar auftretenden Konstellationen des  $n$ -Butans erhält man drei zusätzliche «skew»-Anordnungen für das *cis*-Produkt, die beim *trans*-Isomeren nicht auftreten. Daraus resultiert eine um etwa 2,4 kcal/Mol grössere Stabilität der letzteren Verbindung. Diese Betrachtungen sind auf die Decalin-Stereoisomeren mit angularer Methylgruppe<sup>7</sup> sowie auf die möglichen Perhydroanthracene und Perhydrophenanthrene<sup>8</sup> ausgedehnt

worden. Beim 9-Methyl-decalin bewirkt die Einführung der angularen Methylgruppe zusätzliche «skew»-Anordnungen des  $n$ -Butans; bei der *trans*-verknüpften Verbindung sind es vier, beim *cis*-Produkt dagegen nur zwei, so dass sich der Energieunterschied auf etwa 0,8 kcal/Mol erniedrigt.

Die Turnersche Methode ist deshalb in einfacher Weise auf polykondensierte Zyklohexanverbindungen anwendbar, weil sowohl bei der gestreckten *trans*- wie bei der gewinkelten *cis*-verknüpften Form, zum Beispiel des Decalins (Abb. 1), ausschliesslich C-C-Bindungen in der «staggered» Konstellation des Äthans auftreten. Für die in 1,2-Stellung erfolgende Ankonensation eines 5-Ringes an einen Zyklohexanring gilt dies nicht.

Zyklopentan ist nicht wie sein höheres Homologe in der Lage, die «staggered» Zickzackkette auszubilden.

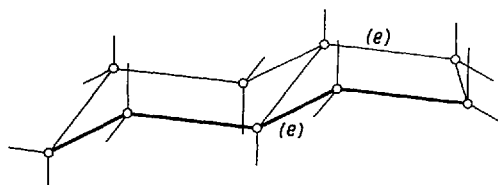


Abb. 2a

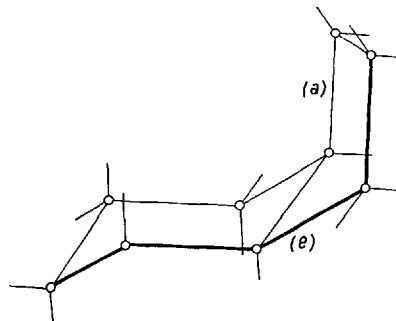


Abb. 2b

Um eine Winkelspannung zu vermeiden, müssen alle Ring-C-Atome in einer Ebene liegen. Bei einer derartigen Konstellation erreicht der Energiegehalt mit der repulsiven Einwirkung der an benachbarten Kohlenstoffatomen befindlichen Wasserstoffatome aufeinander ein Maximum. In der stabilsten Konstellation des Zyklopentans sind beide Spannungsursachen wirksam<sup>9</sup>; vier Ringatome liegen in einer gemeinsamen Ebene, das fünfte (nicht immer ein und dasselbe) ragt aus ihr heraus<sup>10</sup>.

Die Verknüpfung eines Zyklohexanringes mit einem Zyklopentanring in der Art des Hydrindans kann sowohl *trans*- wie *cis*-orientiert sein; im ersteren Fall (Abb. 2a) sind zwei äquatoriale Bindungen beteiligt, im letzteren (Abb. 2b) eine äquatoriale und eine axiale. Fasst man das bityklische System als eine 1,2-substi-

<sup>6</sup> K. S. PITZER, Chem. Reviews 27, 39 (1940).

<sup>7</sup> R. B. TURNER, J. Amer. chem. Soc. 74, 2118 (1952).

<sup>8</sup> W. S. JOHNSON, Exper. 8, 315 (1951); J. Amer. chem. Soc. 75, 1498 (1953); Chem. and Ind. 1956, 167.

<sup>9</sup> J. G. ASTON, S. C. SCHUMANN, H. L. FINK und P. M. DOTY, J. Amer. chem. Soc. 63, 2029 (1941). – J. G. ASTON, H. L. FINK und S. C. SCHUMANN, J. Amer. chem. Soc. 65, 341 (1943).

<sup>10</sup> K. S. PITZER, Science 101, 672 (1945).

tuierte Zykhlohexanverbindung<sup>11</sup> oder als eine 1,2-substituierte Zyklopentanverbindung<sup>12</sup> auf, so sollte *trans*-Hydrindan stabiler sein als das *cis*-Isomere. Dies ist auch tatsächlich der Fall<sup>13</sup>, denn wie beim Decalin bewirkt die gewinkelte Form der *cis*-Verknüpfung einen stärker ausgeprägten «skew»-Charakter. Die Energiedifferenz der stereoisomeren Hydrindane ist jedoch merklich niedriger<sup>14</sup> als beim Decalin-Isomerenpaar. Der Grund liegt darin, dass sich die beiden Ringe des Hydrindans in Abhängigkeit von der unterschiedlichen Verknüpfung verschiedenartig in ihrer Geometrie und damit in ihren Spannungsverhältnissen beeinflussen.

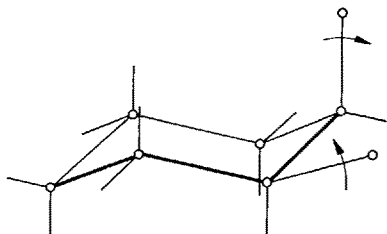


Abb. 3

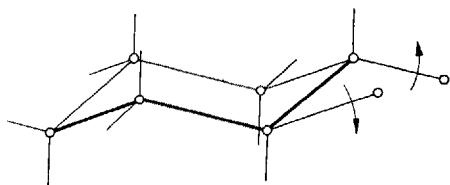


Abb. 4

Zur *cis*-Anordnung des Fünfringes in bezug auf den Zykhlohexanring müssen die äquatoriale Bindung des einen und die axiale Bindung des benachbarten Kohlenstoffatoms einander genähert werden (Abb. 3). Die dadurch bewirkte Deformation der Sessel-Konstellation führt zu ihrer Abflachung, und es entsteht eine Konstellation, die bei der Transformation einer Sessel-Form in die zugehörige andere Sessel-Form durchlaufen wird und einen vergrößerten Abstand der 1,3-diaxialen Atome aufweist<sup>15</sup>.

Die Frage, ob die Gesamtspannung nicht dadurch auf ein Mindestmass gebracht werden kann, indem der 6-Ring, die einmal eingeschlagene Richtung weiter befolgend, Boot-Konstellation annimmt und der 5-Ring dadurch jede zusätzliche Spannung verliert, ist intensiv diskutiert worden<sup>16</sup>. DREIDING<sup>17</sup> versuchte

durch eine derartige hypothetische Annahme die regellos erscheinenden Stabilitätsverhältnisse *cis/trans*-isomere Hydrindan-Verbindungen von einem einzigen Standort aus zu erfassen. IR-spektroskopische<sup>18</sup> sowie reaktionskinetische Untersuchungen<sup>19</sup> sprechen jedoch dagegen.

Zur *trans*-Anordnung des 5-Ringes in bezug auf den Zykhlohexanring müssen die äquatorialen Bindungen

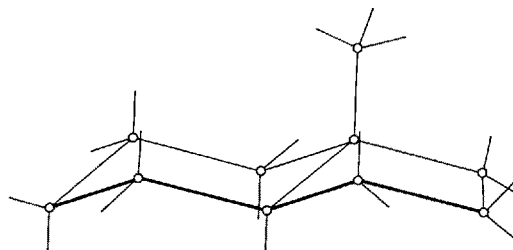


Abb. 5a

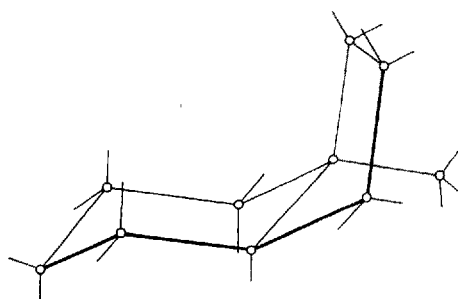


Abb. 5b

zweier benachbarter C-Atome einander genähert werden (Abb. 4). Dadurch wird die Sessel-Konstellation noch stärker gewinkelt, und der Abstand der an über-nächsten C-Atomen befindlichen axialen Atome verringert sich<sup>15</sup>. Vom 6-Ring aus gesehen bewirkt die *trans*-Verknüpfung eine stärkere Spannungszunahme, und hieraus erklärt sich die geringere Energiedifferenz der Hydrindane im Vergleich zu den Decalinen. Der Einfluss der Verknüpfungsart auf die Geometrie des Zyklopentanringes tritt dagegen zurück.

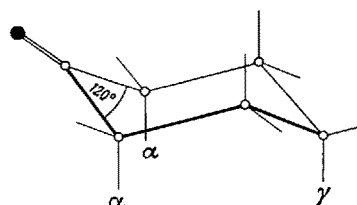


Abb. 6

Da die Einführung einer angularen Methylgruppe auch beim *trans*-8-Methylhydrindan (Abb. 5a) eine stärkere Erhöhung des «skew»-Charakters nach sich zieht, als es beim *cis*-Produkt (Abb. 5b) der Fall ist, muss im Gegensatz zu den Verhältnissen bei den De-

<sup>11</sup> D. H. R. BARTON, Exper. 6, 316 (1950).

<sup>12</sup> J. N. HARENAPE, Chem. and Ind. 1953, 1091.

<sup>13</sup> W. HÜCKEL, M. SACHS, J. YANTSCHULEWITSCH und F. NERDEL, Ann. 518, 155 (1935).

<sup>14</sup> W. HÜCKEL, M. SACHS, J. YANTSCHULEWITSCH und F. NERDEL, Ann. 518, 155 (1935). – W. G. DAUBEN und K. S. PITZER in Steric Effects in Organic Chemistry (M. S. Newman, John Wiley & Sons, New York 1956).

<sup>15</sup> S. G. ANGYAL und C. G. MACDONALD, J. chem. Soc. 1952, 686.

<sup>16</sup> S. G. ANGYAL und C. G. MACDONALD, J. chem. Soc. 1952, 686. – R. P. LINSTEAD, Ann. Reports 32, 306 (1935). – H. G. DREX, Rec. trav. chim. Pays-Bas 41, 318 (1922). – W. HÜCKEL und H. FRIEDRICH, Lieb. Ann. 451, 132 (1926). – L. P. KUHN, J. Amer. chem. Soc. 74, 2492 (1952). – A. S. DREIDING, Chem. and Ind. 1954, 992. – E. L. ELIEL und C. PILLAR, J. Amer. chem. Soc. 77, 3600 (1955).

<sup>17</sup> A. S. DREIDING, Chem. and Ind. 1954, 992.

<sup>18</sup> L. P. KUHN, J. Amer. chem. Soc. 74, 2492 (1952).

<sup>19</sup> E. L. ELIEL und C. PILLAR, J. Amer. chem. Soc. 77, 3600 (1955).

calin-Isomeren eine grössere Stabilität des 8-Methyl-*cis*-hydrindans angenommen werden.

Die Anwesenheit eines trigonalen Ring-C-Atoms im Zylohexanon (Abb. 6) bewirkt eine Spreizung des zugehörigen C-C-C-Valenzwinkels vom Wert des Tetraederwinkels auf  $120^\circ$ . Als Folge davon vergrössert sich der Abstand zwischen den beiden *cis*-axial orientierten  $\alpha$ -H-Atomen (von 2,53 auf 3,04 Å), während ihre Entfernung zum *cis*-axial angeordneten  $\gamma$ -H-Atom geringer wird (von 2,53 auf 2,37 Å)<sup>20</sup>. In Übereinstimmung mit dem Zylohexanon weist das 6-Ring-Keton keine Baeyer-Spannung auf, dagegen kommt es zur Ausbildung einer relativ geringen Pitzer-Spannung, indem der ausschliesslich «staggered»-Charakter des Zylohexans – vor allem durch die beinahe «eclipsed»-Orientierung der Carbonylgruppierung zu den beiden äquatorialen,  $\alpha$ -ständigen H-Atomen<sup>21</sup> – etwas abgeschwächt wird.

Die Einführung eines trigonalen C-Atoms in den Zylopentanonring verändert sowohl dessen Baeyer- wie dessen Pitzer-Spannung. Das quantitative Ausmass dieser beiden Effekte ist schwer abzuschätzen, die Gesamttringspannung erniedrigt sich jedoch, da die Anzahl und der Grad energetisch ungünstiger Konstellationen stark beeinflusst wird.

Der Energieunterschied in den Bildungswärmen beim Zylohexanon und Zylohexanon einerseits, beim Zylopentanon und Zylopentanon andererseits zeigt, dass mit dem Übergang vom Zylohexanon zum Zylohexanon eine Zunahme (Abnahme des «staggered»-Charakters), mit dem Austausch einer CH<sub>2</sub>-Gruppe durch die C=O-Gruppierung beim 5-Ring eine Abnahme der Ringspannung (Abnahme des «eclipsed»-Charakters) verbunden ist<sup>22</sup>.

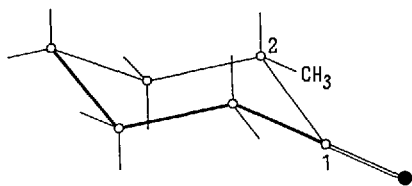


Abb. 7

Bei Anwendung der Turnerschen Methode auf alkyl-substituierte Zylohexanonverbindungen muss den veränderten Konstellationen Rechnung getragen werden. So erfährt eine  $\alpha$ -substituierte Zylohexanonverbindung bei äquatorialer Anordnung des Substituenten (Abb. 7) gegenüber dem axialen Stereoisomeren eine Energieerhöhung, da die Anordnung der 4gliedrigen Atomkette O-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> annähernd der energiereichen «eclipsed»-Konstellation des *n*-Butans entspricht. Eine

$\beta$ -substituierte Zylohexanonverbindung erfährt in ihrem Epimeren mit axialem Substituenten (Abb. 8) eine Stabilisierung, da sich am C<sub>1</sub> kein axial orientiertes H-Atom mehr befindet, das mit dem Substituenten am C<sub>3</sub> in die energetisch ungünstige 1,3-diaxiale, repulsive Wechselwirkung treten würde.

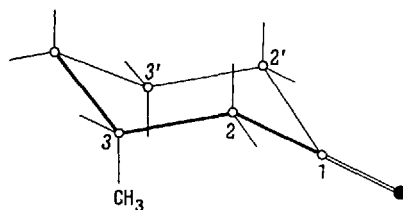
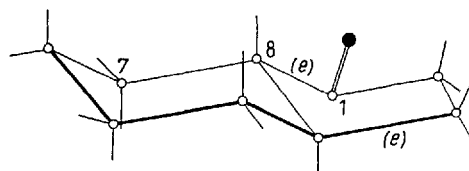
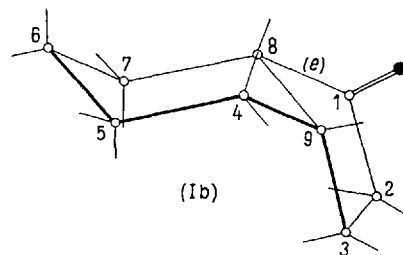


Abb. 8

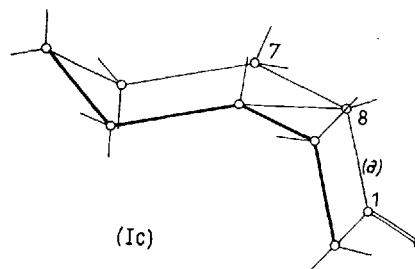
Diese beiden Konstellationseffekte wurden bei einer sorgfältigen, experimentellen Untersuchung der Stabilitätsreihenfolge einiger Perhydro-1,4-diketo-phenanthrene von ROBINS und WALKER<sup>23</sup> aufgefunden. KLYNE<sup>24</sup> zeigte in einer kürzlich erschienenen, ausgezeichneten Zusammenstellung vieler substituierter



(Ia)



(Ib)



(Ic)

Abb. 9

Zylohexanonverbindungen die generelle Gültigkeit und nutzbringende Berücksichtigung dieser sogenannten 2-Alkyl- bzw. 3-Alkyl-keton-Effekte. Sie bewirken eine Erhöhung bzw. Erniedrigung des Energiegehaltes

<sup>20</sup> E. J. COREY und R. A. SNEEN, J. Amer. chem. Soc. 77, 2505 (1955).

<sup>21</sup> R. C. COOKSON, J. chem. Soc. 1954, 282.

<sup>22</sup> H. C. BROWN, J. H. BREWSTER und H. SHECHTER, J. Amer. chem. Soc. 76, 467 (1954).

<sup>23</sup> P. A. ROBINS und J. WALKER, J. chem. Soc. 1954, 3960; 1955, 1789; Chem. and Ind. 1955, 722.

<sup>24</sup> W. KLYNE, Exper. 12, 119 (1956).

<sup>25</sup> P. A. ROBINS und J. WALKER, J. chem. Soc. 1954, 3690; 1955, 1789; Chem. and Ind. 1955, 772. – W. KLYNE, Exper. 12, 119 (1956).

Hydrindanon-Verbindung	2-Alkylketon	3-Alkylketon	Stabileres Epimere		Literatur
			theoret.	experim.	
Hydrindanon-(1) <i>trans</i> (Ia) . . . . .	O-C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -C <sub>7</sub>	—	<i>cis</i>	<i>cis</i>	1, 2
<i>cis(e)</i> (Ib) . . . . .	—	—			
<i>cis(a)</i> (Ic) . . . . .	O-C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -C <sub>7</sub>	—			
Hydrindanon-(2) <i>trans</i> (IIa) . . . . .	—	—	<i>trans</i>	<i>trans</i>	3
<i>cis</i> (IIb) . . . . .	—	—			
Hydrindanon-(4) <i>trans</i> (IIIa) . . . . .	O-C <sub>4</sub> -C <sub>9</sub> -C <sub>3</sub>	—	<i>cis</i>	<i>cis</i>	2, 4, 5, 6, 7
<i>cis(e)</i> (IIIb) . . . . .	O-C <sub>4</sub> -C <sub>9</sub> -C <sub>3</sub>	—			
<i>cis(a)</i> (IIIc) . . . . .	—	—			
Hydrindanon-(5) <i>trans</i> (IVa) . . . . .	—	—	<i>cis</i>		
<i>cis(e)</i> (IVb) . . . . .	—	—			
<i>cis(a)</i> (IVc) . . . . .	—	O-C <sub>5</sub> /C <sub>9</sub> -C <sub>3</sub>			
8-Methylhydrindanon-(1) <i>trans</i> (Va) . . . . .	O-C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -C <sub>7</sub>	—	<i>cis</i>		8
<i>cis(e)</i> (Vb) . . . . .	O-C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -CH <sub>3</sub>	—			
<i>cis(a)</i> (Vc) . . . . .	O-C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -C <sub>7</sub>	—			
8-Methylhydrindanon-(2) <i>trans</i> (VIa) . . . . .	—	—	<i>cis</i>		
<i>cis</i> (VIb) . . . . .	—	—			
8-Methylhydrindanon-(3) <i>trans</i> (VIIa) . . . . .	O-C <sub>3</sub> -C <sub>9</sub> -C <sub>4</sub>	O-C <sub>3</sub> /C <sub>8</sub> -CH <sub>3</sub>	<i>cis</i>		
<i>cis(e)</i> (VIIb) . . . . .	—	O-C <sub>3</sub> /C <sub>8</sub> -CH <sub>3</sub>			
<i>cis(a)</i> (VIIc) . . . . .	O-C <sub>3</sub> -C <sub>9</sub> -C <sub>4</sub>	—			
8-Methylhydrindanon-(4) <i>trans</i> (VIIIa) . . . . .	O-C <sub>4</sub> -C <sub>9</sub> -C <sub>3</sub>	O-C <sub>4</sub> /C <sub>8</sub> -CH <sub>3</sub>	<i>cis</i>		
<i>cis(e)</i> (VIIIb) . . . . .	O-C <sub>4</sub> -C <sub>9</sub> -C <sub>3</sub>	—			
<i>cis(a)</i> (VIIIc) . . . . .	—	O-C <sub>4</sub> /C <sub>8</sub> -CH <sub>3</sub>			
8-Methylhydrindanon-(6) <i>trans</i> (IXa) . . . . .	—	O-C <sub>6</sub> /C <sub>8</sub> -CH <sub>3</sub>	<i>cis</i>		
<i>cis(e)</i> (IXb) . . . . .	—	O-C <sub>6</sub> /C <sub>8</sub> -CH <sub>3</sub>			
<i>cis(a)</i> (IXc) . . . . .	—	O-C <sub>6</sub> /C <sub>8</sub> -C <sub>1</sub>			
Vitamin-D-Abbauketon <i>trans</i> (Xa) . . . . .	O-C <sub>8</sub> -C <sub>14</sub> -C <sub>15</sub>	O-C <sub>9</sub> /C <sub>13</sub> -CH <sub>3</sub>	<i>cis</i>	<i>cis</i>	9, 10
<i>cis(e)</i> (Xb) . . . . .	O-C <sub>8</sub> -C <sub>14</sub> -C <sub>15</sub>	O-C <sub>8</sub> /C <sub>13</sub> -C <sub>17</sub>			
<i>cis(a)</i> (Xc) . . . . .	—	O-C <sub>8</sub> /C <sub>13</sub> -CH <sub>3</sub>			
15-Ketosteroide <i>trans</i> (XIa) . . . . .	O-C <sub>15</sub> -C <sub>14</sub> -C <sub>8</sub>	O-C <sub>16</sub> /C <sub>13</sub> -CH <sub>3</sub>	<i>trans</i>	<i>trans</i>	11, 12
<i>cis(a)</i> (XIb) . . . . .	O-C <sub>15</sub> -C <sub>14</sub> -C <sub>8</sub>	—			
Pyrolithobilansäure <i>trans</i> (XIIIa) . . . . .	O-C <sub>3</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	O-C <sub>3</sub> /C <sub>10</sub> -CH <sub>3</sub>	<i>cis</i>	<i>cis</i>	13
<i>cis(a)</i> (XIIIb) . . . . .	O-C <sub>3</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	O-C <sub>3</sub> /C <sub>10</sub> -C <sub>9</sub>			
8-Methylhydrindanon-(1,4) <i>trans</i> (XVIa) . . . . .	O-C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -C <sub>7</sub>	O-C <sub>4</sub> /C <sub>8</sub> -CH <sub>3</sub>	<i>cis</i>		14, 15
<i>cis</i> (XVIb) . . . . .	O-C <sub>4</sub> -C <sub>9</sub> -C <sub>3</sub>	—			
(C <sub>8</sub> -C <sub>1</sub> = e)	O-C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -CH <sub>3</sub>	O-C <sub>4</sub> /C <sub>8</sub> -CH <sub>3</sub>			
<i>cis</i> (XVIc) . . . . .	—	—			
(C <sub>8</sub> -C <sub>1</sub> = a)	O-C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -C <sub>7</sub>	—			

<sup>1</sup> W. HÜCKEL, M. SACHS, J. YANTSCHULEWITSCH und F. NERDEL, Lieb. Ann. 518, 135 (1935).

<sup>2</sup> R. P. LINSTEAD, Ann. Rep. chem. Soc. 1935, 305.

<sup>3</sup> W. HÜCKEL und H. FRIEDRICH, Lieb. Ann. 451, 132 (1926).

<sup>4</sup> W. HÜCKEL und L. SCHNITZSPAHN, Lieb. Ann. 505, 274 (1933).

<sup>5</sup> W. HÜCKEL und E. GOTH, Chem. Ber. 67, 2104 (1934).

<sup>6</sup> W. HÜCKEL und R. SCHLÜTER, Chem. Ber. 67, 2107 (1934).

<sup>7</sup> W. HÜCKEL und W. DOLL, Lieb. Ann. 526, 103 (1936).

<sup>8</sup> W. E. BACHMANN und A. S. DREIDING, J. Amer. chem. Soc. 72, 1823 (1950).

<sup>9</sup> A. WINDAUS und W. GRUNDMANN, Lieb. Ann. 524, 297 (1936).

<sup>10</sup> K. DIMROTH und H. JONSSON, Chem. Ber. 74, 520 (1941).

<sup>11</sup> C. S. BARNES, D. H. R. BARTON und G. F. LAWS, Chem. and Ind. 1953, 616.

<sup>12</sup> D. H. R. BARTON und G. F. LAWS, J. chem. Soc. 1954, 52.

<sup>13</sup> A. WINDAUS, Lieb. Ann. 447, 233 (1926).

<sup>14</sup> P. K. BANERJEE und P. R. SHAFER, J. Amer. chem. Soc. 72, 1931 (1950).

<sup>15</sup> H. H. INHOFFEN und E. PRINZ, Chem. Ber. 87, 684 (1954).

einer entsprechenden Zyklohexanonverbindung um rund 1 kcal/Mol<sup>25</sup> und sind weitere Faktoren des empfindlich reagierenden Gleichgewichts von Konstellationskräften. Um eine wenigstens qualitative Aussage über die Stabilitätenreihenfolge der stereoisomeren Hydrindanonverbindungen vorzunehmen, dient das *trans/cis*-Isomerenpaar des Hydrindans bzw. das-

jenige des 8-Methylhydrindans als Bezugssystem, und jeder zusätzlich auftretende Konstellationseffekt wird gesondert berücksichtigt.

Während die jeweilige *trans*-Verbindung eindeutig charakterisiert ist, vermag die Mehrzahl der substituierten *cis*-Hydrindanon-Verbindungen wegen ihrer Fähigkeit zur konstellationellen Transformation in zwei ver-

schiedenen, energetisch unterschiedenen Konstellationen aufzutreten<sup>26</sup>, die beide betrachtet werden müssen. Bei den Hydrindanon-Verbindungen erfolgt die Unterscheidung der beiden *cis*-Konstellationen durch Anwendung bzw. Erweiterung der von KLYNE<sup>24</sup> bei den Decalon-Verbindungen durchgeführten Kennzeichnung: Die Natur der vom Brücken-C-Atom (äquatorial = *e*; axial = *a*) ausgehenden, der Ketogruppe am nächsten gelegenen Valenz des Zyklohexanringes bestimmt den Namen der jeweiligen Konstellation (siehe Ia-Ic). (Abb. 9). Die folgende Zusammenstellung gibt Auskunft über die zu erwartende Stabilitätsreihenfolge verschiedener Stereoisomerenpaare.

Es wird angenommen, dass die geringfügige energetische Bevorzugung des *trans*-Hydrindans vor seinem Stereoisomeren bereits durch eine destabilisierende 2-Alkylketon-Einwirkung umgekehrt werden kann. Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass von den möglichen Hydrindanon-Verbindungen nur das Hydrindanon-(2) (II), in Übereinstimmung mit dem Bezugssystem, in der *trans*-Verknüpfung stabiler ist.

Bei den Verbindungen V bis IX ist jeweils, wie beim 8-Methylhydrindan selber, das *cis*-Isomere das stabilere Produkt.

Für das zu Syntheserversuchen auf dem Steroidgebiet hergestellte 8-Methylhydrindan-dion-(1,4) (XVI)<sup>27</sup> konnte experimentell das Vorliegen der *cis*-Verknüpfung nachgewiesen werden. Wie aus der Tabelle ersichtlich, sprechen konstellationsanalytische Überlegungen für die grössere Stabilität dieses Stereoisomeren.

Die Stereochemie des sog. Vitamin-D<sub>2</sub>-Abbauketons (X)<sup>28</sup> (Abb. 10) ist dazu verwendet worden, die Ver-

knüpfungsart der Ringe C und D in den Steroiden zu bestimmen, indem die Isomerisierbarkeit dieses Ketons, in Verbindung mit der experimentell bestimmten grösseren Stabilität des *cis*-Hydrindanons-(4)<sup>29</sup>, als Bestätigung der *trans*-Verknüpfung benutzt wurde<sup>30</sup>. Berücksichtigt man den zur Zeit der aufgezeigten Schlussfolgerung noch nicht bekannten Einfluss einer angularen Methylgruppe auf die Stabilitätsreihenfolge eines Stereoisomerenpaares, so verliert diese Aussage an Beweiskraft. Konstellationsanalytische Betrachtungen der isomeren Abbauketone zeigen nun, dass im *trans*-Produkt die einander entgegengerichteten 2-Alkylketon-(O-C<sub>8</sub>-C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>) bzw. 3-Alkylketon-Effekte (fehlende repulsive 1,3-Wechselwirkung zwischen der axialen CH<sub>3</sub>-Gruppe an C<sub>13</sub> und einem axialen H-Atom an C<sub>8</sub>) wirken. Das *cis*(*e*)-Keton weist den destabilisierenden 2-Alkylketon-Effekt vor, nicht jedoch die *cis*(*a*)-Konstellation, so dass das Abbauketon – wie bisher angenommen – in der *cis*-Verknüpfung stabiler sein sollte. Einen unmittelbaren Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme liefert die Röntgenstrukturanalyse des 4-Jod-5-nitrobenzoats vom Vitamin D<sub>2</sub><sup>31</sup>. Diese Untersuchung zeigt eindeutig die *trans*-Verknüpfung der Ringe C und D im Vitamin-Molekül und damit auch in der irreversibel isomerisierbaren, durch schonenden Abbau zugänglichen Form des Abbauketons.

Nach Untersuchungen von BARTON und LAWS<sup>32</sup> sind 15-Keto-steroiden (XI) (Abb. 11) in der normalen 14- $\alpha$ -Konfiguration energieärmer als ihre Epimeren. ELIEL und PILAR<sup>19</sup> konstatieren eine stärkere sterische Behinderung zwischen den zwei benachbarten Alkylsubstituenten an C<sub>13</sub> und C<sub>17</sub> und sehen hierin die Ursache für die

<sup>26</sup> W. G. DAUBEN und J. JIU, J. Amer. chem. Soc. 76, 4426 (1954).

<sup>27</sup> P. K. BANERJEE und P. R. SHAFER, J. Amer. chem. Soc. 72, 1931 (1950). – H. H. INHOFFEN und E. PRINZ, Chem. Ber. 87, 684 (1954).

<sup>28</sup> A. WINDAUS und W. GRUNDMANN, Lieb. Ann. 524, 295 (1936). – K. DIMROTH und H. JONSSON, Chem. Ber. 74, 520 (1941).

<sup>29</sup> W. HÜCKEL und L. SCHNITZSPAHN, Lieb. Ann. 505, 274 (1933). – W. HÜCKEL und E. GOTH, Chem. Ber. 67, 2104 (1934). – W. HÜCKEL und R. SCHLÜTER, Chem. Ber. 67, 2107 (1934).

<sup>30</sup> K. DIMROTH und H. JONSSON, Chem. Ber. 74, 520 (1941).

<sup>31</sup> D. CROWFOOT und J. D. DUNITZ, Nature 162, 608 (1948).

<sup>32</sup> C. S. BARNES, D. H. R. BARTON und G. F. LAWS, Chem. and Ind. 1953, 616; D. H. R. BARTON und G. F. LAWS, J. chem. Soc. 1954, 52.

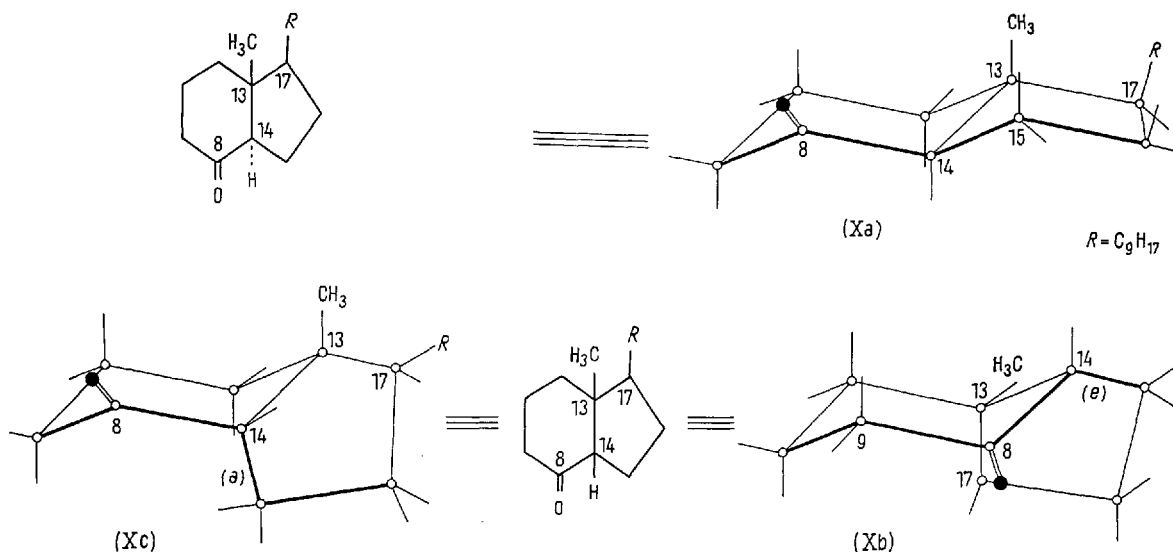


Abb. 10

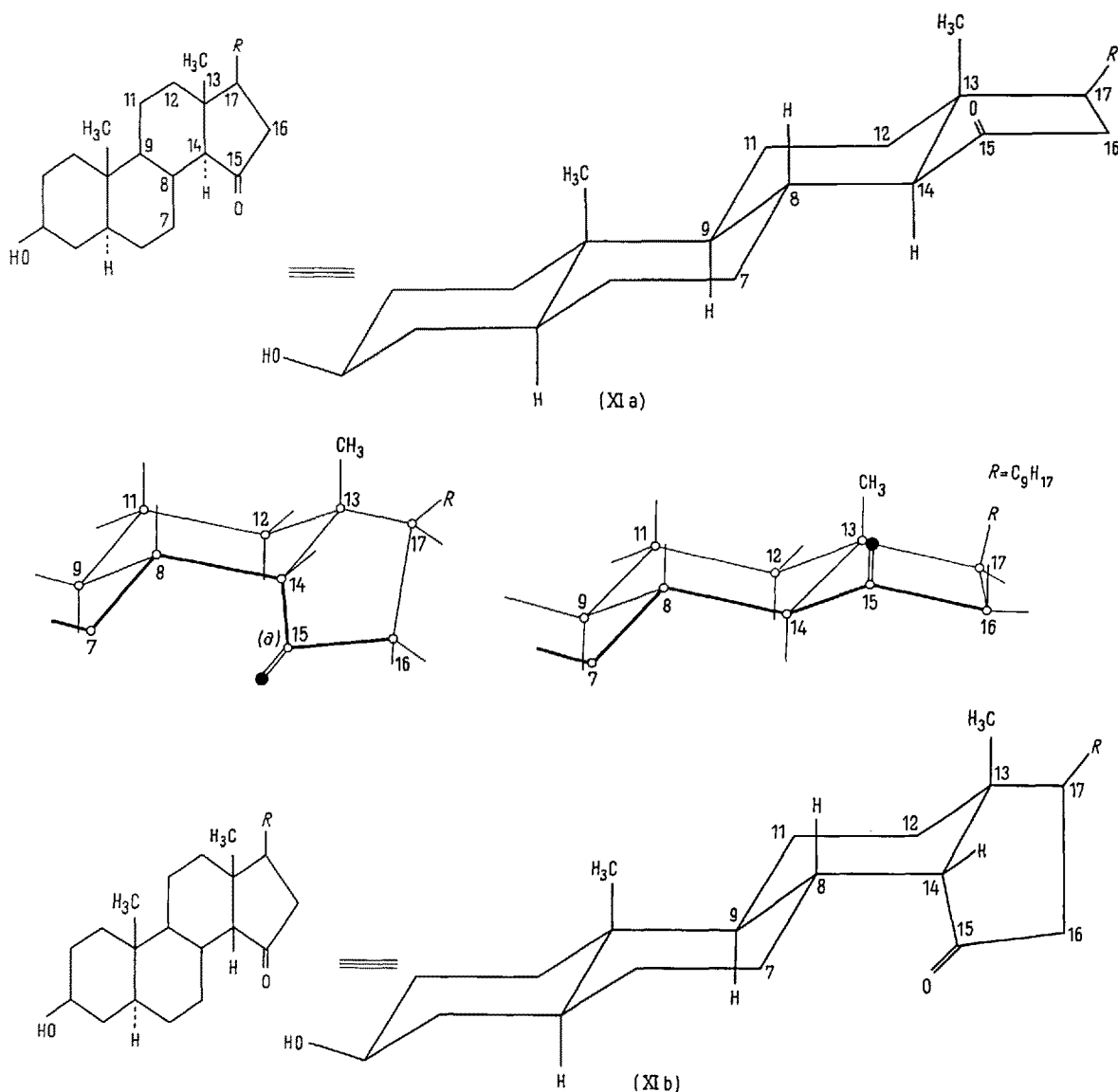


Abb. 11

grössere Stabilität des *trans*-verknüpften Ringsystems. Ein solcher Einfluss kann jedoch nicht entscheidend für die Stabilitätsverhältnisse sein, da er auch im Vitamin-D<sub>2</sub>-Abbauketon (X) wirksam sein müsste. Vielmehr führt auch in diesem Fall die Berücksichtigung der Alkylketon-Effekte zu einer Deutung des vorliegenden Tatbestandes. Das *trans*-verknüpfte C<sub>15</sub>-Keton weist einen 2-Alkylketon-Effekt und darüber hinaus einen eventuell abgeschwächten 3-Alkylketon-Effekt auf. Die *cis(a)*-Form des Ketons erfährt durch eine 2-Alkylketon-Wechselwirkung eine Energieerhöhung. Die an sich energetisch bevorzugte *cis(e)*-Konstellation braucht in diesem Fall wegen der Starre, das heisst Unfähigkeit zur konstellationellen Transformation, die durch den in 1,2-*trans*-Stellung ankondensierten Ring B hervorgerufen wird, nicht berücksichtigt zu werden, so dass die Nichtisomerisierbarkeit der 15-Keto-steroiden verständlich wird.

Wie die 15-Keto-steroiden entspricht die Pyrolithobiliansäure (XIII)<sup>33</sup> dem Typ des 8-Methylhydrindanons-(3). Durch eine umfassende Diskussion der Reaktionen und der Verhaltensweise der epimeren 2,3-Seco-steroid-2,3-disäuren bzw. der epimeren 3,4-Seco-steroid-3,4-disäuren gelangte WINDAUS<sup>34</sup> zu dem Schluss, dass Lithobiliansäure (XIIa) durch Pyrolyse unmittelbar, allo-Lithobiliansäure (XIIb) dagegen erst nach Epimerisierung an C<sub>5</sub> in die stabilere Pyrolithobiliansäure mit *cis*-verknüpftem (A-Nor/B-)Hydrindanon-System übergeht (Abb. 12). Die Stabilitätsverhältnisse sind also im Fall der Pyrolithobiliansäure genau denen der 15-Keto-steroiden entgegengesetzt. Eine konstellationsanalytische Betrachtung der ersten Verbin-

<sup>33</sup> L. F. FIESER und M. FIESER, *Natural Products Related to Phenanthren* 3. Aufl. (Reinhold, New York 1949), S. 622.

<sup>34</sup> A. WINDAUS, *Lieb. Ann.* 447, 233 (1926).

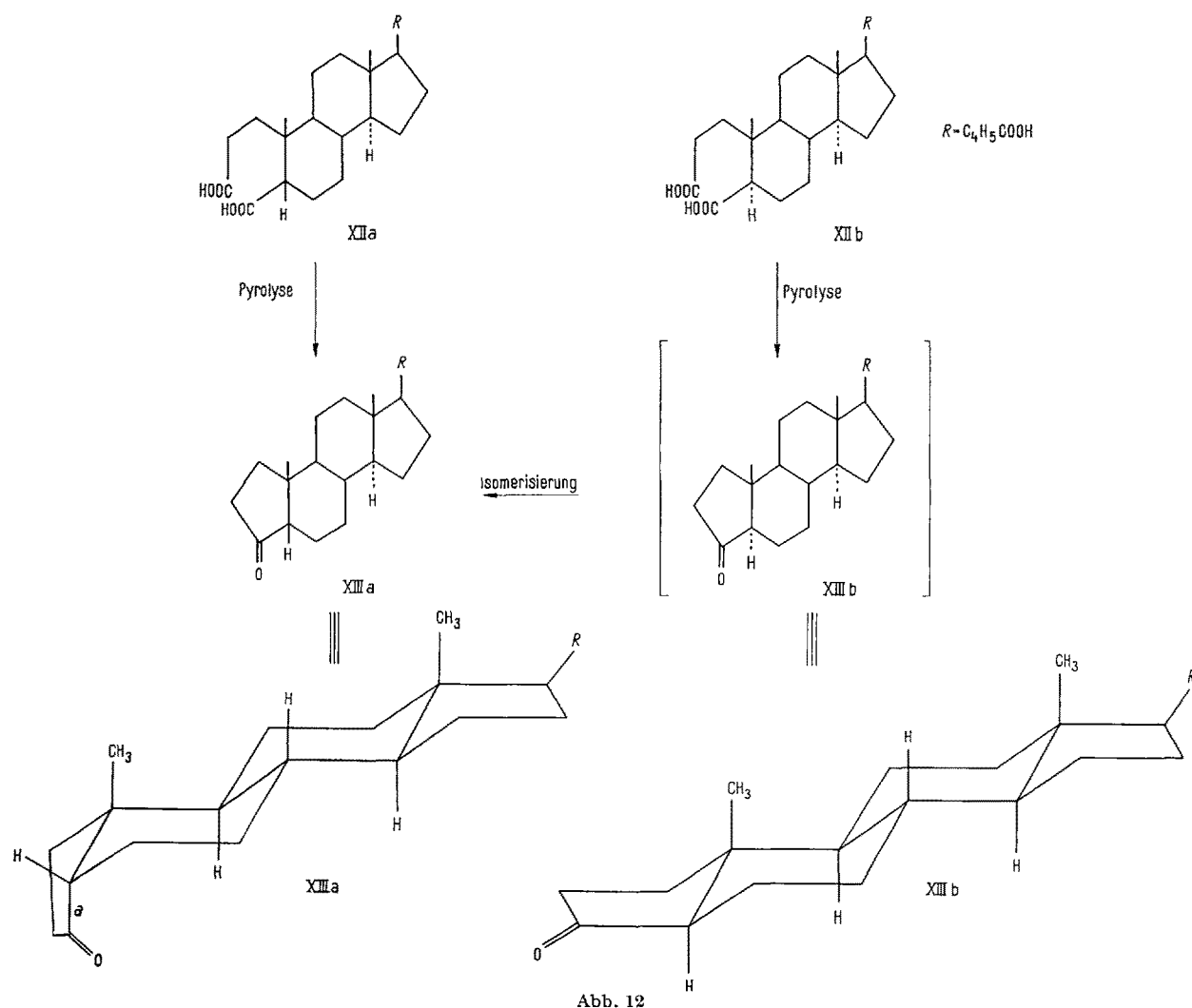
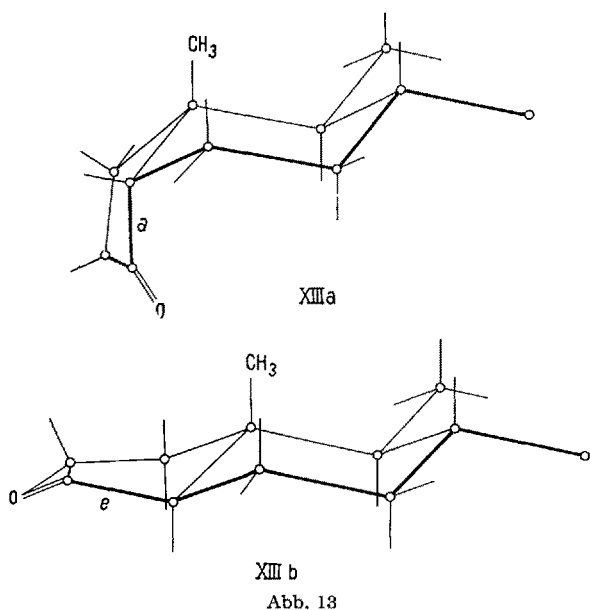


Abb. 12

dung zeigt, dass sowohl beim *trans*- wie beim *cis*-verknüpften Isomeren jeweils eine 2-Alkylketon- und eine (im Fall der *trans*-Verknüpfung eventuell abgeschwäch-

te) 3-Alkylketon-Wechselwirkung vorliegen, so dass der Einfluss der angularen  $\text{CH}_3$ -Gruppe zugunsten des *cis*-Isomeren den Ausschlag gibt. Auch in diesem Beispiel ist ein Übergang in die *cis(e)*-Konstellation unmöglich.

B-Nor-cholestan<sup>35</sup> (XV) liefert ein Beispiel mit zwei 8-Methyl-hydrindan-Systemen in einem und demselben Molekül. Dieser gesättigte Kohlenwasserstoff ist aus dem Diketon XIV zugänglich; (Abb. 14) und zwar entsteht die sauerstofffreie Verbindung mit Hilfe der Wolff-Kishner-Reduktion aus der über die  $\text{C}_5$ -Enolform zugänglichen, thermodynamisch stabileren Carbonylverbindung. Gestützt auf die Verallgemeinerung, dass Hydrindan-Verbindungen in der *cis*-Verknüpfung stabiler sein sollen als ihre *trans*-Epimeren, schrieb FIESER<sup>36</sup> dem A/B-Nor-Ringsystem *cis*-Verknüpfung zu, während DAUBEN und FONKEN<sup>37</sup> sich erst kürzlich für das Gegenteil entschieden.



XIII b

Abb. 13

<sup>35</sup> F. SORM, Coll. Czechoslov. chem. Commun. 12, 437 (1947). - F. SORM und H. DYKOVÁ, Coll. Czechoslov. chem. Commun. 13, 407 (1948).

<sup>36</sup> L. F. FIESER, J. Amer. chem. Soc. 75, 4386 (1953).

<sup>37</sup> W. G. DAUBEN und C. F. FONKEN, J. Amer. chem. Soc. 78, 4736 (1956).



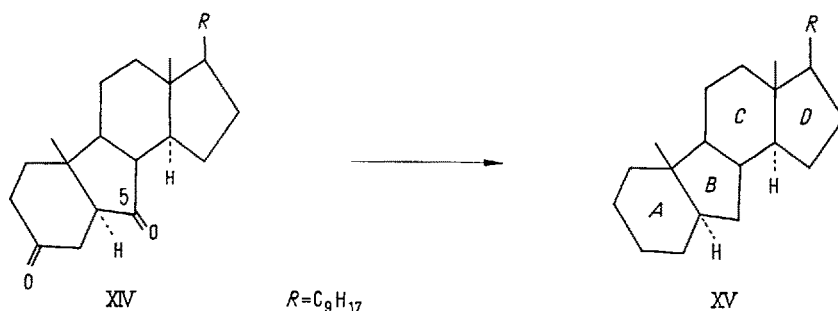


Abb. 14

Eine konstellationsanalytische Diskussion des B-Nor-cholestans stösst deshalb auf grosse Schwierigkeiten, weil durch die alternierende Kondensation von 5- und 6-Ringen ein neues geometrisches System entsteht. Der Austausch eines Zykhlohexanringes im Decalin-System durch einen Zykhlopentanring erschwert die Konstellationsanalyse der Hydrindan-Verbindungen. Dies ist in einem weitaus stärkeren Mass beim Übergang vom Steroidmolekül zu dem des B-Nor-cholestans der Fall, da nun die gegenseitige Einwirkung zweier 5-Ringe auf einen mittelständigen 6-Ring (B-Nor/C/D-System) sowie zweier 6-Ringe auf einen dazwischenliegenden 5-Ring (A/B-Nor/C-System) zu berücksichtigen bleibt.

Herrn Prof. Dr. H. H. INHOFFEN danke ich für die grosszügige Unterstützung und Förderung dieser Arbeit, Herrn Prof. Dr. D. H. R. BARTON für die Freundlichkeit der Durchsicht des Manuskriptes.

### Summary

The stability orders for several *cis/trans* epimeric hydrindanones and 8-methyl-hydrindanones are shown in a qualitative manner. Starting with the geometry of cyclopentane and cyclohexane changes of Bayer and Pitzer strain existing in the two isomeric bicyclo (4:3:0) nonane systems are discussed. The influences of an angular methyl group (estimated by the simple empirical method evaluated by TURNER) and of two new conformational effects (alkyl ketone effects) induced by replacing a methylene group by a carbonyl group are taken into account.

## Brèves communications - Kurze Mitteilungen Brevi comunicazioni - Brief Reports

Les auteurs sont seuls responsables des opinions exprimées dans ces communications. - Für die kurzen Mitteilungen ist ausschliesslich der Autor verantwortlich. - Per le brevi comunicazioni è responsabile solo l'autore. - The editors do not hold themselves responsible for the opinions expressed by their correspondents.

### Ein (M, F)-Problem (Schluss)

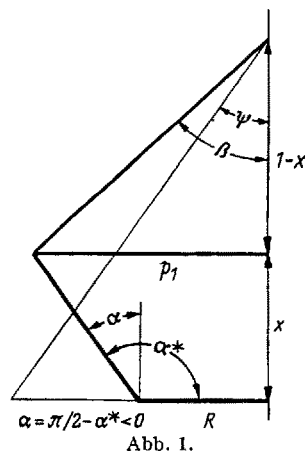
In einer früheren Arbeit<sup>1</sup> ist ein Satz für die Teilklasse I (Äquatorradius am Rand) der konvexen Rotationskörper bewiesen worden, der nun in voller Allgemeinheit ausgesprochen werden kann:

**Satz:** Die einparametrische Schar der geraden Kreiskegel besitzt in der Klasse der konvexen Rotationskörper der festen Länge  $l$  bei vorgegebenem  $M$  die kleinste Oberfläche  $F$ .

**Beweis** für die Teilklasse II (Äquatorradius nicht am Rand).

Wir betrachten zuerst die Teilklasse II<sub>2</sub>. Irgendeinen Kegelstumpfkörper betten wir ein in eine einparametrische Schar, wobei der Anfangskörper ein Kegel, der Endkörper ein unsymmetrischer Doppelkegel ist (Abb. 1).

Die gewählten Bezeichnungen haben den Vorteil, dass die einschlägigen Formeln der oben zitierten Arbeit übernommen werden können<sup>2</sup>.



<sup>1</sup> H. BIERI, Exper. 12, 369 (1956).

<sup>2</sup> Die Diskussion von  $\Phi$  wird, um Platz zu sparen, nicht durchgeführt.