

Eine Methode zur Aufstellung von Konfigurations-Tabellen für Cyclohexan-Substitutionsprodukte. Der Sessel-Konfigurations-Katalog für $C_6H_{11}X$ bis C_6X_{12} *

R. Riemschneider u. I. Gesuhke (Chemisches Institut der Freien Universität, Berlin-Dahlem) Eingegangen am 17. Feb. 1955. *Botyu-Kagaku* 20, 27, 1955.

6. チクロヘキサン置換体の立体構造表の作り方。 $C_6H_{11}X$ から C_6X_{12} までの椅子型構造の一覧表 R. Riemschneider u. I. Gesuhke 30. 2. 17 受理

$C_6H_{11}X$ から C_6X_{12} までのチクロヘキサン置換体について、理論的に可能と考えられる立体構造を選び出し、系統的に配列して一覧表を作った。然しこれは単に一義的な記載法の総括であるばかりでなく、ある判定条件に基づいて‘主体’と‘反転体’とに分けて配列したものであり、これによつてある立体構造の存在する可能性を予測することができるとある。そしてこの様な表を作り出す手順を、異種置換体である 1,2-Dibrom-4,5-dichlor-cyclohexan を例にとつて詳述した。

私達の実験室に於いて合成した HCH 群化合物^{12a, b} (Gammexan 及び類縁化合物) の組成、立体構造***) 並びに殺虫作用に関する研究を行う場合に、一個の位置異性体に対して、理論的に可能な立体構造がどんなものであり、又いくつ考えられるかという問題に直面する。普通立体構造表では、或位置異性体について理論的に可能である椅子型構造を、簡単な記号で記載してあるのであるが、それは 1 から 6 までの数で位置を表わし、又文字 e (=equatorial 赤道の) 及び a (=axial 軸の)*** で置換基の立体位置を表わすのである。私達はこの記載方法を‘多ハロゲン化チクロヘキサンの化学’の第 30 報^{12c} で特に詳細に取扱つた。そこで私達が立体構造表を作るのに用いた方法を、異種置換体である 1,2-Dibrom-4,5-dichlor-cyclohexan を例にとつて以下に詳しく述べよう。尤も同種の置換基をもつたチクロヘキサン置換

体には、Tabelle 3 の椅子型構造一覧表がそのまま適用出来るからから、 $C_6H_{11}X$ から C_6X_{12} に至るチクロヘキサン置換体の各位置異性体の立体構造は、全てこの立体構造表から容易に探し出す事が出来る。そして二三の立体構造記号の‘主体’欄の括弧内に附記してある数値は、X を Cl とした時の立体構造について計算した双極子能率の値^{†)} である。又その立体構造が下記の判定条件からみて、‘主体’や‘反転体’のどちらの欄に配置してよいかわからない様なもの場合には、‘主体’欄のみでなく、‘反転体’欄にも双極子能率の計算値^{†)} を記載しておいた。(Tabelle 3, 番号 46, VI/X 及び 47, VI/M)

所謂椅子型構造一覧表 ($C_6H_{11}X$ から C_6X_{12} の 91 個の位置異性体に関する立体構造表) は、元来私達の実験室に於いて研究したチクロヘキサンのハロゲン置換体 (X=Cl, Br 或は F) について提出したものであるが、それは只単に立体構造記号を總括的に選び出したもの——それによつてつとめて一義的な記載法を作ろうとしたのでもであるが——であるばかりでなく、記載方法の問題以上の意義をもつてゐる。

*) ‘多ハロゲン化チクロヘキサンの化学’の系列の第 31 報 (未発表) からの抜萃、特に III 及び I の 5。

**) この報告では、同系列の以前の報告と同じ様に、単なる配列の概念で充分な場合にも立体構造なる概念で終始した。

***) 文字 p を始めて使つた著者^{†)} が p の代りに a を用いたから、私達も p をやめて a と書く事にする。

†) 森野来三氏及び協同研究者に依る^{†)}。これ以外のものについても、私信で双極子能率の計算値を報じて来て下さつたが、同教授に対し厚く感謝の意を表す。

即ち一覧表の作成にあつては、立体構造の配列順序を、ある判定条件に基づいて、「主体」及び「反転体」欄に並べたものであり、その判定条件は、1951年までに分離した多ハロゲン化クロヘキサンの立体構造に関する研究から導いたものである^{+)。}即ちこの判定条件とは、メタ-a-位置の数、a-結合置換基の数及びオルソ-e-位置の数(並びに双極子能率の計算値)¹²⁾である。それにより、この一覧表^{+)。}が出来るまでに未だ単離されてゐない(そして又単離出来ぬ)多塩化クロヘキサンの配置を、この表から予言する事が出来るのである。1951年までに分離された多塩化クロヘキサンの立体構造⁺⁺⁾ [1e⁷⁾, 1e 2e 1a 2a, 1e 2e 4a 5a, 1e a 2e 4e a, 5e^{12,4)}, 1e 2e 3e 4e 5a 6a⁹⁾, 1e 2e 3e 4e 5e 6e⁶⁾, 1e 2e 3e 4a 5a 6a³⁾, 1e 2e 3e 4e 5e 6a^{3,12)}, 1e 2e 3a 4e 5e 6a, 1e a 2e 3e 4e a 5e 6e⁶⁾] は、その化合物が一つの、或は二つの立体構造を有するかどうかにしたがつて「主体」欄だけに、或は「主体」欄と同時に「反転体」欄にも書きこんである。二つの立体構造を有する多ハロゲン化クロヘキサンは滅多にないのであるが、唯4個以下のハロゲン原子をもつた化合物に於いてのみ少数存在するのであり、これらのものに於いては、2つの立体構造間に平衡関係が存在するのである。

椅子型構造表 (Tabelle 3) 及び他の立体構造表⁺⁺⁺⁾ から予言されること——それは未だ単離されてゐない多(異種)ハロゲン化クロヘキサンの立体構造を、「主体」欄や、時には「主体+反転体」欄に配置する事に関するものであるが——この予言がどの程度適中してゐるかという事や、又上記の判定条件がどの程度の妥当性をもつてゐるかという事に関しては、更に多くの多(異種)ハロゲン化クロヘキサンの単離並びに構造決定により証明されつゝあるし、又既に証明されてきたのである。この方向における私達の研究は実際成功裡に進んでゐる。多異種ハロゲン

化クロヘキサンの椅子型構造一覧表^{+)。}及び2,3の立体構造表⁺⁺⁺⁾を出してからも、私達の実験室においてクロヘキサン置換体が単離され、その立体構造の明かになつたものもあるが、その構造は全て「主体」欄に存在してゐる (Tabelle 4)。尤も一對の立体構造、即ち「主体」と「反転体」とが同時に対称体(像と鏡像)である場合のような例外はある。即ち 1e 2e 3a 4e 5a 6a の構造を有する融点 89° の $C_6H_6Cl_6$ ^{12e)} 及び 1e 2a (Br) 3a 4a 5e 6e (Cl) の構造で融点 123° の $-C_6H_6Cl_4Br_2$ などの化合物がそうである。

方 法

私達は先づ始めに立体構造又はそれらの記号を調査し、記入したりして、仮の表を作りあげ、次にこの表を私達の椅子型構造記号^{12e)}の方向にもつてゆくのである。即ち Tabelle 1 のやうな光学異性体をわけて記載した表、或は Tabelle 2 のやうにわけてない表を作成する。

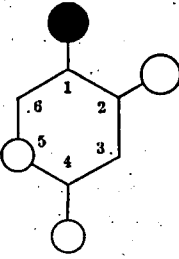
立体構造と適当な記号法を探し出す場合に、私達は図の助けをかりるのであるが、それは記号よりも図の方が色々と多くの事柄が考慮出来るからである。私達は「記号」(それは仮の表ではイタリック体で記載し、本来の「立体構造記号」から区別してある。)から出発して、図からわかる相互関係をこの「記号」に移すのであるが、この記号ではどの置換基がそのものの結合してゐる炭素原子の上側にあり、どのものが下側にあるかについてはまだ表わされてゐない。所が図 1 に示すように、図ではこれらの事柄が同時に表わされてゐる。それ故に各記号に対しては、差当り2つの図が作製出来る筈である(炭素原子 1 に \bullet をつけたものと \circ をつけたもの)。然し炭素原子 1 において統一的に(例えばいつも \bullet で以つて)始めるならば、只一つの図を作製する事で充分である。

炭素原子環の立体構造は正六角形としてあらわす¹⁰⁾。置換基は四で表わすのであるが、Br は大四、Cl は小四で表わし、H 原子は何も書かない。六角形の角にある四は a 結合を、横へ突き出た四は e 結合置換基(後者は棒線で六つの角と結合してゐる)を意味してをり、それが結合してゐる炭素原子の上側にある置換基は黒四で、下側にあるものは白四で表わすのである。

^{+)。} この一覧表は Frankfurt/Main-Höchst (研究所長 Dr. F. Richter) の Beilstein 研究所で1952年に使つてゐる。

⁺⁺⁾ 第30報¹²⁾の表10、番号1, 4, 7, 10乃至15~26。

⁺⁺⁺⁾ 第18報¹²⁾の表1及び第23報¹²⁾の表2を参照。



1e 2e (Br) 4e 5a (Cl)

Abbildung 1: Darstellung einer Sessel-Konfiguration des 1.2-Dibrom-4.5-dichlor-cyclohexans^{12, 9)}

此の図は只図の平面上に於いて（即ち図面に垂直な軸のまわりに）のみ廻転が許されるのであつて、反転（即ち図の平面に存在する軸のまわりの廻転）の場合には、炭素原子の上側にあつた置換基は全て下になり、下の置換基は上になる。即ち反転の後にはあらゆる白円は黒円となり、黒円は白円となるのである。これらの図では対称関係がよくわかるのであつて、廻転或は反転によつて重ね合せ得る様な図は同一の立体構造を表わすのである。又廻転或は反転する事によつて重ね合せた場合、黒円が白円の上にあり、白円が黒円の上にある様な関係にある時は、それは一対の光学対掌体を表わしてゐるのである。

この方法の適用例

1.2-Dibrom-4.5-dichlor-cyclohexan のすべての理論的に可能な椅子型構造について、Tabelle 1 では光学対掌体にかゝることなく、Tabelle 2 ではそのことに着目して総括してある。これらの表の作り方は Tafel 1 に纏めてあるが、それを説明すると次の様である。

既に述べたように仮の表を作る。即ち

- 例としては或位置異性体を選んで、その考えられるあらゆる‘記号’を先づ記入する。1.2-Dibrom-4.5-dichlor-cyclohexan に対して 16 個の可能な‘記号’ができるが、Tafel 1, A に示す様に 1 から 16 までの通し番号を付ける。これは文字 e と a とを繰り返して変化させたものである。一般的にいつてこの様な‘記号’は、文字 e と a とに関する n-筒の組の繰り返しを伴つた変化であつて、その際 n は 1 つの置換基と 1 つの水素原子 (CHX), 或は 2 つの異つた置換基 (CXY) を有する炭素原子の数である。（それ故に cyclohexane に対しては、最高の場合 n=6 である。）この変化は C_X 群が存在する場合には、C_X 群の数だけの C が皆 ea であり、CXY 群の存在する場合には、

1. 1. 2. 4(X)4. 5(Y)

e a.	e. e	a.	e
e a.	e. e	a.	a
e a.	e. a	e.	e
e a.	e. a	e.	a
e a.	a. e	a.	e
e a.	a. e	a.	a
e a.	a. a	e.	e
e a.	a. a	e.	a

互いに相補つて e a とならねばならぬ。

即ち例えば左記の位置異性体 1. 1. 2. 4 (X) 4.5 (Y) については、周りを囲んだ文字欄の変化を先づ記入し、C 原子 1 の C_X 群に関して

は ea 系列で埋め、C 原子 4 の CXY 群に関しては Y 原子の所に相補つて ea となる様に書き加えて完全になるのである*）。

- 各々の‘記号’に対応する図を第 1 図に従つて作製する。この時 Tafel 1, B に示す様に上記の方法で統一的に 1 の C 原子に ● を先づ書く様にするのである。Tafel 1, B の図の各々には、アラビア数字で Tafel 1, A の記号の番号に対応する番号を付ける。
- それから Tafel 1, B に示す様に、確定した図並びに対称の立体構造を表わしてゐる様なもの（この例では存在しないが）や、廻転或は反転によつて（第 1 図参照）同一の或は対をなす像及び鏡像の立体構造を示すものを選び出す。尤も今の例でいうと、すべての立体構造は非対称である。そしてどの立体構造が同一のものを表わしてゐるかという事を図の番号に記入してをく。即ち番号の 2 と 3, 5 と 9, 6 と 11, 7 と 10, 8 と 12, 14 と 15 とがそうである。対をなす像と鏡像の立体構造を表はす図は今の例では出てこないが、図に示した立体構造の鏡像は C 原子 1 に於いて ⊕ でもつて書きはじめたら出来るのである。
- 図 (Tafel 1, B) から読みとつた結果を‘記号’ (Tafel 1, A) に移し変えると Tafel 1, C になる。何れの‘記号’が同一の立体構造を表わしてゐるかは、括弧の中の番号から解るし、又何れの‘記号’が対掌体関係にあるかという事は、像に対しては a を、鏡像に対しては b を通し番号に添えることによつて表わしてゐる。即ち今の例では全部存在するのである。

*）第 23 報（続報）の Tafel 2.

Z. Naturforsch. 10 b, (1955)

5. どんな立体構造が反転関係*)にあるかを探し出しやすい様にするため、Tafel I, D の様に、元のもの及び反転した立体構造を並べて記載する。Tafel I, B には元の立体構造(‘主体’)或は反転立体構造(‘反転体’)をすべて図示してをり、或は Tafel I, C では、同一の立体構造も重複してすべての立体構造記号が記載してある。Tafel I, D の図は Tafel I, の A. と C. の通し番号と、像を示す文字 a, 鏡像を示す文字 b を記入してあり、このものからどの立体構造(対掌体)が反転関係にあるか*)という事がわかるのである。
6. 図で探し出した反転関係(Tafel I, D)を記号(Tafel I, A 及び C)に移す時に、Tafel I, C にある、同一立体構造を表わしてある‘記号’はもう考えなくてもよい様に、‘記号’の中からよりぬきをして Tafel I, E の様にするのである。
7. 以上の書き方(特に Tafel I, E)でもう仮の立体構造表が出来るのであるが、尙 Tafel I, F の様に二分した形で一目瞭然と記入するのである。これでこの仮の立体構造表は完成したのである。
8. 選び出した‘記号’が第30報¹²⁾に書いていた立体構造の‘主体’或は‘反転体’の欄への配置や、e と a との順序に対する規格と一致してあるかどうかを試すために、図(Tafel I, D)からメタ-a-及びオルソ-e位置の数を読みとつて Tafel I, G の様に仮の表に書き添える。そして万一必要の場合には適当に変更をするのである。然し今の例では変更の必要はない。
9. 最終の立体構造表では、立体構造記号に新たにローマ数字で番号を付ける。光学対掌体について特別の注意を払つてゐない表では、Tabelle 1 の様に、ローマ数字の後ろに文字 a と b とを書く代りに構造記号の後ろに、星印をつけ、特に光学対掌体に注意をしてある表では、Tabelle 2 に示す様に、各対掌体を対にして記入する方法をとつた^{12c)}。

以上立体構造表にゆきつくまでの道順をわかり易くするために大変くどくどと述べたが、当然もつと簡単になるのであつて、もし初めに充分練習をしてをくな

*) 第30報¹²⁾の164頁及び第28報¹³⁾の一覧表。

らば、こゝに一つ一つ書きたてた手数は、一部は同時に行うことができる。とりわけ一番始め記号や図を書く時に、その傍に充分の余白をとつてをいて、文字を削つたり、その横或は上に書きこんだりして適当に変更したり、或は反転体をその横に書きこむ事が出来るようにしたならば、記載の間はずつと簡単になるのである。

結 論

テクロヘキサン置換体の理論的に可能な椅子型構造は普通立体構造表の様に簡単な記載法で表わすのであるが、1から6までの数で位置を、又文字 e (=赤道の)と a (=軸の)とで置換基の空間位置を表わしてゐる。第30報¹²⁾を参照。

私達が立体構造表を作るのに用いた方法を 1,2-Dibrom-4,5-dichlor-cyclohexan を例にとつて述べた。異種置換テクロヘキサンを例にとつたのは、同種置換体については、Tabelle 3 の椅子型構造表がそのまゝあてはまり $C_6H_{11}X$ から C_6X_{12} までのテクロヘキサン置換体のあらゆる位置異性体に対する 91 の立体構造表を簡単に参考とすることが出来るからである。

椅子型構造一覧表は、単に一義的な表現法を得ようとして立体構造記号を集めただけのものではなくて、表現法以上の意義をもつてゐる。一覧表を作るにあつては、判定条件に従つて‘主体’欄及び‘反転体’欄に立体構造を配列するのであるが、それはメタ-a-位置の数、a-結合置換基の数及びオルソ-a-位置の数(並びに双極子能率の計算値)に着目するのであつて、これは 1951 年までに分離された多ハロゲン化テクロヘキサンの立体構造に関する研究から導かれたものである。この一覧表からは、これが出来るまでに(1951)未だ分離されてゐない(そして又分離することの出来ぬ)多ハロゲン化テクロヘキサンの配列を予想することが出来る。

又もつと他の多(異種)ハロテクロヘキサンの単離及び立体構造の決定が行われた場合、それが椅子型構造表(Tabelle 3)及び他の立体構造図表^{2,3)}から予想されて、未だ単離されてゐない‘主体’欄や‘主体+反転体’欄の構造にどれほどあてはまつてゐるか、そして上記の判定条件がどれほどの適用範囲をもつてゐるかということがわかるし、又試験されて来たのである。実際この方向における今後の研究は Tabelle 4 に示す様に成功裡に進んでゐる。(富田一郎 訳)

Eine Methode zur Aufstellung von Konfigurations-Tabellen für Cyclohexan-Substitutionsprodukte. Der Sessel-Konfigurations-Katalog für $C_6H_{11}X$ bis C_6X_{12} *)

R. RIEMSCHEIDER und I. GESUIKE

(Chemisches Institut der Freien Universität, Berlin-Dahlem)

Eingegangen am 17. Feb. 1955. *Botyu-Kagaku* 20, 31, 1955.

Im Rahmen von Untersuchungen über die Bestimmung der Konstitution, Konfiguration**) und insektiziden Wirksamkeit der in unserem Laboratorium hergestellten Verbindungen der HCH-Gruppe^{12a,b,r} (Gammexan und Analoge) standen wir häufig vor der Frage, wieviel und welche theoretisch möglichen Konfigurationen zu einem bestimmten stellungsisomeren Cyclohexan-Substitutionsprodukt gehören. Die theoretisch möglichen Sessel-Konfigurationen eines Stellungsisomeren pflegen wir in Konfigurations-Tabellen unter Verwendung einer abgekürzten Bezeichnungsweise anzugeben, in welcher durch die Zahlen 1 bis 6 die Stellung und durch die Buchstaben e (=equatorial) und a (=axial)***) die Lage der Substituenten angegeben wird. Diese Bezeichnungsweise haben wir unter anderem in Mitteilung XXX^{12c}) der Reihe 'Zur Chemie von Polyhalocyclohexanen' ausführlich behandelt. Die von uns zur Aufstellung von Konfigurations-Tabellen entwickelte Methode sei im folgenden am Beispiel des 1.2-Dibrom-4.5-dichlor-cyclohexans erläutert. Als Beispiel wurde ein heterosubstituiertes Cyclohexan gewählt, da für Cyclohexan-Substitutionsprodukte mit untereinander gleichen Substituenten der in Tabelle 3 wiedergegebene

*) Auszug aus der unveröffentlichten Mitteilung XXI der Reihe 'Zur Chemie von Polyhalocyclohexanen', besonders Abschnitt II und I, 5.

***) In vorliegender Mitteilung arbeiten wir ebenso wie in früheren Mitteilungen dieser Reihe ausschließlich mit dem Begriff Konfiguration, auch wenn man den Begriff Konstellation verwenden könnte.

****) Wir schreiben jetzt a statt p, nachdem auch die Autoren⁹⁾, die den Buchstaben p einführten, p durch a ersetzt haben.

Sessel-Konfigurations-Katalog zur Verfügung steht und damit die Möglichkeit gegeben ist, die Konfigurations-Tabellen für alle Stellungsisomeren von Cyclohexan-Substitutionsprodukten $C_6H_{11}X$ bis C_6X_{12} einfach nachzuschlagen. Die in der Spalte "Körper" zu einigen Konfigurations-Bezeichnungen in Klammern hinzugefügten Zahlenwerte sind die für Konfigurationen mit $X=Cl$ berechneten Dipolmomente^{†)}. In einigen Fällen ist sowohl in der Spalte "Körper" als auch in der Spalte "Gegenkörper" das berechnete Dipolmoment^{†)} ($X=Cl$) angegeben worden, um auch solche Konfigurationen zuordnen zu können, deren Einordnung in die Spalten "Körper" und "Gegenkörper" auf Grund der unten genannten Kriterien nicht möglich war (Tabelle 3, lfd. Nr. 46, III/X und 47, III/N).

Den genannten Sessel-Konfigurations-Katalog (91 Konfigurations-Tabellen für die Stellungsisomeren $C_6H_{11}X$ bis C_6X_{12}) haben wir ursprünglich für die in unserem Laboratorium bearbeiteten Halogen-Substitutionsprodukte des Cyclohexans ($X=Cl, Br$ oder F) aufgestellt. Er ist allerdings nicht nur eine Sammlung ausgewählter Konfigurations-Bezeichnungen, an die wir uns im Bestreben nach einer einheitlichen Bezeichnungsweise halten, sondern er geht in seiner Bedeutung über Fragen der Bezeichnungsweise hinaus; dies vor allem dadurch, daß wir bei der Aufstellung des Kataloges die Zuordnung der Konfigurationen zu den Spalten "Körper" und "Gegenkörper" auf Grund von Kriterien vorgenommen haben, die aus dem Versuchs-

†) Nach Y. Morino und Mitarbeitern⁹⁾. Für diese und andere uns brieflich mitgeteilte Dipolmomentsberechnungen sei Herrn Prof. Y. Morino, Tokio, an dieser Stelle bestens gedankt.

material abgeleitet worden sind, das über den räumlichen Bau der bis 1951 isolierten Polychlorcyclohexane vorlag⁺⁺⁾. Diese Kriterien sind: Anzahl der meta-a-Stellungen, Anzahl der angebundenen Substituenten und Anzahl der ortho-e-Stellungen (sowie berechnetes Dipolmoment)^{12c)}. Damit enthält der Katalog eine Voraussage für die Zuordnung der bis zur Aufstellung des Kataloges⁺⁺⁾ noch nicht isolierten (und auch der nicht isolierbaren) Polychlorcyclohexane. Die Konfigurationen der bis 1951 isolierten Polychlorcyclohexane⁺⁺⁺⁾ (1e²⁾, 1e 2e \rightleftharpoons 1a 2a, 1e 2e 4a 5a, 1e a 2e 4e a 5e 12j, 4), 1e 2e 3e 4e 5a 6a⁶⁾, 1e 2e 3e 4e 5e 6e⁶⁾, 1e 2e 3e 4a 5a 6a⁶⁾, 1e 2e 3e 4e 5e 6a^{3,12k)}, 1e 2e 3a 4e 5e 6a, 1e a 2e 3e 4e a 5e (e⁶⁾) stehen, je nachdem, ob das betreffende Polychlorcyclohexan in einer oder in zwei Konfigurationen existiert, in der Spalte "Körper" oder in den Spalten "Körper" und "Gegenkörper" gleichzeitig. Der Fall, daß ein Polyhalocyclohexan in zwei Konfigurationen existiert, ist nur selten beobachtet worden, und zwar bei einigen Polyhalocyclohexanen mit weniger als vier Halogenatomen. Bei diesen stehen die beiden Konfigurationen miteinander im Gleichgewicht.

Durch Isolierung und Konfigurations-Bestimmung weiterer Poly (hetero) halocyclohexane läßt bzw. ließ sich prüfen, inwieweit die in dem Sessel-Konfigurations-Katalog (Tabelle 3) und in anderen Konfigurations-Tabellen⁺⁺⁺⁺⁾ enthaltene Voraussage über die Zuordnung der Konfigurationen noch nicht isolierter Poly (hetero) halocyclohexane zur Spalte "Körper" bzw. zu "Körper + Gegenkörper" zutrifft und welchen Gültigkeitsbereich die oben genannten Kriterien haben. Unsere bisherigen Untersuchungen in dieser Richtung sind positiv verlaufen. Die Konfigurationen der seit Aufstellung des Sessel-Konfigurations-Kataloges⁺⁺⁾ und einiger Konfigurations-Tabellen für Polyheterohalocyclo-

hexane⁺⁺⁺⁺⁾ in unserem Laboratorium isolierten und in ihrer Konfiguration aufgeklärten Cyclohexan-Substitutionsprodukte stehen in der Spalte "Körper" (vgl. Tabelle 4) — mit Ausnahme der Fälle, bei denen Konfigurationspaare ("Körper" und "Gegenkörper") gleichzeitig Antipodenpaare (Bild und Spiegelbild) sind: ζ -C₆H₆Cl₆ der Konfiguration 1e 2e 3a 4e 5a 6a, Fp. 89°^{12e)} und γ -C₆H₆Cl₄Br₂ der Konfiguration 1e 2a (Br) 3a 4a 5e 6e (Cl), Fp. 123°^{12f)}.

Allgemeines zur Methode

Bei der zu besprechenden Methode gehen wir so vor, daß wir erstens durch Ermitteln und Aufschreiben von Konfigurationen bzw. ihrer Bezeichnungen auf eine provisorische Tabelle hinarbeiten und zweitens diese provisorische Tabelle in eine Form bringen, in der sie den Richtlinien für unsere Sessel-Konfigurations-Bezeichnungen^{12c)} entspricht, d. h. eine Konfigurations-Tabelle mit oder ohne getrennte Notierung optischer Antipoden aufstellen: Tabelle 1 und 2.

Bei der Suche nach den Konfigurationen und geeigneten Bezeichnungen nehmen wir Zeichnungen zu Hilfe, da sich viele Überlegungen an Hand von Zeichnungen leichter durchführen lassen als an Bezeichnungen. Wir gehen von "Bezeichnungen" (die als provisorische Bezeichnungen durch Kursivdruck von den eigentlichen Konfigurations-Bezeichnungen unterschieden werden) aus und übertragen jeweils die an Zeichnungen erkannten Zusammenhänge auf diese "Bezeichnungen". In diesen "Bezeichnungen" wird noch nicht angegeben, welche Substituenten sich oberhalb und welche sich unterhalb ihres zugehörigen C-Atoms befinden. In den verwendeten Zeichnungen, die in Abbildung 1 erläutert sind, ist diese Angabe mit enthalten. Daher würden sich zu jeder "Bezeichnung" jeweils zwei Zeichnungen anfertigen lassen (eine mit \bullet am C-Atom 1 und eine mit \circ). Es genügt jedoch, jeweils nur eine Zeichnung anzufertigen, wenn am C-Atom 1 einheitlich (z. B. immer mit \bullet) begonnen wird.

++) Der Katalog ist dem Beilstein-Institut in Frankfurt/Main-Höchst (Direktor: Dr. F. Richter) 1952 zur Verfügung gestellt worden.

+++ Vgl. Mitt. XXX^{12c)}, Tabelle 10, Lfd. Nr. 1, 4, 7, 10 bis 15 und 25.

++++ Vgl. Mitt. XVIII^{12d)}, Tabelle 1, und Mitt. XXIII^{12e)}, Tabelle 2.

1c 2e (Br) 4e 5a (Cl)

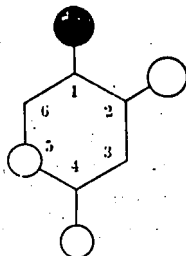


Abbildung 1: Darstellung einer Sessel-Konfiguration des 1.2-Dibrom-4.5-dichlor-cyclohexans^{12c, 9)}

Der Kohlenstoffring der Konfiguration wird als Sechseck dargestellt⁹⁾. Die Substituenten werden durch Kreise symbolisiert, und zwar: Br, großer Kreis; Cl, kleiner Kreis; H-Atome werden nicht mitgezeichnet. Die auf den Ecken des Sechsecks befindlichen Kreise bedeuten a-gebundene, die seitlich liegenden e-gebundene Substituenten (letztere durch Striche mit dem Sechseck verbunden). Substituenten, die sich oberhalb ihres zugehörigen C-Atoms befinden, werden durch gefüllte Kreise, solche, die sich unterhalb befinden, durch offene Kreise wiedergegeben.

Zeichnungen dieser Art dürfen nur in der Zeichenebene gedreht werden (d. h. um Achsen, die senkrecht zur Zeichenebene stehen). Beim Klappen (d. h. Drehen um Achsen, die in der Zeichenebene liegen) kommen alle Substituenten, die oberhalb ihres zugehörigen C-Atoms gelegen haben, nach unten und umgekehrt, d. h. alle offenen Kreise sind nach dem Klappen gefüllt zu zeichnen und umgekehrt.

An diesen Zeichnungen sind die Symmetrieverhältnisse gut zu erkennen. Zeichnungen, die sich durch Drehen oder Klappen zur Deckung bringen lassen, stellen identische Konfigurationen dar. Zeichnungen, die sich durch Drehen oder Klappen nur zur Deckung bringen lassen, wenn jeweils ein gefüllter Kreis auf einem offenen liegt und umgekehrt, stellen zusammen gehörende optische Antipoden dar.

Beispiel zur Anwendung der Methode

In Tabelle 1 sind die Bezeichnungen aller

theoretisch möglichen Sessel-Konfigurationen des 1.2-Dibrom-4.5-dichlor-cyclohexans ohne, in Tabelle 2 mit gesonderter Notierung optischer Antipoden zusammengestellt. Die Entstehung dieser Tabellen ist in Tafel I dargestellt und soll im folgenden beschrieben werden.

Wie bereits erwähnt, wird zunächst auf eine provisorische Tabelle hingearbeitet:

Tafel I

Aufstellen der Konfigurations-Tabellen des 1.2-Dibrom-4.5-dichlor-cyclohexans.

A		C	E
1.2(Br) 4.5(Cl)			
1. e.e	e.e	1ab	1ab ≙ 16ba
2. e.e	e.a	2ab (= 3ab)	2ab ≙ 15ba
3. e.e	a.e	3ab (= 2ab)	
4. e.e	a.a	4ab	4ab ≙ 13ba
5. e.a	e.e	5ab (= 9ab)	5ab ≙ 12ba
6. e.a	e.a	6ab (= 11ab)	6a ≙ 6b
7. e.a	a.e	7ab (= 10ab)	7a ≙ 7b
8. e.a	a.a	8ab (= 12ab)	
9. a.e	e.e	9ab (= 5ab)	
10. a.e	e.a	10ab (= 7ab)	
11. a.e	a.e	11ab (= 6ab)	
12. a.e	a.a	12ab (= 8ab)	
13. a.a	e.e	13ab	
14. a.a	e.a	14ab (= 15ab)	
15. a.a	a.e	15ab (= 14ab)	
16. a.a	a.a	16ab	
F			G

Provisorische Tabelle

Körper		Gegenkörper		
1.2(Br) 4.5(Cl)		1.2(Br) 4.5(Cl)		
1ab. e.e	e.e	16ba. a.a	a.a	0:2
2ab. e.e	e.a	15ba. a.a	a.e	0:1
4ab. e.e	a.a	13ba. a.a	e.e	0:0 (1:1)
5ab. e.a	e.e	12ba. a.e	a.a	0:1
6ab. e.a	e.a			
7ab. e.a	a.e			

1. Begonnen wird mit dem Aufschreiben aller "Bezeichnungen", die sich für das als Beispiel gewählte Stellungsisomere finden lassen. Für das 1.2-Dibrom-4.5-dichlor-cyclohexan sind die sechzehn möglichen "Bezeichnungen" in Tafel I, A aufgeschrieben und laufend durchnummeriert: laufende

Nummer 1 bis 16. Es sind dies die Variationen mit Wiederholung für die Buchstaben e und a.

Allgemein sind solche "Bezeichnungen" die Variationen mit Wiederholung zur n-ten Klasse für die Buchstaben e und a, wobei n die Anzahl der mit einem Substituenten und einem H-Atom (CHX) oder zwei verschiedenen Substituenten (CXY) besetzten C-Atome ist (also für Cyclohexan im Höchstfalle n=6). Diese Variationen sind bei Vorhandensein von CX₂-Gruppen durch die entsprechende Anzahl ea-Reihen, bei Vorhandensein von CXY-Gruppen nach ea hin zu ergänzen: z.B. waren

1. 1.	2. 4(X)	4. 5(Y)	
e a.	e. e	a.	e
e a.	. e	a.	a
e a.	e. a	e.	e
e a.	e. a	e.	a
e a.	a. e	a.	e
e a.	a. e	a.	a
e a.	a. a	e.	e
e a.	a. a	e.	a

für das nebenstehende Stellungs-isomere 1.1.2.4(X) 4.5(Y) die umrandeten Buchstabenkolonnen durch eine ea-Reihe für die CX₂-Gruppe am C-Atom 1 und nach ea hin für

das Y-Atom der CXY-Gruppe am C-Atom 4 zu ergänzen*).

- Zu jeder "Bezeichnung" wird eine entsprechende Zeichnung gemäß Abbildung 1 angefertigt, und zwar in der oben besprochenen Weise einheitlich beginnend mit am C-Atom 1: Tafel I, B. Die Zeichnungen (Tafel I, B) werden den "Bezeichnungen" (Tafel I, A) entsprechend mit arabischen Zahlen numeriert: lfd. Nr. 1 bis 16.
- Dann werden bestimmte Zeichnungen herausgesucht, und zwar solche, die symmetrische Konfigurationen darstellen (im vorliegenden Beispiel nicht vorhanden) und solche, die sich durch Drehen oder Klappen (vgl. Abbildung 1) als Darstellung identischer bzw. zusammengehörender Bild und Spiegelbild-Konfigurationen erweisen: Tafel I, B. Im vorliegenden Beispiel sind alle Konfigurationen asymmetrisch. An den Nummern der Zeichnungen wird

vermerkt, welche identische Konfigurationen darstellen: lfd. Nr. 2 und 3, 5 und 9, 6 und 11, 7 und 10, 8 und 12, 14 und 15. Zeichnungen, die zusammengehörende Bild- und Spiegelbild-Konfigurationen darstellen, sind im vorliegenden Beispiel nicht vorhanden. Die zu den aufgezeichneten Konfigurationen gehörenden Spiegelbilder lassen sich erhalten, indem beim Aufzeichnen am C-Atom 1 mit $\begin{matrix} \circ \\ | \end{matrix}$ begonnen wird.

- Die aus den Zeichnungen (Tafel I, B) abgelesenen Ergebnisse werden auf die "Bezeichnungen" (Tafel I, A) übertragen: Tafel I, C. In Klammern wird durch Angabe der lfd. Nr. vermerkt, welche "Bezeichnungen" für identische Konfigurationen stehen. Durch Zusatz von a für Bilder und b für Spiegelbilder zu der lfd. Nr. wird angegeben, welche "Bezeichnungen" für ein Antipodenpaar stehen: im vorliegenden Beispiel alle.
- Um zu ermitteln, welche Konfigurationen in Conversions-Beziehung***) stehen, werden ursprüngliche und convertierte Konfiguration nebeneinander aufgezeichnet: Tafel I, D. In Tafel I, B werden alle Konfigurations-Zeichnungen abgehakt, die als Zeichnungen für die ursprünglichen Konfigurationen ("Körper") aufgezeichnet oder als Zeichnung für convertierte Konfigurationen ("Gegenkörper") erhalten oder in Tafel I, C als für identische Konfigurationen stehend angegeben worden sind. An den Zeichnungen in Tafel I, D wird mit den lfd. Nr. laut Tafel I, A und C und den Buchstaben a für Bilder und b für Spiegelbilder vermerkt, welche Konfigurationen (Antipoden) in Conversions-Beziehung stehen**)
- Bei der Übertragung der an den Zeichnungen ermittelten Conversions-Beziehungen (Tafel I, D) auf die "Bezeichnungen" (Tafel I, A und C) wird eine Auswahl aus den "Bezeichnungen" getroffen, indem die laut Tafel I, C für identische Konfigurationen stehenden "Bezeichnungen"

* Vgl. Tafel 2 der Mitt. XXIII (Fortsetzung) Z. Naturforsch. 10b, Heft 4 (1955)

**) Vgl. Seite 164 der Mitt. XXX⁽¹²⁾ bzw. die Übersicht der Mitt. XXVIII⁽¹²⁾

Tafel 1 (Fortsetzung)

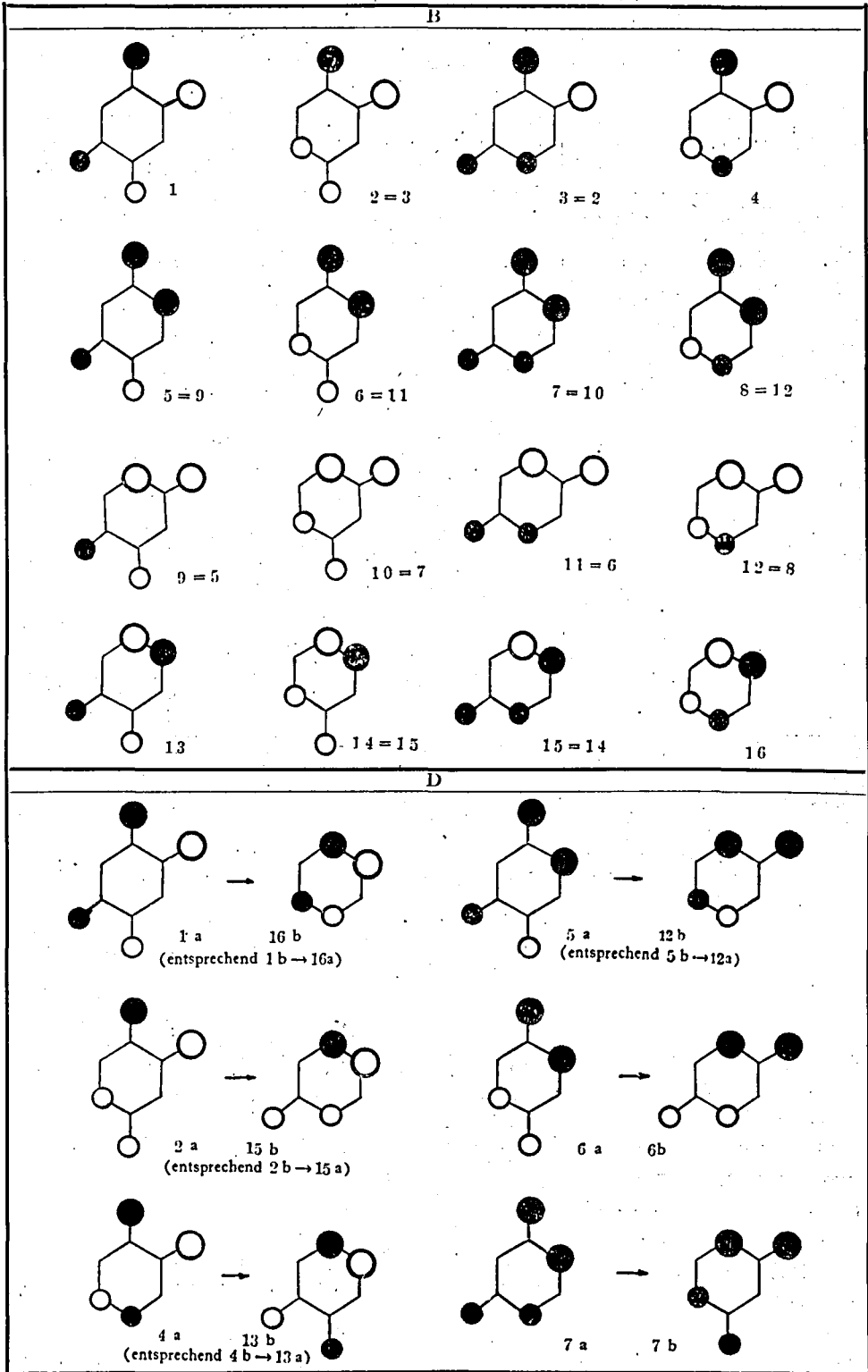


Tabelle 1: Die theoretisch möglichen Sessel-Konfigurationen des 1.2-Dibrom-4.5-dichlor-cyclohexans ohne gesonderte Notierung der optischen Antipoden. 12)

"Körper"			"Gegenkörper"			Anzahl der meta-a-(ortho-e-)Stellungen "Körper" : "Gegenkörper"
	1.2(Br)	4.5(Cl)		1.2(Br)	4.5(Cl)	
I.	e.e	e.e*	X.	a.a	a.a*	0 : 2
II.	e.e	e.a*	K.	a.a	a.e*	0 : 1
III.	e.e	a.a*	VII.	a.a	e.e*	0 : 0 (1 : 1)
IV.	e.a	e.e*	VI.	a.e	a.a*	0 : 1
V.	e.a	e.a*				
VI.	e.a	a.e*				

Tabelle 2: Die theoretisch möglichen Sessel-Konfigurationen des 1.2-Dibrom-4.5-dichlor-cyclohexans mit gesonderter Notierung der optischen Antipoden.

"Körper"			"Gegenkörper"			Anzahl der meta-a-(ortho-e-)Stellungen "Körper" : "Gegenkörper"
	1.2(Br)	4.5(Cl)		1.2(Br)	4.5(Cl)	
Ia.	e.e	e.e	Xb.	a.a	a.a	0 : 2
Ib.	e.e	e.e	Xa.	a.a	a.a	
IIa.	e.e	e.a	Kb.	a.a	a.e	0 : 1
IIb.	e.e	e.a	Ka.	a.a	a.e	
IIIa.	e.e	a.a	VIIb.	a.a	e.e	0 : 0 (1 : 1)
IIIb.	e.e	a.a	VIIa.	a.a	e.e	
IVa.	e.a	e.e	VIb.	a.e	a.a	0 : 1
IVb.	e.a	e.e	VIa.	a.e	a.a	
Va.	e.a	e.a	Vb.	e.a	e.a	
VIa.	e.a	a.e	VIb.	e.a	a.e	

gen" nicht mehr berücksichtigt werden :
Tafel I, E.

7. Die aus den bisherigen Notizen (besonders Tafel I, E) bereits erkennbare provisorische Konfigurations-Tabelle wird in zweisepaltiger Form übersichtlich aufgeschrieben:

Tafel I. F.

Diese provisorische Konfigurations-Tabelle wird nun in eine endgültige umgewandelt.

8. Es wird geprüft, ob die ausgewählten "Bezeichnungen" den in Mitt.

XXX^(2c) angegebenen Richtlinien über die Zuordnung der Konfigurationen zu den Spalten "Körper" und "Gegenkörper" und über die Reihenfolge von e und a entsprechen. Zu diesem Zwecke werden die aus den Zeichnungen (Tafel I, D) ohne weiteres ablesbaren Anzahlen der meta-a- und ortho-e-Stellungen zur provisorischen Tabelle hinzugeschrieben: Tafel I, G und gegebenenfalls nötige Änderungen angegeben. Im vorliegenden Beispiel sind keine Änderungen nötig.

9. Für die endgültige Konfigurations-Tabelle werden die Konfigurations-Bezeichnungen mit römischen Nummern neu durchnummeriert. Für die Tabelle ohne gesonderte Notierung optischer Antipoden werden die Buchstaben a und b hinter der römischen Nummer durch ein Sternchen am

Ende der Konfigurations-Bezeichnung ersetzt: Tabelle I. Für die Tabelle mit gesonderter Notierung optischer Antipoden wird die Antipoden-Paar-Schreibweise in die Antipodenschreibweise umgewandelt^(2c): Tabelle 2.

Die der Deutlichkeit halber hier sehr auseinandergezogene Darstellung des Weges bis hin zu den von uns bevorzugten Konfigurations-Tabellen läßt sich natürlich vereinfachen. Wenn erst eine gewisse Übung vorhanden ist, können die hier einzeln geschilderten Schritte z. T. gleichzeitig ausgeführt werden. Vor allem läßt sich die Schreibarbeit wesentlich reduzieren, wenn bei der ersten Aufschreibung der "Bezeichnungen" und neben den ersten Zeichnungen genügend Platz gelassen wird, um nötige Änderungen durch Streichen und Daneben- oder Darüberschreiben vornehmen und die Conversions-Partner daneben zeichnen zu können.

Tabelle 3: Die theoretisch möglichen Sessel-Konfigurationen von Cyclohexan-Substitutionsprodukten mit einem bis zwölf untereinander gleichen Substituenten (C₆H₁₁X bis C₆X₁₂).

Lfd. Nr.		"Körper"	"Gegenkörper"	Anzahl der meta-a- (ortho-e-) Stellungen "Körper": "Gegenkörper"
1	C ₆ H ₁₁ X	I I. e	I I. a	0:0
2	C ₆ H ₁₀ X ₂	I. 1 e a		
3		I. 2 I. e. e* II. a) e. a*	II. 2 II. a. a*	0:0 (1:0)
4		I. 3 I. e. e II. e. a*	I. 3 II. a. a	0:1
5		I. 4 I. e. e II. e. a	I. 4 II. a. a	0:0 (0:0)
6	C ₆ H ₉ X ₃	I. 1. 2 I. e a. e*	I. 1. 2 II. a e. a*	0:0 (1:0)

a) Bei Verwendung der Antipoden-Schreibweise wäre in diesem Falle das Spiegelbild in der Spalte "Gegenkörper" zu notieren. Vgl. Tabelle 1 und 2 dieser Arbeit und Mitt. XXX^(2c), besonders Tabelle 11 und 12.

防虫科学第20卷-I

7		1.1.3			1.1.3		
	I.	e.a.e*			I.	a.e.a*	0:1
8		1.1.4			1.1.4		
	I.	e.a.e			I.	a.e.a	0:0 (0:0)
9		1.2.3			1.2.3		
	I.	e.e.e.e			VI.	a.a.a	0:1
	II.	e.e.e.a*			V.	a.a.e*	0:0 (1:0)
	III.	e.a.e			IV.	a.e.a	0:1
10		1.2.4			1.2.4		
	I.	e.e.e.e*			VII.	a.a.a*	0:1
	II.	e.e.e.a*			VII.	a.a.e*	0:0 (1:0)
	III.	e.a.e*			VI.	a.e.a*	0:0 (0:0)
	IV.	a.e.e*			V.	e.a.a*	0:1
11		1.3.5			1.3.5		
	I.	e.e.e			IV.	a.a.a	0:3
	II.	e.e.a			III.	a.a.e	0:1
12	C ₆ H ₈ X ₄	1.1.2.2					
	a)	e.a.e.a*	(3,36)				
13		1.1.2.3			1.1.2.3		
	I.	e.a.e.e*	(3,81)		IV.	a.e.a.a*	0:1
	II.	e.a.a.e*	(2,76)		III.	a.e.e.a*	0:1
14		1.1.2.4			1.1.2.4		
	I.	e.a.e.e*	(2,57)		IV.	a.e.a.a*	0:1
	II.	e.a.a.e*	(0,48)		III.	a.e.e.a*	0:0 (0:1)
15		1.1.2.5			1.1.2.5		
	I.	e.a.e.e*	(2,13)		IV.	a.e.a.a*	0:1
	II.	e.a.a.e*	(2,25)		III.	a.e.e.a*	0:1
16		1.1.2.6			1.1.2.6		
	I.	e.a.e.e*	(4,08)		III.	a.e.a.a	0:1
	II.	e.a.e.a*	(3,34)				
17		1.1.3.3					
		e.a.e.a	(2,90)				
18		1.1.3.4			1.1.3.4		
	I.	e.a.e.e*	(2,21)		IV.	a.e.a.a*	0:1
	II.	e.a.e.a*	(2,25)		III.	a.e.a.e*	0:1
19		1.1.3.5			1.1.3.5		
	I.	e.a.e.e	(0,11)		III.	a.e.a.a	0:3
	II.	e.a.e.a*	(2,15)				
20		1.1.4.4					
		e.a.e.a	(0)				
21		1.2.3.4			1.2.3.4		
	I.	e.e.e.e*	(3,18)		X.	a.a.a.a*	0:2
	II.	e.e.e.a*	(4,14)		IX.	a.a.a.e*	0:1
	III.	e.e.a.e*	(2,35)		VIII.	a.a.e.a*	0:1
	IV.a)	e.e.a.a*	(3,03)				
	V.a)	e.a.e.a*	(4,17)				
	VI.	e.a.a.e*	(0,93)		VII.	a.e.e.a*	0:0 (0:1)

22		1. 2. 3. 5		1. 2. 3. 5	
	I.	e. e. e. e (1,96)		M. a. a. a. a	0:3
	II.	e. e. e. a (3,65)		N. a. a. a. e	0:1
	III.	e. e. a. e* (1,91)		X. a. a. e. a*	0:1
	IV.	a. a. e. e* (1,59)		K. e. e. a. a*	0:1
	V.	e. a. e. e (2,94)		VII. a. e. a. a	0:3
	VI.	e. a. e. a (2,11)		VI. a. e. a. e	0:1
23		1. 2. 4. 5		1. 2. 4. 5	
	I.	e. e. e. e (0)		VII. a. a. a. a	0:2
	II.	e. e. e. a* (2,65)		VI. a. a. a. e*	0:1
	III.	e. e. a. a*			
	IV.	e. a. e. a (0)			
	V.	e. a. a. e			
24	C ₆ H ₇ X ₅	1.1. 2.2. 3		1.1. 2.2. 3	
	I.	e. a. e. a. e*		I. a. e. a. e. a*	0:1
25		1.1. 2.2. 4		1.1. 2.2. 4	
	I.	e. a. e. a. e*		I. a. e. a. e. a*	0:1
26		1.1. 2. 3.3		1.1. 2. 3.3	
	I.	e. a. e. e. a		I. a. e. a. a. e	1:1 (2:0)
27		1.1. 2. 3. 4		1.1. 2. 3. 4	
	I.	e. a. e. e. e*		VIII. a. e. a. a. a*	0:2
	II.	e. a. e. e. a*		VII. a. e. a. a. e*	0:1
	III.	e. a. e. a. e*		VI. a. e. a. e. a*	1:1 (1:0)
	IV.	e. a. a. e. e*		V. a. e. e. a. a*	0:1
28		1.1. 2. 3. 5		1.1. 2. 3. 5	
	I.	e. a. e. e. e*		VIII. a. e. a. a. a*	0:3
	II.	e. a. e. e. a*		VII. a. e. a. a. e*	1:1 (2:0)
	III.	e. a. e. a. e*		VI. a. e. a. e. a*	1:1 (1:0)
	IV.	e. a. a. e. e*		V. a. e. e. a. a*	0:3
29		1.1. 2. 3. 6		1.1. 2. 3. 6	
	I.	e. a. e. e. e*		VIII. a. e. a. a. a*	0:2
	II.	e. a. e. e. a*		VII. a. e. a. a. e*	0:1
	III.	e. a. e. a. e*		VI. a. e. a. e. a*	1:1 (2:0)
	IV.	e. a. a. e. e*		V. a. e. e. a. a*	0:1
30		1.1. 2. 4.4		1.1. 2. 4.4	
	I.	e. a. e. e. a*		I. a. e. a. a. e*	0:1
31		1.1. 2. 4. 5		1.1. 2. 4. 5	
	I.	e. a. e. e. e*		VIII. a. e. a. a. a*	0:2
	II.	e. a. e. e. a*		VII. a. e. a. a. e*	1:1 (1:0)
	III.	e. a. e. a. e*		VI. a. e. a. e. a*	0:1
	IV.	e. a. a. e. e*		V. a. e. e. a. a*	0:1
32		1.1. 2. 4. 6		1.1. 2. 4. 6	
	I.	e. a. e. e. e		V. a. e. a. a. a	0:3
	II.	e. a. e. e. a*		V. a. e. a. a. e*	0:1
	III.	e. a. e. a. e		IV. a. e. a. e. a	0:1
33		1.1. 3.3. 4		1.1. 3.3. 4	
	I.	e. a. e. a. e*		I. a. e. a. e. a*	1:1 (1:0)

34		I. 1.1.3.3.5 e a e a e		I. 1.1.3.3.5 a e a e a	1:3
35		I. 1.1.3.4.5 e a e e e II. e a e e a* III. e a e a e		IV. 1.1.3.4.5 a e a a a V. a e a a e* VI. a e a e a	0:3 1:1 (1:0) 0:3
33		I. 1.2.3.4.5 e e e e e II. e e e e a* III. e e e a e* IV. e e e a a* V. e e a e e VI. e e a e a* VII. e e a a e* VIII. e a e e a* IX. e a e a e X. a e e e a		XX. 1.2.3.4.5 a a a a a XXI. a a a a e* XXII. a a a e a* XXIII. a a a e e* XXIV. a a e a a XXV. a a e a a* XXVI. a a e a a XXVII. a a e e a* XXVIII. a e a a e* XXIX. a e a e a XXX. e a a a e	0:4 0:2 0:3 0:1 0:2 1:1 (1:0) 0:1 0:1 1:3 1:1 (2:0)
37	C ₆ H ₆ X ₆	I. 1.1.2.2.3.3 e a e a e a			
38		I. 1.1.2.2.3.4 e a e a e e* II. e a e a a e*		IV. 1.1.2.2.3.4 a e a e a a* III. a e a e e a*	0:2 1:1 (1:2)
39		I. 1.1.2.2.3.5 e a e a e e* II. e a e a a e* (1,51)		IV. 1.1.2.2.3.5 a e a e a a* III. a e a e e a*	0:3 1:1 (1:2)
40		I. 1.1.2.2.3.6 e a e a e e* II.a) e a e a e a*		III. 1.1.2.2.3.6 a e a e a a*	0:2
41		I. 1.1.2.2.4.4 a) e a e a e a*			
42		I. 1.1.2.2.4.5 e a e a e e* (0,21) II.a) e a e a e a* (2,15)		III. 1.1.2.2.4.5 a e a e a a*	0:2
43		I. 1.1.2.3.3.4 e a e e a e* II. e a a e a e*		IV. 1.1.2.3.3.4 a e a a e a* III. a e e a e a*	1:2 1:1 (1:2)
44		I. 1.1.2.3.3.5 e a e e a e II. e a a e a e (0,44)		IV. 1.1.2.3.3.5 a e a a e a III. a e e a e a	1:3 1:3
45		I. 1.1.2.3.4.4 e a e e e a* II.a) e a e a e a*		III. 1.1.2.3.4.4 a e a a a e*	0:2

46	1.1.2.3.4.5		1.1.2.3.4.5		
	I. e a e e e e e *		XVI. a e a a a a a *		0:4
	II. e a e e e e a *		XV. a e a a a a e *		1:2
	III. e a e e e a e *		XIV. a e a a e a *		0:3
	IV. e a a a a e e *		XIII. a e e e e a a *		1:1 (1:2)
	V. e a e a e e e *		II. a e a e a a *		1:2
	VI. e a a e a e e *		M. a e e a e e a *		1:3
	VII. e a e a a e e *	(1, 18)	X. a e a e e e a *	(1, 94)	1:1 (1:1)
	VIII. e a a e e e e *		K. a e e a a a a *		0:3
47	1.1.2.3.4.6		1.1.2.3.4.6		
	I. e a e e e e e *		XVI. a e a a a a a *		0:4
	II. e a e e e e a *		XV. a e a a a a e *		0:2
	III. e a e e e a e *		XIV. a e a a e a *		0:2
	IV. e a a a e e e *		XIII. a e e e e a a *		1:1 (1:2)
	V. e a e a e e e *		II. a e a e a a *		1:3
	VI. e a e a e a *	(1, 88)	M. a e a e a e *	(2, 41)	1:1 (1:1)
	VII. e a a e e e a *		X. a e e a a e *		1:1 (1:2)
	VIII. e a a e e e e *	(0, 49)	K. a e e a a a a *		0:2
48	1.1.2.3.5.5		1.1.2.3.5.5		
	I. e a e e e e a *		IV. a e a a a e *		1:3
	II. e a a e e e a *	(0, 31)	III. a e e a a e *		1:3
49	1.1.2.3.5.6		1.1.2.3.5.6		
	I. e a e e e e e		X. a e a a a a a		0:4
	II. e a e e e e a *		K. a e a a a a e *		0:3
	III. e a e e e a e *		VIII. a e a a e a *		1:2
	IV. e a a e e e a		VII. a e e a a e		1:3
	V. e a e e e a a *				
	VI. e a e a e a *				
50	1.1.2.4.4.5		1.1.2.4.4.5		
	I. e a e e e a e	(0)	II. a e a a e a		0:2
	II. e a e e a a *	(1, 88)			
51	1.1.2.4.4.6		1.1.2.4.4.6		
	I. e a e e e a e		III. a e a a e a		0:3
	II. e a e e a a *				
52	1.1.2.4.5.5		1.1.2.4.5.5		
	I. e a e e e e a		II. a e a a a e		1:2
	II. e a e a e a *				
53	1.1.3.3.5.5				
	e a e a e a				
54	1.2.3.4.5.6		1.2.3.4.5.6		
	I. e e e e e e e	(0)	XII. a a a a a a		0:6
	II. e c c c e c a	(2, 25)	III. a a a a a e		0:4
	III. c c c c a a *	(2, 25)	II. a a a a e e *		0:2
	IV. e e e a e e a	(3, 45)	X. a a a e a e		1:3
	V. e e a e e e a	(0)	K. a a e a a e		0:2
	VI. e e e a a a	(3, 19)			
	VII.a) e e a e a a *	(1, 88)			
	VIII. e a e a e a	(4, 03)			

55	C ₆ H ₅ X ₇	1.1.2.2.3.3.4		1.1.2.2.3.3.4	
		I. e a . e a . e a . e *		I. a e . a e . a e . a *	1:2
56		1.1.2.2.3.3.5		1.1.2.2.3.3.5	
		I. e a . e a . e a . e		I. a e . a e . a e . a	1:3
57		1.1.2.2.3.4.4		1.1.2.2.3.4.4	
		I. e a . e a . e . e a *		I. a e . a e . a . a e *	1:2
58		1.1.2.2.3.4.5		1.1.2.2.3.4.5	
		I. e a . e a . e . e . e *		VII. a e . a e . a . a . a *	0:4
		II. e a . e a . e . e . a *		VI. a e . a e . a . a . e *	1:2
		III. e a . e a . e . a . e *		VI. a e . a e . a . e . a *	1:3
		IV. e a . e a . a . e . e *	(0,90)	V. a e . a e . e . a . a *	1:2
59		1.1.2.2.3.4.6		1.1.2.2.3.4.6	
		I. e a . e a . e . e . e *		VII. a e . a e . a . a . a *	0:4
		II. e a . e a . e . e . a *		VI. a e . a e . a . a . e *	1:2
		III. e a . e a . e . a . e *		VI. a e . a e . a . e . a *	1:2
		IV. e a . e a . a . e . e *		V. a e . a e . e . a . a *	1:3
60		1.1.2.2.3.5.5		1.1.2.2.3.5.5	
		I. e a . e a . e . e a *		I. a e . a e . a . a e *	1:3
61		1.1.2.2.4.4.5		1.1.2.2.4.4.5	
		I. e a . e a . e a . e *	(0,85)	I. a e . a e . a e . a *	1:2
62		1.1.2.3.3.4.5		1.1.2.3.3.4.5	
		I. e a . e . e a . e . e *		VII. a e . a . a e . a . a *	1:4
		II. e a . a . e a . a . e *	(1,03)	VI. a e . e . a e . e . a *	2:3 (0:3)
		III. e a . e . e a . a . e *		VI. a e . a . a e . e . a *	1:3
		IV. e a . a . e a . e . e *		V. a e . e . a e . a . a *	1:3
63		1.1.2.3.3.4.6		1.1.2.3.3.4.6	
		I. e a . e . e a . e . e		VI. a e . a . a e . a . a	1:4
		II. e a . e . e a . e . a *		V. a e . a . a e . a . e *	1:2
		III. e a . a . e a . e . e		IV. a e . e . a e . a . a	1:2
64		1.1.2.3.3.5.5		1.1.2.3.3.5.5	
		I. e a . e . e a . e a		I. a e . a . a e . a e	3:3 (2:0)
65		1.1.2.3.4.4.5		1.1.2.3.4.4.5	
		I. e a . e . e . e a . e *		VII. a e . a . a . a e . a *	0:4
		II. e a . e . e . e a . a *		VI. a e . a . a . a e . e *	1:2
		III. e a . e . a . e a . e *		VI. a e . a . e . a e . a *	1:2
		IV. e a . a . e . e a . e *	(0,87)	V. a e . e . a . a e . a *	1:3
66		1.1.2.3.4.5.5		1.1.2.3.4.5.5	
		I. e a . e . e . e . e a		VI. a e . a . a . a . a e	1:4
		II. e a . e . e . a . e a *		V. a e . a . a . e . a e *	1:3
		III. e a . a . e . a . e a	(0,98)	IV. a e . e . a . e . a e	2:3 (0:2)

防 虫 科 学 第 20 卷—I

67		1.1.2.3.4.5.6 I. e a . e . e . e . e . e (1,02) II. e a . e . e . e . e . a * (1,25) III. e a . e . e . e . a . e * (2,67) IV. e a . e . e . e . a . a * (2,22) V. e a . e . e . a . e . e (1,45) VI. e a . e . e . a . e . a * (2,37) VII. e a . e . e . a . a . e * (2,20) VIII. e a . e . a . e . e . a * (0,85) IX. e a . e . a . e . a . e (3,44) X. e a . a . e . e . e . a (1,97)	1.1.2.3.4.5.6 XX. a e . a . a . a . a . a XXI. a e . a . a . a . a . e * XXII. a e . a . a . a . e . a * XXIII. a e . a . a . a . e . e * XXIV. a e . a . a . e . a . a XXV. a e . a . a . e . a . e * XXVI. a e . a . a . e . e . a * XXVII. a e . a . e . a . a . e * XXVIII. a e . a . e . a . e . a XXIX. a e . e . a . a . a . e	0:6 0:4 1:4 1:2 0:4 1:3 1:2 1:2 3:3 (2:0) 1:3
68	C ₆ H ₄ X ₂	1.1.2.2.3.3.4.4 I.a) e a : e a . e a . e a *		
69		1.1.2.2.3.3.4.5 I. e a . e a . e a . e . e * II. e a . e a . e a . a . e *	1.1.2.2.3.3.4.5 IV. a e . a e . a e . a . a * II. a e . a e . a e . e . a *	1:4 2:3
70		1.1.2.2.3.3.4.6 I. e a . e a . e a . e . e II. e a . e a . e a . e . a *	1.1.2.2.3.3.4.6 II. a e . a e . a e . a . a	1:4
71		1.1.2.2.3.3.5.5 e a . e a . e a . e a		
72		1.1.2.2.3.4.4.5 I. e a . e a . e . e a . e * II. e a . e a . a . e a . e *	1.1.2.2.3.4.4.5 IV. a e . a e . a . a e . a * II. a e . a e . e . a e . a *	1:4 2:2 (2:3)
73		1.1.2.2.3.4.4.6 I. e a . e a . e . e a . e * II. e a . e a . a . e a . e *	1.1.2.2.3.4.4.6 IV. a e . a e . a . a e . a * II. a e . a e . e . a e . a *	1:4 2:3
74		1.1.2.2.3.4.5.5 I. e a . e a . e . e . e a * II. e a . e a . e . a . e a *	1.1.2.2.3.4.5.5 IV. a e . a e . a . a . a e * II. a e . a e . a . e . a e *	1:4 2:3
75		1.1.2.2.3.4.5.6 I. e a . e a . e . e . e . e * (0,21) II. e a . e a . e . e . e . a * (1,51) III. e a . e a . e . e . a . e * (1,77) IV.a) e a . e a . e . e . a . a * (1,95) V.a) e a . e a . e . a . e . a * (2,17) VI. e a . e a . a . e . e . a * (0,21)	1.1.2.2.3.4.5.6 X. a e . a e . a . a . a . a * K. a e . a e . a . a . a . e * VII. a e . a e . a . a . e . a * VIII. a e . a e . e . a . a . e *	0:6 1:4 1:4 2:2 (2:3)
76		1.1.2.2.4.4.5.5 e a . e a . e a . e a		
77		1.1.2.3.3.4.5.5 I. e a . e . e a . e . e a II. e a . e . e a . a . e a *	1.1.2.3.3.4.5.5 II. a e . a . a e . a . a e	3:4

防虫科学第20卷—I

78		1.1.2.3.3.4.5.6 I. e a e e e a e e e (1,52) II. e a e e e a e e a* (1,02) III. e a e e e a e a e (2,66) IV. e a a e a a e e c* V. e a e e e a a e a (1,42) VI. e a a e a e e e e (1,03)	1.1.2.3.3.4.5.6 III. a e a a e a a a a IV. a e a a e a a e e* V. a e a a e a e a e VI. a e e a e e a a a* VII. a e a a e e a e e VIII. a e e a e a a a a	1:6 1:4 3:4 2:3 2:3 1:4
79		1.1.2.3.4.4.5.6 I. e a e e e a e e e (0) II. e a e e e a e a a* (1,47) III. e a e e e a a a a* (1,86) IV. e a e a e a e e a (0) V. e a e a e a a a e (1,93)	1.1.2.3.4.4.5.6 VI. a e a a a e a a a VII. a e a a a e a e e*	0:6 1:4
80	C ₆ H ₃ X ₆	1.1.2.2.3.3.4.4.5 I. e a e a e a e a e e*	1.1.2.2.3.3.4.4.5 II. a e a e a e a e a a*	2:4
81		1.1.2.2.3.3.4.5.5 I. e a e a e a e e e a*	1.1.2.2.3.3.4.5.5 II. a e a e a e a a e e*	3:4
82		1.1.2.2.3.3.4.5.6 I. e a e a e a e e e e II. e a e a e a e e e a* III. e a e a e a e a e e	1.1.2.2.3.3.4.5.6 VI. a e a e a e a a a a V. a e a e a e a a e e* IV. a e a e a e a e a a	1:6 2:4 3:4
83		1.1.2.2.3.4.4.5.5 I. e a e a e e a e a e	1.1.2.2.3.4.4.5.5 II. a e a e a a e e a e	2:4
84		1.1.2.2.3.4.4.5.6 I. e a e a e e a e e e* II. e a e a e e a e a e* III. e a e a e e a a e e* IV. e a e a a e a e e e*	1.1.2.2.3.4.4.5.6 VII. a e a e a a e a a a* VI. a e a e a a e a e e* V. a e a e a a e e a a* IV. a e a e e a e a a a*	1:6 3:4 2:4 2:4
85		1.1.2.3.3.4.5.5.6 I. e a e e a e e e a e II. e a e e a e e e a a	1.1.2.3.3.4.5.5.6 IV. a e a a e a a e a e a III. a e a a e a a e e e	3:6 3:4
86	C ₆ H ₂ X ₁₀	1.1.2.2.3.3.4.4.5.5 e a e a e a e a e a		
87		1.1.2.2.3.3.4.4.5.6 I. e a e a e a e a e e e* II. a) e a e a e a e a e a*	1.1.2.2.3.3.4.4.5.6 III. a e a e a e a e a a a*	2:6
88		1.1.2.2.3.3.4.5.5.6 I. e a e a e a e e a e c II. e a e a e a e e a a*	1.1.2.2.3.3.4.5.5.6 III. a e a e a e a a e a a	3:6
89		1.1.2.2.3.4.4.5.5.6 I. e a e a e e e a e a e II. e a e a e e e a e a a	1.1.2.2.3.4.4.5.5.6 III. a e a e a a e e a e a	2:6
90	C ₆ HX ₁₁	1.1.2.2.3.3.4.4.5.5.6 I. e a e a e a e a e a e	1.1.2.2.3.3.4.4.5.5.6 II. a e a e a e a e a e a	4:6

91	C_6X_{12}	1.1. 2.2. 3.3. 4.4. 5.5. 6.6 e a. e a. e a. e a. e a.	
----	-------------	--	--

Das in diesem Katalog (91 Konfigurations-Tabellen)enthaltene Zahlenmaterial wurde durch algebraische Berechnung gewisser Isomeren-und Konfigurations-Zahlen kontrolliert¹²⁾.

Tabelle 4: Schmelzpunkte und Konfigurationen einiger halogensubstituierter Cyclohexane.

Lfd. Nr.	Summenformel	Schmelzpunkt °C	Konfiguration	Literatur
1	$C_6H_5Cl_4$	125-126	1ea 4ea	12 l
2	$\beta-C_6H_5Cl_4$	228	1e 2e 4e 5e	12 m
3	$C_6H_6Cl_6$	109-110	1ea 2ea 4e 5e	12 l
4	$\alpha-C_6H_6Cl_6$	146	1ea 2e 4ea 5e	12 d, 4
5	$C_6H_7Cl_7$	119-120	1ea 2ea 4ea 5e	12 n
6	$\alpha-C_6H_7Cl_7$	153	1ea 2e 3e 4e 5e 6e	12 o, 9
7	$\gamma-C_6H_7Cl_7$	85	1ea 2e 3e 4e 5e 6a	12 o, 9
8	$\delta-C_6H_7Cl_7$	140	1ea 2e 3e 4a 5a 6e	12 o, 11
9	$\epsilon-C_6H_7Cl_7$	55	1ea 2e 3e 4e 5a 6a	12 o, 11
10	$\zeta-C_6H_7Cl_7$	154	1e 2a e 3e 4a 5e 6e	12 o, c
11	$\eta-C_6H_7Cl_7$	101	1ea 2e 3a 4e 5e 6a	12 o
12	$\alpha-C_6H_4Cl_8$	93	1ea 2e 3e 4e a 5e 6a	12 p
13	$C_6H_5Br_4$	141-142	1e 2e 3e 4e	12 q
14	$\alpha-C_6H_5Br_6$	222	1e 2e 3e 4e 5a 6a	12 h
15	$\gamma-C_6H_5Br_6$	>160	1e 2e 3e 4e 5e 6a	12 h
16	$\alpha-C_6H_5Cl_2Br_2$	172	1e 2e (Br) 4a 5a (Cl)	12 g
17	$\beta-C_6H_5Cl_2Br_2$	242	1e 2e (Br) 4e 5e (Cl)	12 g
18	$\alpha-C_6H_6Cl_4Br_2$	166	1e 2e (Br) 3e 4e 5a 6a (Cl)	12 r
19	$\beta-C_6H_6Cl_4Br_2$	285	1e 2e (Br) 3e 4e 5e 6e (Cl)	12 r
20	$\alpha-C_6H_6Cl_2Br_4$	203	1e 2e 3e 4e (Br) 5a 6a (Cl)	12
21	$C_6H_4Cl_7Br$	260	1e (Br) 1a 2e 3e 4e a 5e 6e (Cl)	12

Zusammenfassung

Die theoretisch möglichen Sessel-Konfigurationen eines stellungsisomeren Cyclohexan-Substitutionsproduktes pflegen wir in Konfigurations-Tabellen unter Verwendung einer abgekürzten Bezeichnungsweise anzugeben, in welcher durch die Zahlen 1 bis 6 die Stellung und durch die Buchstaben e (=equatorial) und a(=axial) die Lage der Substituenten angegeben wird. Vergleiche Mitt. XXX¹²⁾.

Die von uns zur Aufstellung von Konfigurations-Tabellen entwickelte Methode wird am Beispiel des 1.2-Dibrom-4.5-dichlor-cyclohexans vorgemacht. Wir haben ein hetero-substituiertes Cyclohexan als Beispiel gewählt, da für

Cyclohexan-Substitutionsprodukte mit untereinander gleichen Substituenten der in Tabelle 3 wiedergegebene Sessel-Konfigurations-Katalog zur Verfügung steht und damit die Möglichkeit gegeben ist, die 91 Konfigurations-Tabellen für alle Stellungsisomeren der Cyclohexan-Substitutionsprodukte $C_6H_{11}X$ bis C_6X_{12} einfach nachzuschlagen.

Der Sessel-Konfigurations-Katalog ist nicht nur eine Sammlung ausgewählter Konfigurations-Bezeichnungen, an die wir uns im Bestreben nach einer einheitlichen Bezeichnungsweise halten, sondern er geht in seiner Bedeutung über Fragen der Bezeichnungsweise hinaus; da bei der Aufstellung des Kataloges die Zuordnung der

Konfiguration zu den Spalten 'Körper' und 'Gegenkörper' auf Grund der Kriterien: Anzahl der meta-a-Stellungen, Anzahl der a-gebundenen Substituenten und Anzahl der ortho-e-Stellungen (sowie berechnetes Dipolmoment) vorgenommen wurde, die aus Versuchsmaterial abgeleitet worden sind, das über den räumlichen Bau der bis 1951 isolierten Polychlorcyclohexane vorlag, enthält der Katalog eine Voraussage für die Zuordnung der bis zur Aufstellung des Kataloges (1951) noch nicht isolierten (und auch der nicht isolierbaren) Polychlorcyclohexane.

Durch Isolierung und Konfigurations-Bestimmung weiterer Poly (hetero) halocyclohexane läßt bzw. ließ sich prüfen, inwieweit die in dem Sessel-Konfigurations-Katalog (Tabelle 3) und in anderen Konfigurations-Tabellen^{12b)} enthaltene Voraussage über die Zuordnung der Konfigurationen noch nicht isolierter Poly (hetero) halocyclohexane zur Spalte 'Körper' bzw. 'Körper+Gegenkörper' zutrifft und welchen Gültigkeitsbereich die oben genannten Kriterien haben. Unsere bisherigen Untersuchungen in dieser Richtung sind positiv verlaufen: Tabelle 4.

Literatur

- 1) C. W. Beckett, R. S. Pitzer, R. Spitzer, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2488 (1947)
- 2) J. M. Bijvoet, Rec. trav. chim. Pays-Bas **67**, 777 (1948)
- 3) A. H. Bommel, B. van Strijk, J. M. Bijvoet, Proc. koninkl. Nederland. Akad. Wetenschap. **53**, 47 (1950)
- 4) G. Calingaert, A. J. Kolka, H. D. Orloff, J. Amer. chem. Soc. **73**, 2359 (1951)
- 5) S. J. Cristol, J. Amer. chem. Soc. **71**, 1894 (1949)
- 6) S. B. Hendricks, C. Bilicke, J. Amer. chem. Soc. **48**, 3006 (1926); R. G. Dickinson, C. Bilicke, ebenda **50**, 764 (1928)
- 7) M. Larnaudie, C. r. acad. Sci., Paris **235**, 154 (1952)

- 8) T. van der Linden, Rec. trav. chim. Pays-Bas **57**, 218 (1938)
- 9) Y. Morino, J. Miyagawa und T. Oiwa, Bot. Kag. **15**, 181 (1959)
- 10) M. Nakajima, Bot. Kag. **15**, 97 (1950)
- 11) T. Oiwa, R. Yamada und M. Ohno, Bot. Kag. **16**, 11 (1951)
- 12) R. Riemschneider a) Zur Kenntnis der Kontakt-Insektizide II, 9. Beih., I. Erg.-Bd. zur 'Pharmazie' 1949, Seite 723-890; b) Literatur zur HCH- und Dien-Gruppe (mit E. Schölzel), Z. angew. Entomol. **33**, 481-512, 600-649; **34**, 101-144 (1952); **34**, 405-460 (1953); c) Mitt. XXX, Österr. Chemiker-Ztg. **55**, 161-168 (1954); d) Mitt. I, IV und VI, Mitt. Physiol. chem. Inst. R **33**, März 1949 und Z. Naturforsch. **6b**, 48, 339 (1951); e) Mitt. XXIV (mit M. Spät, W. Rausch, E. Bottger), Mh. Chem. **84**, 1068 (1953); f) Mitt. XIX (mit O. Mater, P. Schmidt), Mh. Chem. **84**, 1234 (1953); g) Mitt. XVIII (mit A. Brand), Mh. Chem. **84**, 1240 (1953) und ebenda **83**, 1285 (1952); h) Mitt. XXIII, Z. Naturforsch. **8b**, 701 (1953); i) Mitt. XXVIII (mit P. Geschke); Angew. Chem. **65**, 391, 627 (1953); k) Mitt. VIII und IX, Z. Naturforsch. **7b**, 125 (1952) und Angew. Chem. **63**, 488 (1951); l) Mitt. XXXI (mit P. Lamparsky) Mh. Chem. **85**, 453 (1954); m) Mitt. XVI (mit P. Geschke), Mh. Chem. **83**, 1281 (1952); n) Mitt. XXXIII (mit T. J. Shimosawa, S. Bäker, D. Lamparsy), Z. Naturforsch. **9b**, 799 (1954); o) Mitt. XX (mit H. Karl, R. Bös), Ann. Chem. **580**, 191 (1953); p) Mitt. XXVII, Mh. Chem. **84**, 512 (1953); q) Mitt. XII, Ann. Chem. **576**, 94 (1952); r) Mitt. XXIX (mit S. Bäker), Z. Naturforsch. **9b**, 751 (1954); Mh. Chem. **85**, 1133 (1954).

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