

Cycloalkane

Klassifizierung:

Man unterscheidet **CYCLOALIPHATEN** und **AROMATEN** (siehe Kap. 5).

Cycloaliphaten werden weiter unterteilt in **CYCLOALKANE**,
CYCLOALKENE und **CYCLOALKINE**. Die einzelnen Vertreter werden dann nach **RINGGRÖSSE**
unterteilt. Darüber hinaus gibt es noch **POLYCYCLISCHE KOHLENWASSERSTOFFE**.

Nomenklatur: Name = Cyclo-KW-Stammname



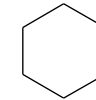
Cyclopropan



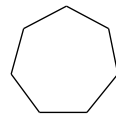
Cyclobutan



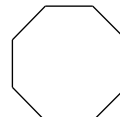
Cyclopentan



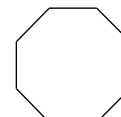
Cyclohexan



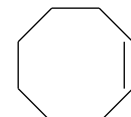
Cycloheptan



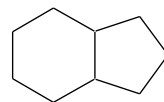
Cycloocan



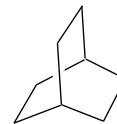
Cycloocten



Cyclooctin



annelierte Ringe
Bicyclo[4.3.0]nonan



verbrückte Ringe
Bicyclo[2.2.2]octan



Spiro-annelierte Ringe
Spiro[4.5]decan

Struktur und Konformation

Wegen der Ringstruktur der Cycloalkane können Ringspannungen bei kleinen und großen Ringen auftreten. Man unterscheidet:

BAYER-SPANNUNG (Winkelspannung) / Abweichung vom Tetraederwinkel 109.5°

PITZER-SPANNUNG (Torsionsspannung) / Abweichung von der gestaffelten Konformation

TRANSANULARE SPANNUNG / van-der-Waals Abstoßung „über den Raum“

DIPOL-DIPOL-WECHSELWIRKUNGEN

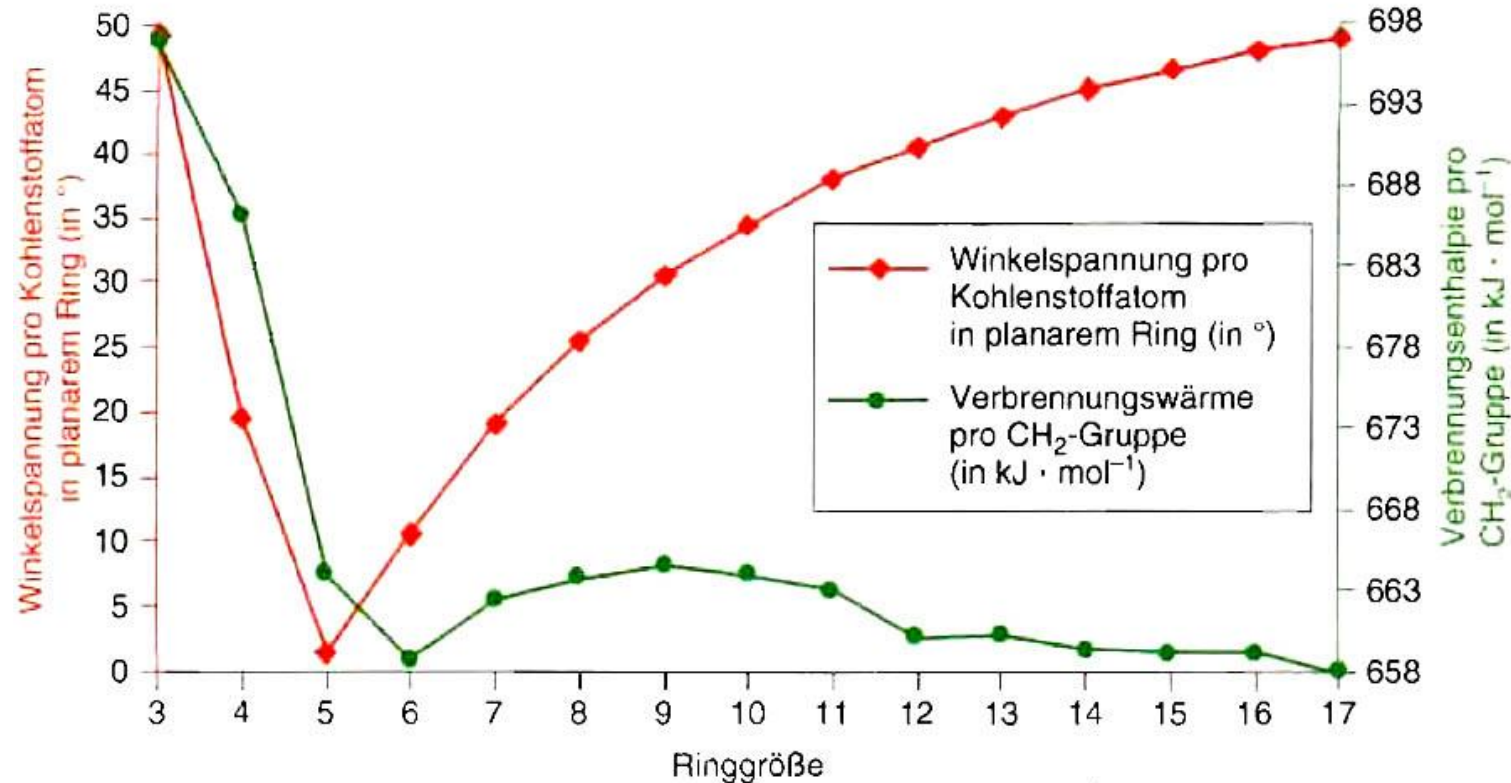


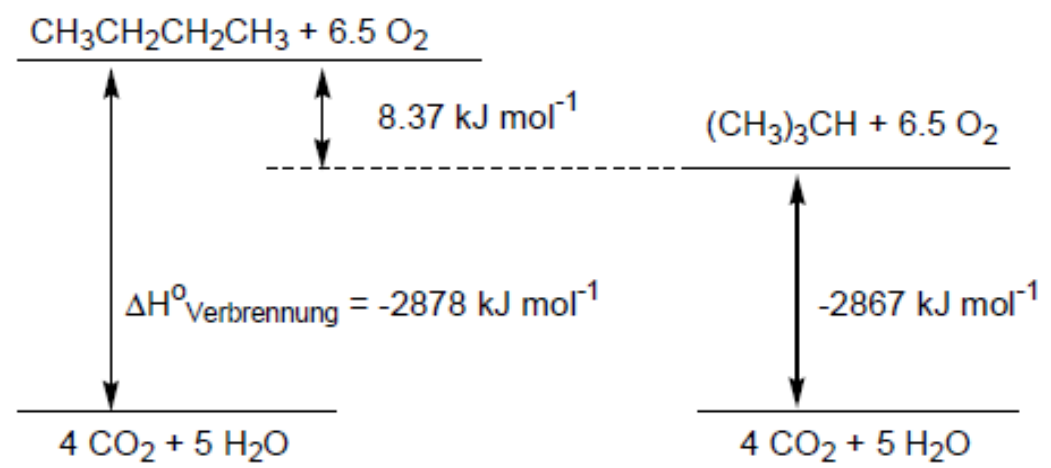
Tabelle: Physikalische Eigenschaften von Cycloalkanen

Cycloalkan	Siedepunkt [$^{\circ}\text{C}$]	Schmelzpunkt [$^{\circ}\text{C}$]	Dichte bei 20 $^{\circ}\text{C}$ [g ml^{-1}]
Cyclopropan	-32.7	-127.6	0.617
Cyclobutan	-12.5	-50.0	0.720
Cyclopentan	49.3	-93.9	0.7457
Cyclohexan	80.7	6.6	0.7785
Cycloheptan	118.5	-12.0	0.8098
Cyclooctan	148.5	14.3	0.8249
Cyclododecan	160 (100 Torr)	64	0.861

Verbrennungswärmen zeigen das Vorhandensein von Ringspannungen

Einen Hinweis zur Stabilität von Bindungen erhält man, in dem man den relativen "Wärmegehalt" eines Moleküls bestimmt. Dies erfolgt in der Regel durch Verbrennung. Wegen der Stabilität der Produkte (CO_2 und H_2O), geht die Verbrennung mit einem hohen negativen ΔH_{b} einher. Diese Wärme wird als **Verbrennungswärme** bezeichnet.

Bsp.: Verbrennung von Butan und 2-Methylpropan. Butan ist thermodynamisch weniger stabil.



Bei n-Alkanen: Jede CH₂-Gruppe bringt ungefähr 658 kJ mol⁻¹ an Verbrennungswärme. Berechnet man mit diesem Wert die erwarteten Verbrennungswärmen der Ringe und vergleicht mit den Messwerten, sind die freigesetzten Wärmemengen oft größer.

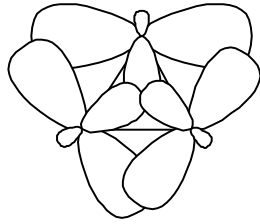
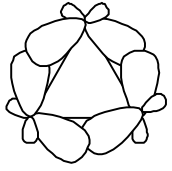
Berechnete und experimentelle Verbrennungswärmen von Cycloalkanen [kJ mol ⁻¹]				
Ringgröße	ΔH° _{comb} (berechnet)	ΔH° _{comb} (gemessen)	Spannungsenergie	Spannungsenergie pro CH ₂ -Gruppe
3	-1975.7	-2091.1	115.4	38.5
4	-2634.2	-2744.3	110.1	27.5
5	-3292.8	-3320.0	27.2	5.4
6	-3951.4	-3951.8	0.4	0
7	-4609.9	-4636.7	26.8	3.8
8	-5268.5	-5310.3	41.8	5.2
9	-5927.0	-5981.0	54.0	6.0

Grund: Moleküle sind gespannt, Abweichung von den idealen Bindungswinkeln. Die Ringspannung pro CH₂-Gruppe sinkt vom Cyclopropan zum Cyclohexan. Danach steigen die Spannungen wieder an.

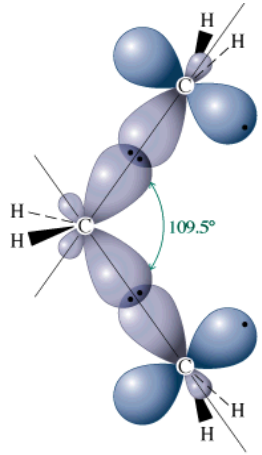
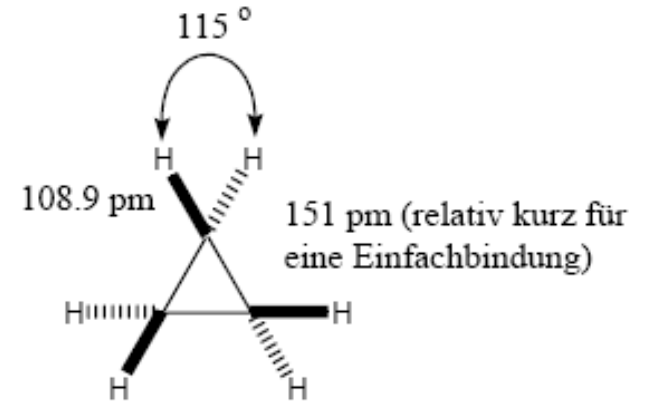
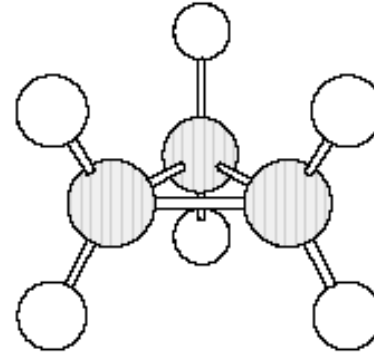
Cyclopropan

Entweder sp^3 hybridisiert (Bananenbindungen) oder sp^2 hybridisiert (Walsh-Modell)

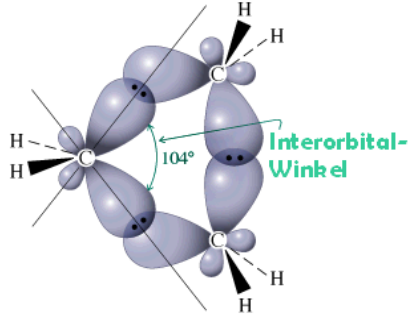
sp^3



sp^2 (Walsh)

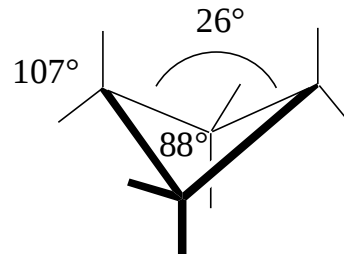


A

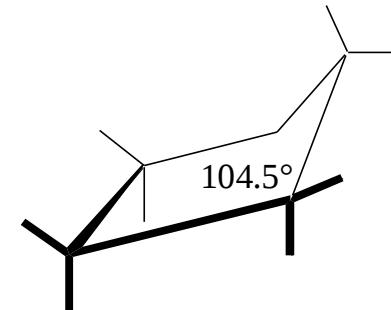


B

Cyclobutan / Cyclopentan

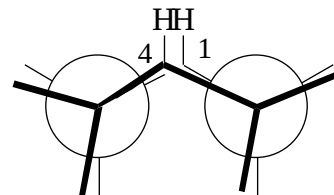
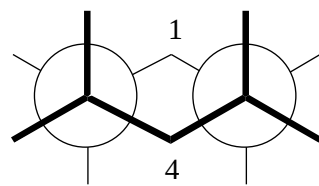
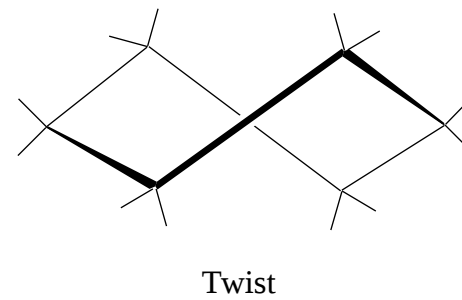
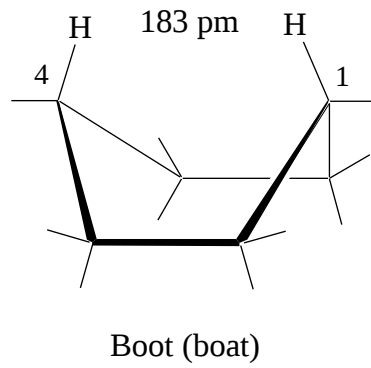
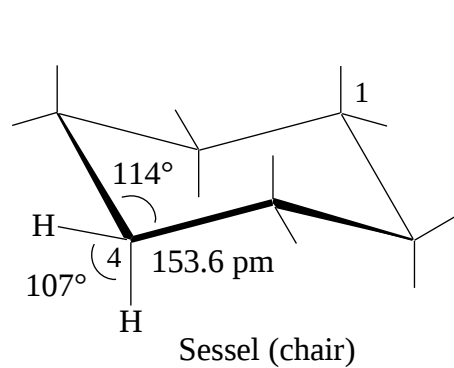


Cyclobutan

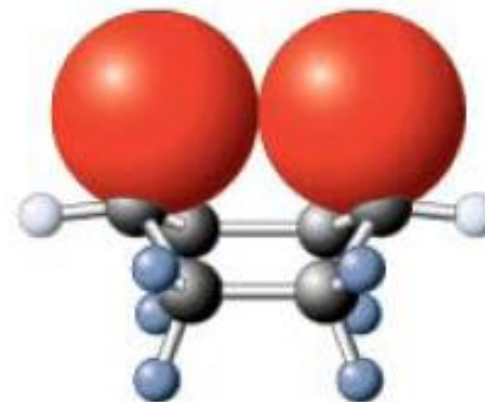
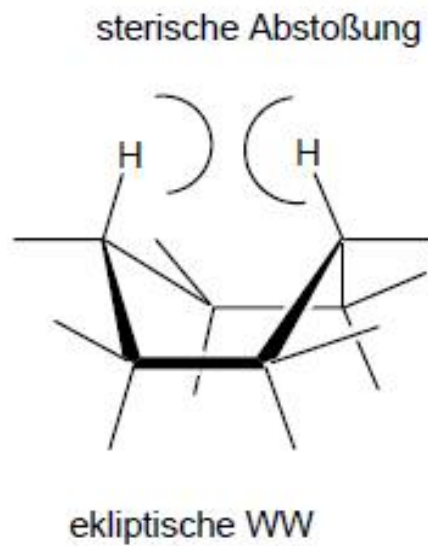


Cyclopentan

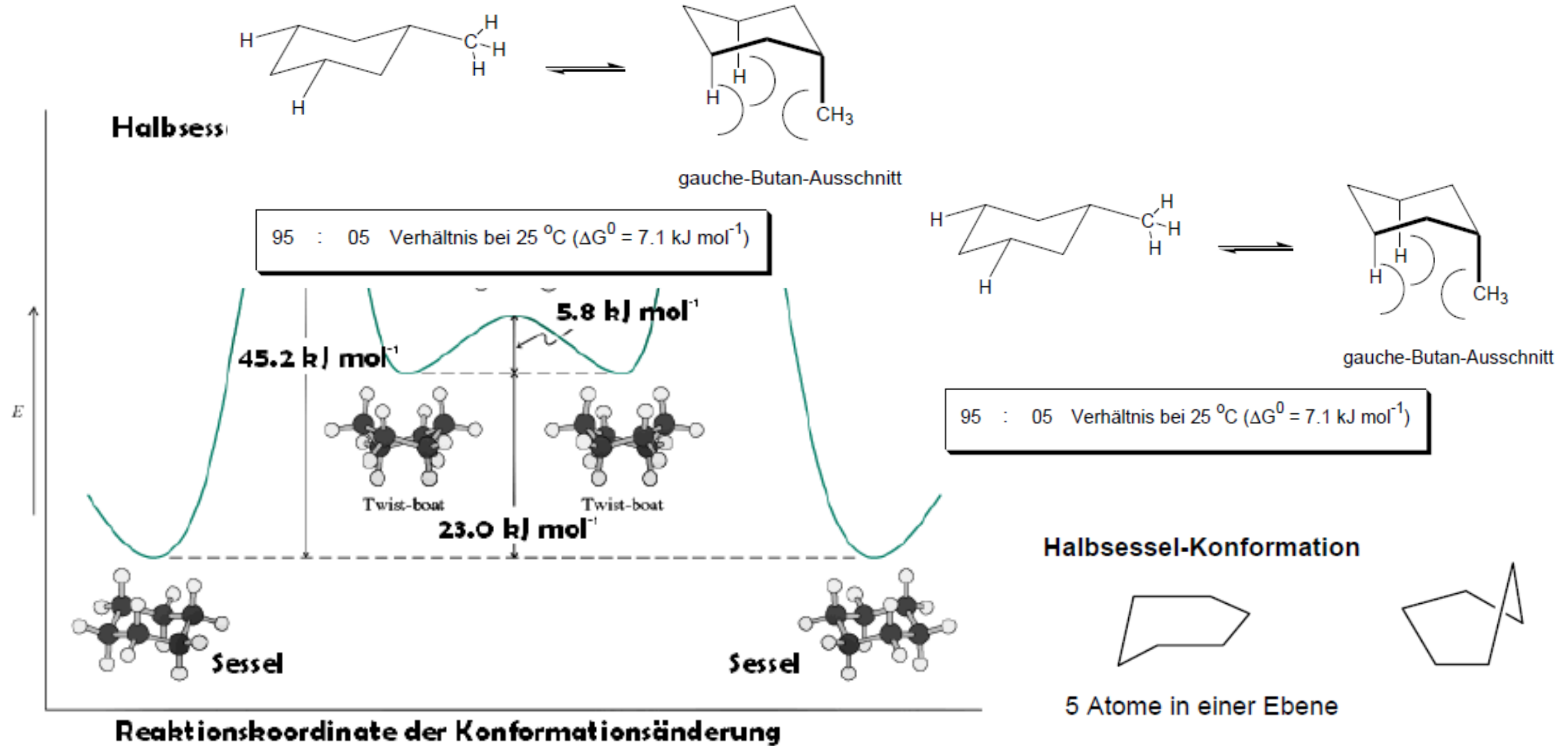
Cyclohexan

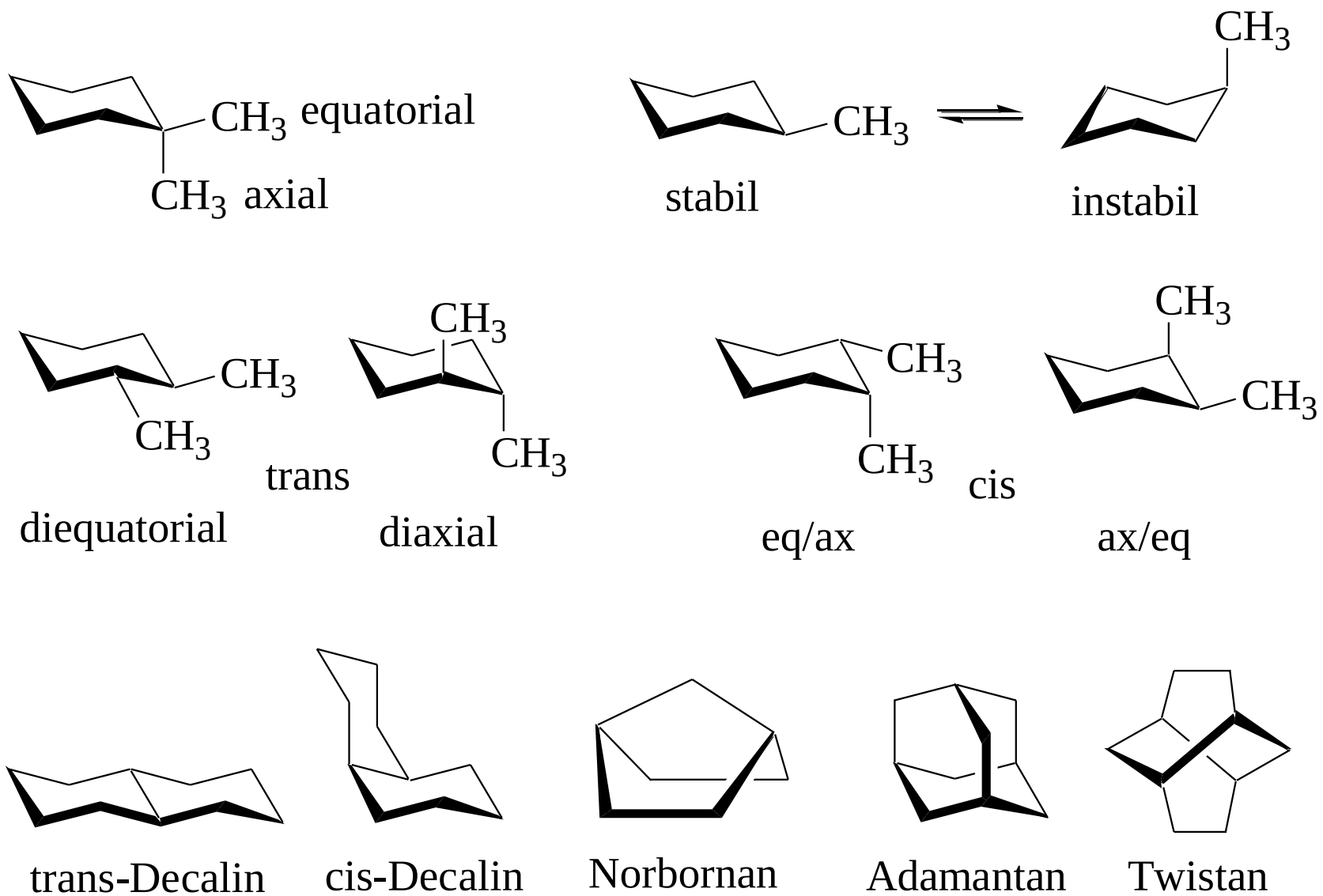


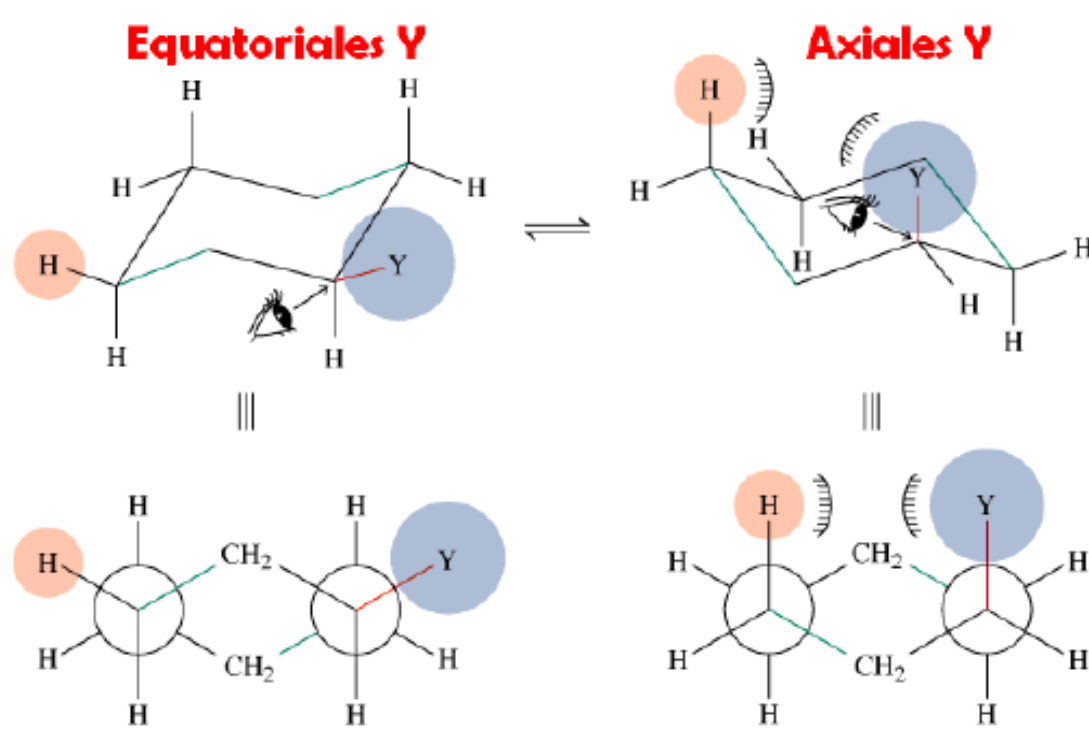
Boot-Konformation
(Wannenform)



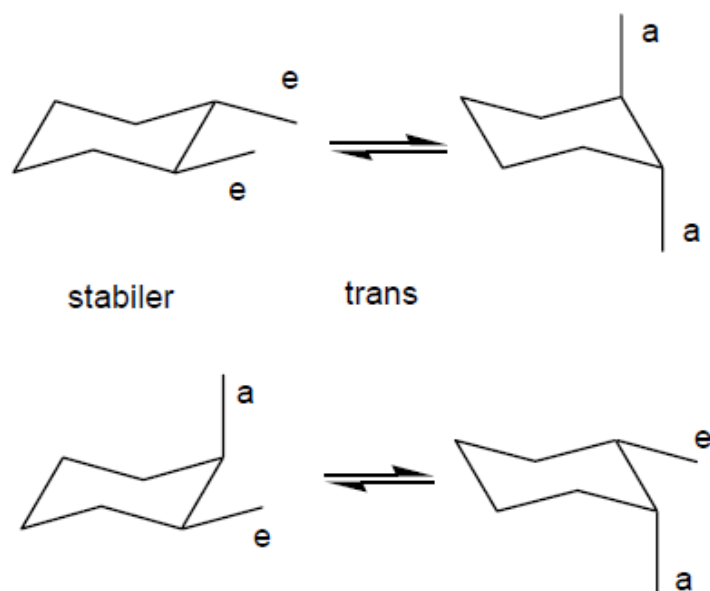
Der Übergang vom Sessel zum Twist-Boot erfolgt über die energiereiche Halbsessel-Konformation [Übergangszustand; nichtideale Bindungswinkel sowie ekliptische Wechselwirkungen (WW)].







Equatoriale Substituenten sind am Cyclohexan generell bevorzugt. Typische ΔG° -Werte (sogenannte **A-Werte**) sind nachstehend aufgeführt (Energieunterschied zwischen axial und equatorialer Anordnung eines bestimmten Restes). Mit dem *tert*-Butylrest kann man die Konformation praktisch einfrieren (bei 25 °C sind nur ungefähr 0.01% des axialen Konformeren vorhanden).



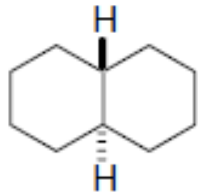
Substituent	ΔG° [kJ mol ⁻¹]	Substituent	ΔG° [kJ mol ⁻¹]
H	0	F-	1.0
CH ₃ -	7.1	Cl-	2.2
CH ₃ CH ₂ -	7.3	Br-	2.3
(CH ₃) ₂ CH-	8.9	I-	1.9
(CH ₃) ₃ C-	20.0	HO-	3.9

Polycyclische Alkane

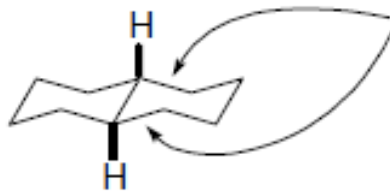
In komplizierteren Strukturen teilen zwei oder mehrere Ringe C-Atome

Polycyclische Alkane können anellierte oder verbrückte Ringe enthalten.

Decalin: Lässt sich gedanklich aus 1,2-Diethylcyclohexan erhalten. Im Decalin (Dekahydronaphthalin) teilen sich zwei Cyclohexanringe zwei benachbarte C-Atome. Verbindungen dieser Art werden als **anellierte Bicyclen** bezeichnet.



trans-Decalin



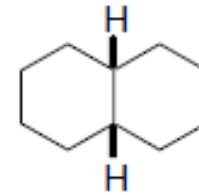
eq. in Bezug auf anderen Ring

axiale H-Atome, equatoriale C-C-Bindungen

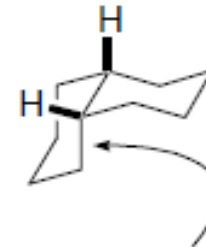
starres Ringsystem

Siedepunkt: 185 °C

um 8.4 kJ mol⁻¹ stabiler als *cis*



cis-Decalin

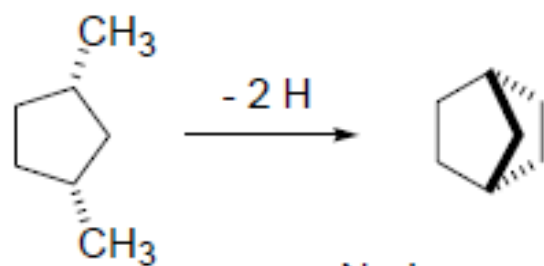


1-axiale C-C-Bindung pro Ring

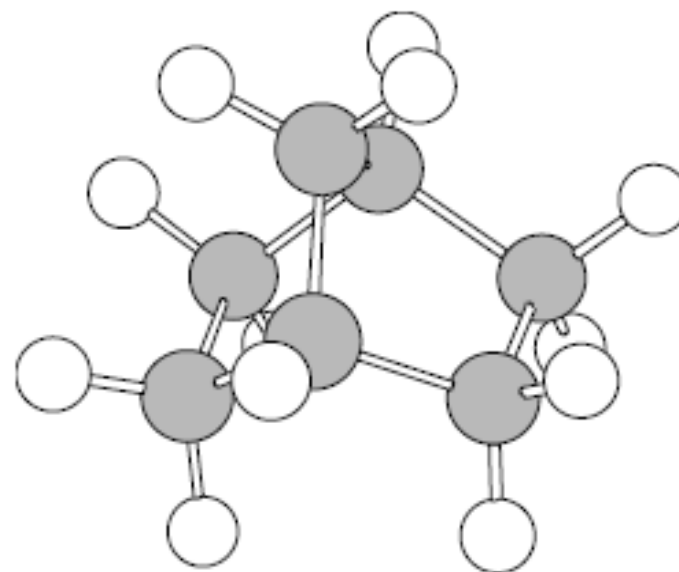
flexibel (umklappen möglich)

Siedepunkt: 194 °C

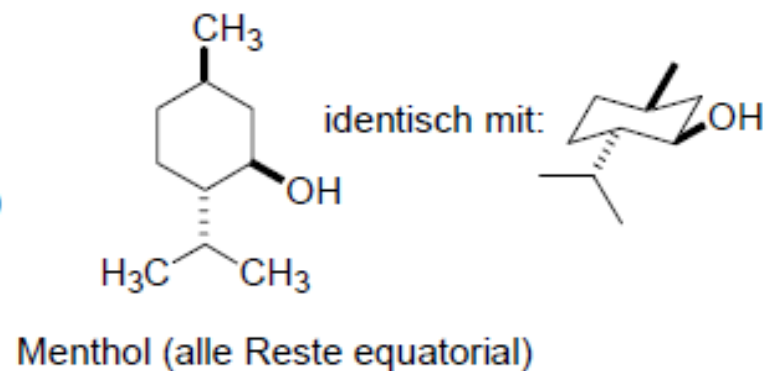
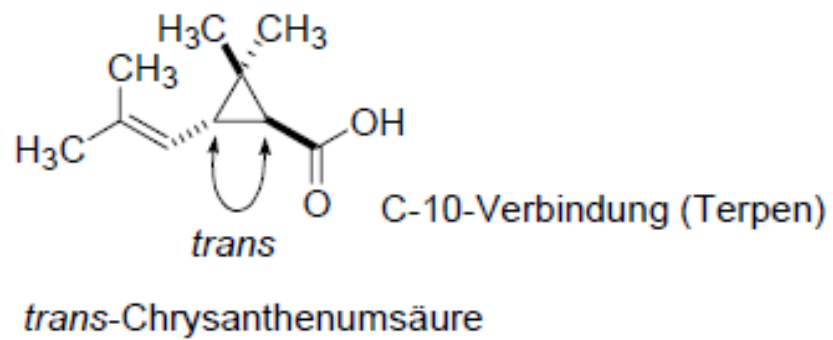
Norbornan:



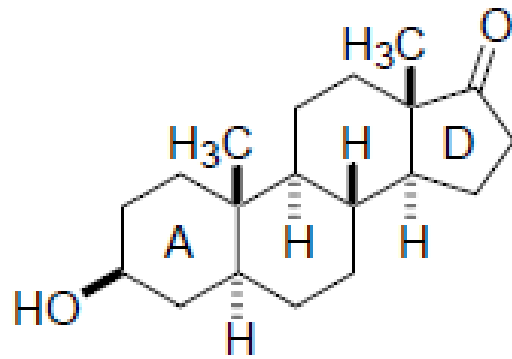
Norbornan (verbrücktes Ringsystem)



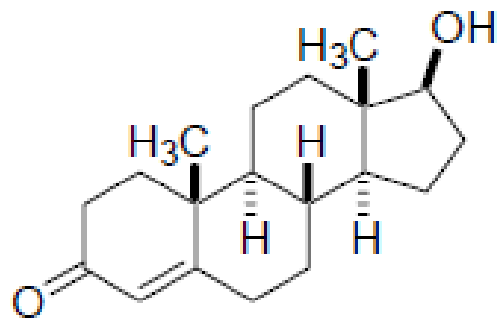
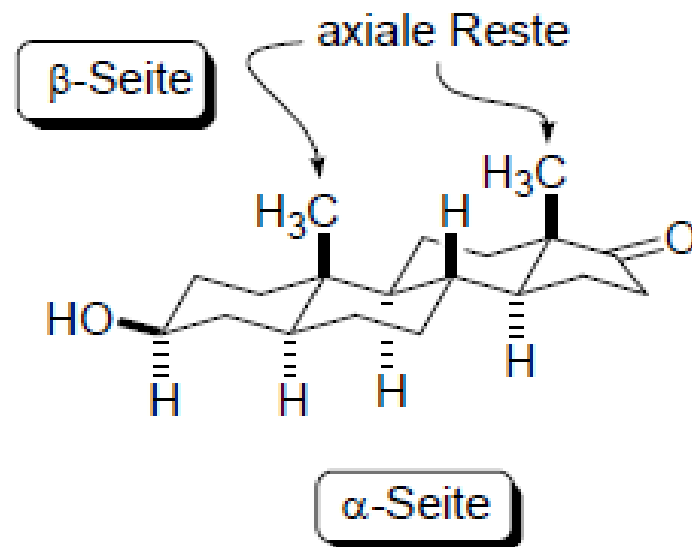
Beispiele



Beispiel für ein Steroid:

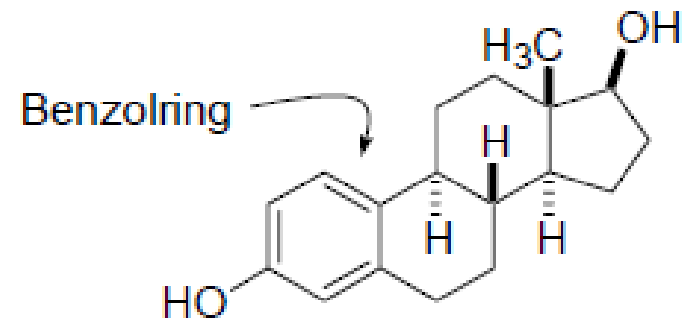


Epiandrosteron



Testosteron

männliches Geschlechtshormon
(= **Androgene**)

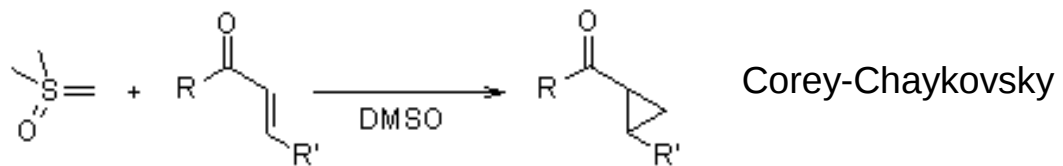
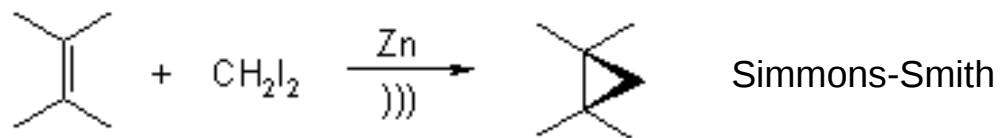
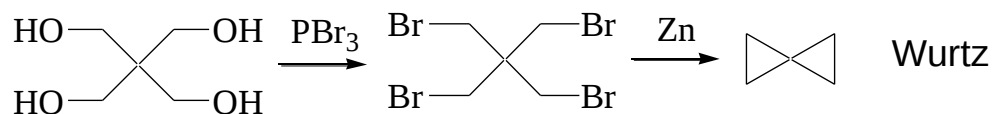
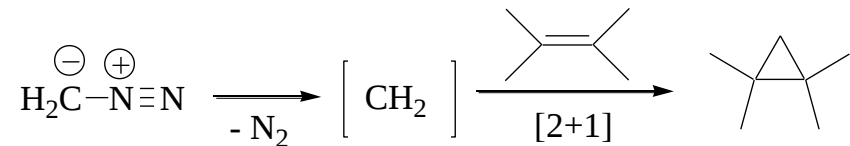


Estradiol

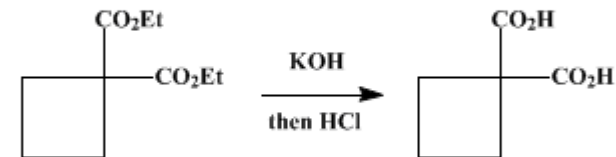
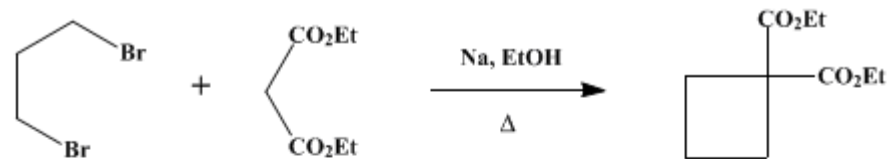
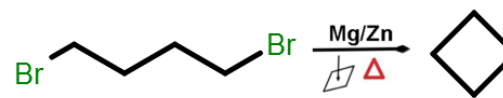
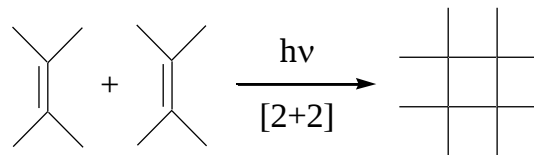
weibliches Geschlechtshormon
(= **Estrogene**)

Synthesen

Cyclopropansynthesen

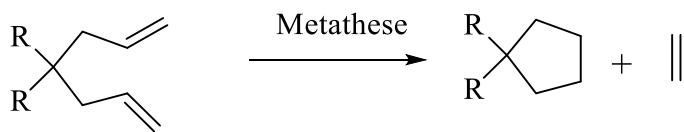
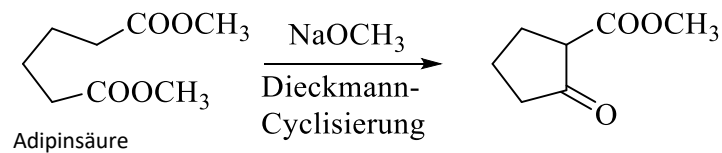


Cyclobutansynthesen

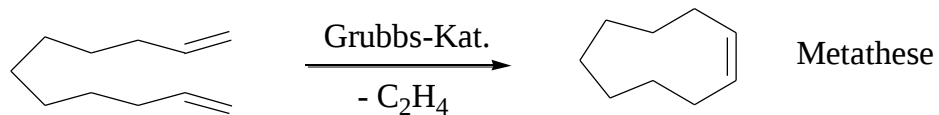
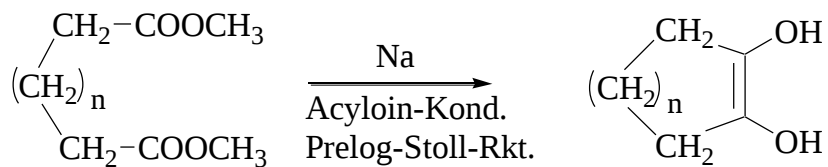
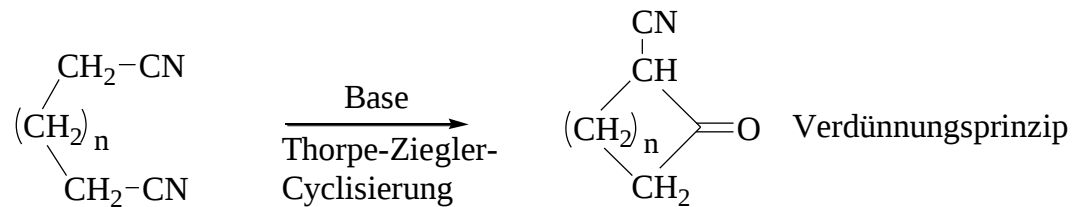


Org. Synth. 1943, 23, 16

Cyclopentansynthesen



Große Ringe



Cyclohexansynthesen

