

waschen und getrocknet. Das nach dem Verdampfen des Lösungsmittels zurückbleibende Öl wird bei 12 Torr destilliert. Nach der Entfernung eines intensiv gelben Vorlaufes destilliert das Anlagerungsprodukt bei 167–168°. Ausb. 45–50% d. Th.

$C_{11}H_{13}NO_4$  (223.2) Ber. C 59.19 H 5.87 N 6.28 Gef. C 59.40 H 5.76 N 6.37

*β*-Nitro-propenylbenzol: 10 g der *O*-Acetyl-nitroverbindung werden mit einer Mischung von 25 ccm 10-proz. Kalilauge und 25 ccm Äthanol versetzt und kurz geschüttelt. Das Reaktionsprodukt scheidet sich sofort kristallin ab und schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Petroläther, der Lit.<sup>6)</sup> entsprechend, bei 64°. Ausb. 95% d. Th.

<sup>6)</sup> B. PRIEBIS, Liebigs Ann. Chem. **225**, 319 [1894].

## GÜNTHER DREFAHL und HEINZ ZIMMERMANN

### Aminoalkohole, V<sup>1)</sup>

### Stereochemische Zuordnung von Aminocyclopentanolten durch Komplexbildung

Aus dem Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Jena  
(Eingegangen am 19. Oktober 1957)

Die Unterschiede im Verhalten der diastereomeren 1,2-Aminoalkohole des Cyclopentans und Indans gegenüber einer Kobaltchloridlösung in 98-proz. Methanol gestatten eine schnelle und eindeutige sterische Zuordnung.

Die sterische Zuordnung der isomeren 2-Amino-cyclopentane<sup>2)</sup> läßt sich prinzipiell mit allen Methoden durchführen, deren Grundlage die 1,2-*cis*- bzw. die 1,2-*trans*-Cyclisierung darstellt. Während bei der *cis*-Form beide Substituenten „eclipsed“ stehen, bilden sie bei der *trans*-Form einen Winkel von 120° (Projektion auf die Ebene senkrecht zur CC-Bindungsachse). Da die relative Starrheit des Cyclopentangerüsts nur geringe Konstellationsänderungen zuläßt, verläuft z. B. die Acylwanderung N→O nur bei der *cis*-Verbindung einfach und reversibel, da die notwendige Planarität der Zwischenverbindung von vornherein gegeben ist. Dagegen verläuft die N→O-Acylwanderung bei der *trans*-Form nur unter wesentlich verschärften Bedingungen als S<sub>N</sub>2-Reaktion unter WALDENSCHER Umkehr und damit irreversibel<sup>3)</sup>. Neben dieser Möglichkeit einer Zuordnung unter Erhaltung der funktionellen Gruppen läßt sich auch aus der unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeit isomerer 1,2-Aminoalkohole bei der Einwirkung von Bleitetraacetat bzw. Perjodsäure auf die Konfiguration schließen<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> IV. Mitteil.: G. DREFAHL, H. CRAHMER und W. THOMAS, Chem. Ber. **91**, 282 [1958], vorstehend.

<sup>2)</sup> G. E. MCCASLAND und D. A. SMITH, J. Amer. chem. Soc. **72**, 2190 [1950].

<sup>3)</sup> G. FODOR und J. KISS, Research **4**, 382 [1951]; J. chem. Soc. [London] **1952**, 1589; E. E. VAN TAMELEN, J. Amer. chem. Soc. **73**, 5773 [1951]; J. Amer. chem. Soc. **74**, 2074 [1952].

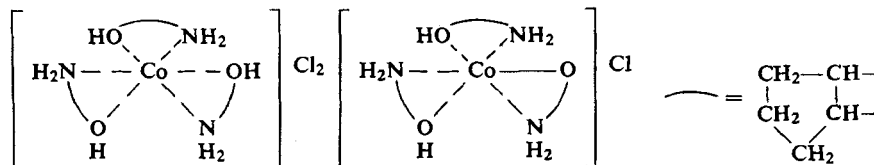
<sup>4)</sup> G. E. MCCASLAND und D. A. SMITH, J. Amer. chem. Soc. **73**, 5164 [1951].

Ein Hinweis auf das Vorliegen einer *cis*- bzw. *trans*-Form ist auch den Arbeiten von M. MOUSSERON<sup>5)</sup> über das Komplexbildungsvermögen der Aminoalkohole mit Kupfer(II)-Ionen in wäßrig alkalischer Lösung zu entnehmen. Nach den grundlegenden Arbeiten von W. HIEBER und E. LEVY<sup>6)</sup> und späteren Arbeiten anderer Autoren<sup>7)</sup> sollte dem Kobalt eine größere Tendenz zur Bildung von Innerkomplexen zukommen, allerdings häufig in Form der schwer übersichtlichen Mehrkernkomplexe. Dieses ist jedoch nicht so schwerwiegend, da es bei unseren Arbeiten nur darum geht, eine schnelle Methode zur Zuordnung diastereomerer 1,2-Aminoalkohole auf Grund der Komplexbildung bzw. ihres Ausbleibens zu entwickeln, ohne daß die Komplexe isoliert werden müßten.

Die ersten Versuche wurden an den Amino-cyclopentanolen durchgeführt, wo keine Konstellationsänderungen berücksichtigt werden müssen.

Bei der Einwirkung von wasserfreiem Kobaltchlorid auf *cis*-2-Amino-cyclopentanol in absol. Methanol trat sofort eine braunviolette Färbung auf, die innerhalb weniger Minuten in ein tiefes Rotviolett überging. Durch Einengen der Lösung konnte ein feinkristalliner, rotvioletter Niederschlag isoliert werden, der sich mit gleicher Farbe in Wasser löste. Zugabe von verd. Natronlauge bewirkte einen Farbumschlag nach Violettblau, aber keine Ausscheidung von Kobalhydroxyd.

Eine Analyse ergab die Zusammensetzung 6 Aminoalkohol:2 Co: 3 Cl. Dieses Verhältnis und die Farbe der Verbindung weisen auf Innerkomplexbildung hin. In Analogie zu den von HIEBER beschriebenen Komplextypen kann etwa folgende Struktur diskutiert werden:



Die Reaktion von *trans*-2-Amino-cyclopentanol mit Kobaltchlorid in absol. Methanol führte zum Auftreten einer braunen Färbung, die langsam in ein intensives Rotbraun überging. Nach längerem Stehenlassen schieden sich dunkelbraune Kristalle ab. Die mit rotbrauner Farbe in Wasser lösliche Verbindung wurde schon in der Kälte von verd. Natronlauge unter Abscheidung grünbrauner Flocken zersetzt. Die Analyse der Komplexverbindung ergab die Zusammensetzung 6 Aminoalkohol:3 Co:2 Cl:(2 CH<sub>3</sub>OH).

Wurde jedoch die Reaktion der isomeren Aminoalkohole mit Kobaltchlorid nicht in absol., sondern in 98–99-proz. Methanol durchgeführt, so war zwar der Verlauf bei der *cis*-Form der gleiche wie schon beschrieben. *trans*-2-Amino-cyclopentanol reagierte dagegen in diesem Falle unter langsamer Abscheidung eines gelbbraunen

<sup>5)</sup> M. M. GODCHOT und M. MOUSSERON, Bull. Soc. chim. France [4] **53**, 25 [1933]; M. MOUSSERON und G. COMBES, ebenda [5] **14**, 82 [1947]; M. MOUSSERON und R. GRANGER, ebenda [5] **14**, 850 [1947]; M. MOUSSERON und R. JACQIER, ebenda [5] **17**, 238 [1950].

<sup>6)</sup> Liebigs Ann. Chem. **500**, 14 [1932]; Z. anorg. allg. Chem. **219**, 225 [1935].

<sup>7)</sup> H. BRINTZINGER und B. HESSE, Z. anorg. allg. Chem. **248**, 345 [1941]; F. HEIN und W. BEERSTECHE, ebenda **282**, 93 [1955]; F. HEIN und H. SCHADE, ebenda **289**, 103 [1957].

basischen Kobaltchlorids. Aus der nur schwach braunen Lösung schied sich praktisch keine Komplexverbindung aus.

Die beiden isomeren 2-Amino-cyclopentanole bilden also Komplexe, die sich in ihrer Zusammensetzung und vor allem in ihrer Beständigkeit unterscheiden, wobei die Komplexbildung der *trans*-Form durch Arbeiten in wasserhaltigem Methanol zugunsten einer Hydrolyse des Kobaltchlorids stark zurückgedrängt wird. Die geringere Komplexbildungstendenz auf Grund der größeren Entfernung der beiden funktionellen Gruppen läßt also den stärker basischen Charakter des *trans*-Aminoalkohols zur Wirkung kommen.

In analoger Weise reagierten *cis*- und *trans*-1-Amino-2-hydroxy-indan<sup>8)</sup> mit Kobaltchlorid. Aus der dunkelroten Reaktionslösung der *cis*-Form kristallisierte nach mehreren Stunden eine rote Komplexverbindung aus. Die Kristalle zerfielen beim Trocknen zu einem ziegelroten Pulver der Zusammensetzung 6 Aminoalkohol: 3 Co:2 Cl:(3H<sub>2</sub>O).

Die dunkelbraune Komplexverbindung, die bei der Reaktion von *trans*-1-Amino-2-hydroxy-indan in absol. Methanol auskristallisierte, konnte noch nicht in einheitlicher Form isoliert werden.

Wurden die Reaktionen in wasserhaltigem Methanol durchgeführt, so zeigte sich der gleiche charakteristische Unterschied wie bei den isomeren 2-Amino-cyclopentanol.

Das Verhalten der diastereomeren Aminoalkohole des Cyclopentan-Systems gegenüber Kobaltchlorid in 98-proz. Methanol gibt demnach einen Hinweis auf das Vorliegen einer *cis*- oder einer *trans*-Form, auch wenn nur eine Form zur Verfügung steht.

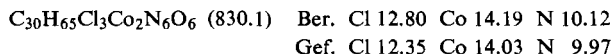
Über Strukturuntersuchungen der Komplexverbindungen wird in anderem Zusammenhang berichtet werden.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Zur einfacheren Dosierung wird so viel wasserfreies Kobaltchlorid in absol. Methanol gelöst, daß man eine Lösung mit 13 mg CoCl<sub>2</sub> (10<sup>-4</sup> Mol) im ccm erhält.

#### *Verhalten gegenüber Kobalt(II)-chloridlösung*

0.2 g *cis*-2-Amino-cyclopentanol, gelöst in 20 ccm 98-proz. Methanol, werden mit 3.3 ccm CoCl<sub>2</sub>-Lösung versetzt. Innerhalb weniger Minuten tritt eine intensive rotviolette Färbung auf. Nach 12stdg. Stehenlassen wird i. Vak. eingeeengt, bis sich ein rotviolettes, feinkristallines Pulver abscheidet, das abgesaugt, mit kaltem Methanol und Äther gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet wird.



Bei der Umsetzung in absol. Methanol wird dieselbe Verbindung erhalten.

0.2 g *trans*-2-Amino-cyclopentanol, gelöst in 20 ccm 98-proz. Methanol, werden mit 3.3 ccm CoCl<sub>2</sub>-Lösung versetzt. Die rosaviolette Farbe des CoCl<sub>2</sub> verschwindet langsam unter gleichzeitiger Trübung der Lösung. Nach 20–30 Min. hat sich der gelbbraune Niederschlag eines basischen Kobaltchlorids aus der nunmehr gelbbraunen Lösung abgeschieden.

<sup>8)</sup> G. DREFAHL und K. PONSOLD, Chem. Ber. **91**, 266 [1958].

Zur Darstellung der Komplexverbindung arbeitet man in absol. Methanol. Aus der tief rotbraunen Lösung scheiden sich im Laufe mehrerer Tage dunkelbraune Kristalle aus. Nach dem Absaugen werden sie mit Methanol und Äther gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet.

$C_{32}H_{70}Cl_2Co_3N_6O_8$  (914.7) Ber. Cl 7.75 Co 19.33 N 9.19 Gef. Cl 7.87 Co 19.60 N 9.17

0.3 g *cis-1-Amino-2-hydroxy-indan* (Schmp.  $131^\circ$ ), gelöst in 20 ccm 98-proz. Methanol, werden mit 3.3 ccm  $CoCl_2$ -Lösung versetzt. Die nach wenigen Minuten dunkelrot gewordene Lösung läßt man über Nacht stehen und saugt dann die roten Kristalle ab, die mit Methanol und Äther gewaschen werden. Bei der Trocknung i. Vak. zerfallen sie zu einem hygroscopischen ziegelroten Pulver.

$C_{54}H_{68}Cl_2Co_3N_6O_9$  (1192.9) Ber. Cl 5.95 Co 14.82 N 7.04 Gef. Cl 6.35 Co 14.85 N 6.97

Beim Arbeiten mit absol. Methanol wird dieselbe Verbindung erhalten.

0.3 g *trans-1-Amino-2-hydroxy-indan* (Schmp.  $132-133^\circ$ ), gelöst in 20 ccm 98-proz. Methanol, werden mit 3.3 ccm  $CoCl_2$ -Lösung versetzt. Die weitere Reaktion verläuft, wie bei *trans-2-Amino-cyclopentanol* beschrieben, unter Bildung des gelbbraunen basischen Kobaltchlorids.

## GÜNTHER DREFAHL, OTTO HENNING und GEORG RUDAKOFF

### Untersuchungen über Stilbene, XIII<sup>1)</sup>

### Die Reduktion des 4-Nitro-stilbens

Aus dem Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Jena  
(Eingegangen am 19. Oktober 1957)

Die Reduktion des 4-Nitro-stilbens folgt dem Schema der Reduktion des Nitrobenzols. Das Auftreten des 4-Nitroso-stilbens und Stilbenyl-(4)-hydroxylamins im Verlauf der Reduktion kann nur durch Folgereaktionen nachgewiesen werden. Die sekundären Kondensationsprodukte Azoxystilben, Azostilben und Hydrazostilben werden beschrieben.

Die Reduktion der Nitrogruppe des 4-Nitro-stilbens unter Erhaltung der Doppelbindung sollte analog dem klassischen Schema HABERS<sup>2)</sup> über das Nitrostilben, Stilbenyl-hydroxylamin zum 4-Amino-stilben führen, wobei unter spezifischen Bedingungen mit der Bildung sekundärer Kondensationsprodukte und ihrer reduzierten Verbindungen gerechnet wurde.

Alle Versuche, die erste Reduktionsstufe, das 4-Nitroso-stilben, zu isolieren, blieben erfolglos. Lediglich das Auftreten einer vorübergehenden Grünfärbung bei der Einwirkung von Natrium auf eine alkoholische Lösung des 4-Nitro-stilbens deutete das Vorliegen dieser Verbindung an. Als Beweis kann eine Rotfärbung gewertet werden,

<sup>1)</sup> XII. Mittel.: G. DREFAHL und W. HERB, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **308**, 5 [1957].

<sup>2)</sup> F. HABER und C. SCHMIDT, Z. physik. Chem. **32**, 27 [1900].