

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *J. P. Collman*, *Accounts Chem. Research* 1, 136 (1968); *J. Halpern*, dans «Homogeneous Catalysis», *Advances in Chemistry Series 70*, p. 1, American Chemical Society, Washington D.C. 1968; *E. Ochiai*, *Coordination Chemistry Reviews* 3, 49 (1968).
- [2] *F. L'Eplattenier & F. Calderazzo*, *Inorg. Chemistry* 6, 2092 (1967).
- [3] *F. L'Eplattenier & F. Calderazzo*, *Inorg. Chemistry* 7, 1290 (1968).
- [4] *J. P. Collman & W. R. Roper*, dans «Advances in Organometallic Chemistry», Vol. 7, p. 53, F. G. A. Stone & R. West, éditeurs, Academic Press, New York 1968.
- [5] *A. Sacco & M. Rossi*, *Chem. Commun.* 1967, 316.
- [6] *F. L'Eplattenier*, *Inorg. Chemistry* 8, 965 (1969); *Chimia* 23, 144 (1969).
- [7] *E. Lindner, H. Behrens & S. Birkle*, *J. organometal. Chemistry* 15, 165 (1968).
- [8] *W. F. Edgell, J. Huff, J. Thomas, H. Lehman, C. Angell & G. Asato*, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 1254 (1960).
- [9] *P. Krumholz & H. M. A. Stettiner*, *J. Amer. chem. Soc.* 71, 3035 (1949).
- [10] *K. Noack*, *Helv.* 45, 1847 (1962).
- [11] *B. J. Aylett, J. M. Campbell & A. Walton*, *J. chem. Soc. A* 1969, 2110.
- [12] *E. W. Abel & I. S. Butler*, *Trans. Faraday Soc.* 63, 45 (1967).
- [13] *M. L. H. Green*, dans «Organometallic Compounds», 3e éd., Vol. 2, p. 222, Methuen & Co. Ltd., Londres 1968.
- [14] *J. W. Emsley, J. Feeney & L. H. Sutcliffe*, dans «High Resolution NMR.-Spectroscopy», Vol. 2, p. 673, Pergamon Press, Oxford 1966.
- [15] *A. N. Nesmeyanov, Y. A. Ustynyuk, I. I. Kritskaya & G. A. Shchembelov*, *J. organometal. Chemistry* 14, 395 (1968).
- [16] *F. Calderazzo, K. Noack & U. Schaerer*, *J. organometal. Chemistry* 6, 265 (1966).
- [17] *F. Calderazzo & F. L'Eplattenier*, *Inorg. Chemistry* 6, 1220 (1967).

127. Die photochemische Anlagerung von Nitrosaminen an Inden

von **E. G. Wyss** und **O. Schindler**

Forschungsinstitut *Dr. A. Wander AG*, 3001 Bern

(12. V. 70)

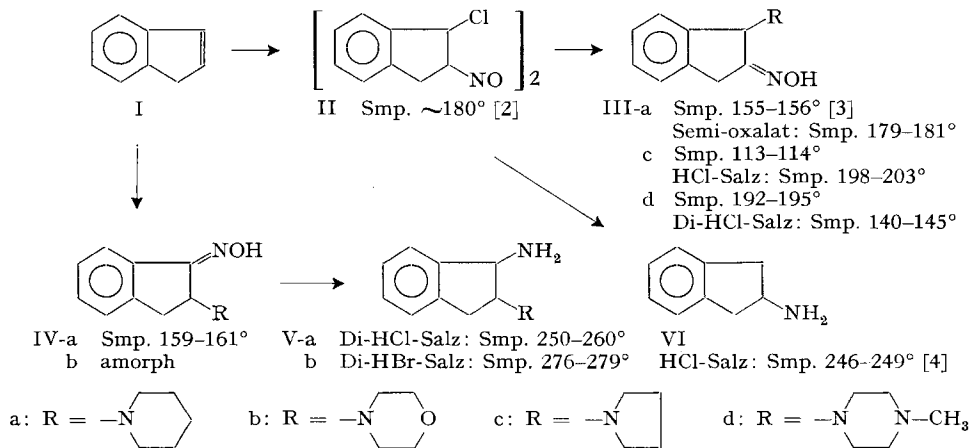
Summary. The 1-oximino-2-amino-indane derivatives IV-a and IV-b are formed by the photoaddition reaction of N-nitrosomorpholine and N-nitrosopiperidine with indene. Reduction with LiAlH_4 led to the corresponding amines V-a and V-b supposed to have *trans*-configuration. Substitution of secondary bases to the chlorine atom in the bis-nitroschloride II produced compounds of type III which are isomers of IV. The constitution of II was confirmed by conversion to 2-amino-indane (VI).

N-Nitrosamine lassen sich photochemisch an Doppelbindungen zu Oximen von α -Aminoketonen anlagern [1]. Im folgenden wird der Verlauf dieser Addition im Fall der Reaktion von Inden (I) mit N-Nitrosopiperidin und N-Nitrosomorpholin beschrieben.

Das kristallisierte Anlagerungsprodukt von Nitrosopiperidin zeigte die aus der Konstitution IV-a zu erwartenden Analysenresultate und IR.-Absorptionen: 3170 cm^{-1} , assoz. $-\text{OH}$; 1595 cm^{-1} , $\text{C}=\text{N}$; 1465 cm^{-1} , CH_2 ; 748 cm^{-1} , $(\text{CH}_2)_4$; 960 cm^{-1} , $-\text{NOH}$. Die Richtung der Addition liess sich aus einem Absorptions-Maximum im UV.-Spektrum bei 251 nm ($\epsilon = 10675$) entsprechend der zum Phenylkern konjugierten Oximino-Gruppierung festlegen. Die analoge photochemische Polarisierung der Doppelbindung wurde beim Styrol beobachtet [1]. Reduktion von IV-a mit LiAlH_4

lieferte das Diamin V-a, dessen Substituenten auf Grund der Kopplungskonstanten der H-Atome an C-1 und C-2 vermutlich *trans*-Konfiguration einnehmen¹⁾. Den analogen Verlauf nahm die Reaktion mit Nitroso-morpholin zum amorphen IV-b.

Isomere Amino-oximino-Derivate liessen sich aus dem Bis-nitrosochlorid II des Indens [3] mit sekundären Basen erhalten. Dem aus II mit Piperidin erhaltenen Substitutionsprodukt wurde früher [3] in Ermangelung einer geeigneten Unterscheidungsmöglichkeit die Konstitution IV-a zugeschrieben. Da jedoch durch katalytische Hydrierung des Bis-nitrosochlorids II 2-Amino-indan (VI) erhalten wurde, kommt den aus II zugänglichen Substitutionsprodukten nicht die Konstitution IV, sondern vielmehr III zu. Dementsprechend zeigte III-a im NMR.-Spektrum bei 4,7 ppm das Signal eines einzelnen Protons als Singulett; im isomeren IV-a liegt das entsprechende Signal als Triplett mit dem Schwerpunkt bei 4,2 ppm vor.



Experimentelles. – *Allgemeines.* Die Smp. wurden auf dem *Kofler*-Block bestimmt und sind unkorrigiert. Die *UV*-Spektren wurden erhalten durch Registrierung von $2 \cdot 10^{-4}$ M und $4 \cdot 10^{-5}$ M-Lösungen in Alkohol auf einem *Perkin-Elmer*-Gerät 137 UV; die Absorptionsmaxima wurden auf einem *Zeiss*-Gerät PMQ II ausgemessen. Die *IR*-Spektren wurden auf einem *Perkin-Elmer*-Gerät PE 21 (NaCl-Prisma), die *NMR*-Spektren in CDCl_3 mit Tetramethylsilan als internem Standard mit einem *Varian*-Kernresonanz-Spektrographen A-60-A aufgenommen. – *Abkürzungen:* Ae = Äther; Alk = 95-proz. Äthanol; An = Aceton; Be = Benzol; Chf = Chloroform; Me = Methanol; Hn = Hexan; Ipr = Isopropanol; W = Wasser.

1-Oximino-2-piperidino-indan (IV-a): Eine Lösung von 10,5 g N-Nitrosopiperidin (0,09 Mol) und 50 g frisch destilliertem Inden (0,44 Mol) in 460 ml Me und 7,7 ml konz. HCl (0,09 Mol) wurde 7 Std. in N_2 -Atmosphäre unter Wasserkühlung mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner Q 81 (*Quarzlampengesellschaft m. b. H.*, Hanau) bestrahlt. Darauf nahm man den Rückstand der im Vakuum eingedampften Lösung in 100 ml 2N HCl auf und schüttelte 2mal mit je 300 ml Ae aus. Die zweimal mit je 40 ml 2N HCl und W gewaschenen ätherischen Lösungen lieferten 41,5 g Inden zurück. Die wässrigen Lösungen wurden mit Ammoniak alkalisch gestellt und daraus durch 3-maliges Ausschütteln mit je 200 ml Ae die Basen gewonnen; 17,0 g violettes Harz; aus Ae-Hn 8,4 g Kristalle Smp. $94-96^\circ/114-116^\circ$, die beim nochmaligen Umkristallisieren aus Ae-Hn in graustichige kleine Prismen vom Smp. $159-161^\circ$ übergingen; beim weiteren Umkristallisieren aus Chf-Ae-Hn blieb der Smp. unverändert.

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ (230,30) Ber. C 73,0 H 7,9 N 12,2% Gef. C 72,8 H 7,9 N 12,1%

¹⁾ Auch bei Amino-indanolen lieferte das NMR.-Spektrum keine sicheren Daten zur Konfigurationsbestimmung [2].

Oxalat von IV-a: Aus Me-Ae farblose Prismen, Smp. 80–85° (zähe Schmelze).

$C_{16}H_{20}N_2O_5 \cdot H_2O$ Ber. C 56,8 H 6,6 N 8,3% Gef. C 57,8 H 7,0 N 8,2%

1-Amino-2-piperidino-indan (V-a): Zu 0,5 g $LiAlH_4$ in 100 ml Ae wurde eine Lösung von 1,0 g IV-a in 150 ml Ae unter Rühren getropft. Nach 22 Std. Kochen wurde mit 50 ml W der Überschuss an $LiAlH_4$ zerstört. Der ätherischen Lösung wurden die Basen durch Ausschütteln mit 2N HCl entzogen. Die mit Ammoniak alkalisch gestellten vereinigten wässrigen Lösungen lieferten durch Ausschütteln mit Ae 0,7 g Basen (V-a); in Hn leicht lösliches Öl.

HCl Salz von V-a: Aus Me (darin sehr schwer löslich) farblose Prismen, Smp. 250–260°.

$C_{14}H_{22}Cl_2N_2$ Ber. C 58,1 H 7,7 Cl 24,5 N 9,7%
(289,26) Gef. ,, 58,2 ,, 7,8 ,, 24,0 ,, 9,7%

1-Amino-2-morpholino-indan (V-b): Eine Lösung von 1,0 g der amorphen Base aus der photochemischen Anlagerung von N-Nitrosomorpholin an Inden in 250 ml abs. Ae wurde mit 0,7 g $LiAlH_4$ 20 Std. unter Rühren und Rückfluss gekocht. Aufarbeitung wie oben bei V-a lieferte 0,9 g amorphes V-b.

HBr-Salz von V-b: Aus Ipr-Ae farblose kleine Plättchen; Smp. 276–279° nach Umwandlung in grossen Platten bei 240°.

$C_{13}H_{20}Br_2N_2O$ Ber. C 41,1 H 5,3 Br 42,1 N 7,4%
(380,14) Gef. ,, 40,9 ,, 5,4 ,, 41,3 ,, 7,2%

2-Aminoindan (VI) aus dem Bis-nitroschlorid II des Indens: 2,2 g II in 90 ml Eisessig wurden in Gegenwart von 2,5 g 5-proz. Pd-Kohle bei 20° und 120 atü hydriert. Nach Filtration und Eindampfen im Vakuum wurde der Rückstand in 3N HCl aufgenommen. Man filtrierte und stellte das klare Filtrat alkalisch. Die mit Ae extrahierbaren Basen wurden ins HCl-Salz übergeführt; aus Me-Ae farblose Stäbchen Smp. 240–249°; nach Misch-Smp. identisch mit einer authentischen Probe [4] des HCl-Salzes von 2-Amino-indan (VI).

1-Pyrrolidino-2-oximino-indan (III-c): Eine Lösung von 10 g II und 8,5 g Pyrrolidin in 100 ml An wurde 10 Min. unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abdestillieren des An wurde der Rückstand zwischen Methylenchlorid und 2N HCl verteilt. Die mit Ammoniak aus den salzsauren Auszügen freigesetzten Basen wurden in Ae aufgenommen; der Rückstand der Ae-Lösung lieferte aus Be-Hn 4,7 g farblose Körner, Smp. 103–104°.

$C_{13}H_{16}N_2O$ (218,2) Ber. C 72,2 H 7,5 N 13,0% Gef. C 72,3 H 7,6 N 13,0%

HCl-Salz von III-c: Aus Alk-Ae farblose Prismen, Smp. 198–203°.

$C_{13}H_{17}ClN_2O$ Ber. C 61,8 H 6,8 Cl 14,0 N 11,1%
(252,7) Gef. ,, 61,8 ,, 6,7 ,, 13,8 ,, 10,8%

1-(4-Methylpiperazin-1-yl)-2-oximino-indan (III-d): Aus II und 4-Methylpiperazin analog III-c hergestellt; aus Be-Hn farblose, feine Nadeln, Smp. 192–195°.

$C_{14}H_{19}N_3O$ (245,3) Ber. C 68,5 H 7,8 N 17,1% Gef. C 68,9 H 7,7 N 17,1%

Di-HCl-Salz von III-d: Aus Me-Ae farblose Prismen, Smp. 140–145° (Zers.).

$C_{14}H_{21}Cl_2N_3O$ Ber. C 49,9 H 6,9 Cl 21,1 N 12,5%
(318,2) Gef. ,, 49,5 ,, 7,1 ,, 20,6 ,, 12,4%

Semi-oxalat des schon beschriebenen [3] 1-Piperidino-2-oximino-indans (III-a): Aus Me-Ae farblose Körner, Smp. 179–181°.

$C_{15}H_{19}N_2O_3$ Ber. C 65,4 H 7,0 N 10,2 O 17,4%
(275,32) Gef. ,, 65,1 ,, 6,9 ,, 10,1 ,, 18,3%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Y. L. Chow, Canad. J. Chemistry 43, 2711 (1965); J. Amer. chem. Soc. 87, 4642 (1965); Y. L. Chow, C. Colon & S. C. Chen, J. org. Chemistry 32, 2109 (1967).
- [2] H.-J. Rimek, T. Yuraphat & F. Zymalkowski, Liebigs Ann. Chem. 726, 25 (1969).
- [3] F. Straus & W. Ekhard, Liebigs Ann. Chem. 444, 146 (1925); vgl. auch T. Beier, H. G. Hauthal & W. Pritzkow, J. prakt. Chem. [4] 26, 304 (1964).
- [4] W. E. Rosen & M. J. Green, J. org. Chemistry 28, 2797 (1963).