

## Untersuchungen an cyclischen 1,2-Chloraminen<sup>1)</sup>

Von GÜNTHER DREFAHL, GÜNTHER HEUBLEIN und GERHARD SIEGL

### Inhaltsübersicht

Es wird die Herstellung einiger cyclischer 1,2-Chloramine beschrieben. Die von diesen Substanzen gemessenen Dipolmomente werden den berechneten gegenübergestellt und die Ergebnisse diskutiert.

Aus den in der vorstehenden Mitteilung dargelegten Gründen wurden hier zur Kenntnis des Vorzeichens des aliphatischen C—NH<sub>2</sub>-Dipolinkrements Messungen und Berechnungen an 1,2-substituierten Chloraminen des Cyclopentans und Indans angestellt.

Vom cis- und trans-1-Amino-2-chlor-cyclopentan waren bereits die Hydrochloride beschrieben<sup>2)</sup><sup>3)</sup>. Aus den nach der angegebenen Literatur dargestellten Hydrochloriden wurden mit NaOH unter Kühlung die Chloramine freigesetzt, durch Ausäthern abgetrennt und die freien Chloramine im Vakuum destilliert. Während das cis-1-Amino-2-chlor-cyclopentan relativ stabil ist, ist bei der Destillation der entsprechenden trans-Verbindung Vorsicht geboten. Das zur Destillation benutzte Wasserbad soll 65° nicht übersteigen, da sonst spontane Zersetzung eintritt.

Um nachzuweisen, daß die freien 1-Amino-2-chlor-verbindungen vorlagen, wurde vom cis-1-Amino-2-chlor-cyclopentan die Analyse angefertigt und ein p-Nitrobenzoylderivat hergestellt.

Aus den zum Messen des Dipolmomentes benutzten benzolischen Lösungen des trans-1-Amino-2-chlor-cyclopentans wurde mit trockenem HCl-Gas das Hydrochlorid ausgefällt. Der Mischschmelzpunkt sowie die Analyse des Hydrochlorids zeigten, daß während der Freisetzung des Amins keine Veränderung der Substanz erfolgt ist.

Die Darstellung der 1-Amino-2-chlor-indan-hydrochloride durch die übliche Chlorierung der entsprechenden Aminoalkohol-hydrochloride mit PCl<sub>5</sub> in Benzol gelang nur mit dem cis-1-Amino-2-hydroxy-indan-hydrochlorid

<sup>1)</sup> Vgl. vorstehende Mitteilg.

<sup>2)</sup> M. GODCHOT u. M. MOUSSERON, Compt. rend. **194**, 2061 (1932).

<sup>3)</sup> E. E. v. TAMELEN u. R. S. WILSON, J. Amer. chem. Soc. **74**, 6299 (1952).

und führte zum trans-1-Amino-2-chlor-indan-hydrochlorid. Das trans-Aminoalkohol-hydrochlorid reagierte mit  $\text{PCl}_5$  in gelöstem Zustand auch nicht in der Wärme. Es wurde daher mit festem  $\text{PCl}_5$  im Mörser kräftig verrieben und ergab mit sehr guter Ausbeute das gewünschte cis-1-Amino-2-chlor-indan-hydrochlorid. Von den freien Chloraminen des Indans ist wieder die cis-Verbindung relativ beständig, während sich das trans-Chloramin schon nach mehreren Stunden braun färbt.

Der Konfigurationsbeweis der 1-Amino-2-chlor-indane wurde nach TAMMELIN und WILSON<sup>3)</sup> in Analogie zu den entsprechenden Cyclopentan-Verbindungen durchgeführt. Dazu wurden die Aminochlorindane in der üblichen Weise mit p-Nitrobenzoylchlorid umgesetzt. Die benzoilierten Verbindungen ließen sich sehr schwer reinigen, da sie nicht kristallin, sondern körnig aus der Lösung ausfielen. Daher konnten von diesen Substanzen auch keine zuverlässigen Analysen erhalten werden. Trotzdem wurde aus dem trans-1-p-Nitrobenzoylamino-2-chlor-indan (aus cis-Aminoindanol) durch Behandlung mit alkoholischer NaOH ein Oxazolin erhalten, welches mit dem Oxazolin, das aus trans-p-Nitrobenzoyl-amino-hydroxyindan und Thionylchlorid erhalten wurde, identisch war.

Das cis-1-p-Nitrobenzoylamino-2-chlor-indan wird bei gleicher Behandlung unverändert zurückerhalten. Die Chlorierung mit  $\text{PCl}_5$  verläuft also auch bei den 1-Amino-2-indanolen unter Inversion.

Mit den auf die beschriebene Weise erhaltenen Chloraminen wurden Dipolmessungen in Benzol bei  $20^\circ$  ausgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 1 den theoretisch kalkulierten Momenten gegenübergestellt sind. Zur Vektoraddition wurden folgende Bindungsmomente benutzt:  $\text{C}-\text{NH}_2$  1,3;  $\text{C}-\text{Cl}$  2,08. Die Rechnung wurde wieder mit gleichem bzw. verschiedenem Vorzeichen durchgeführt. Als Winkel zwischen den Substituenten wurden für die trans-Verbindungen  $120^\circ$  und für die cis-Verbindungen  $0^\circ$  angenommen.

Tabelle 1

Substanz	Kalkulierte Werte bei Inkrement- $\text{NH}_2$ :		Experiment. Werte
	+ 1,3	- 1,3	
trans-1-Amino-2-chloreyclopentan	2,97	1,82	$2,09 \pm 0,02$
cis-1-Amino-2-chloreyclopentan	0,76	3,38	2,12
trans-1-Amino-2-chlorindan	2,97	1,82	1,86
cis-1-Amino-2-chlorindan	0,76	3,38	2,01

Die Gegenüberstellung zeigt eine bessere Übereinstimmung der gemessenen Werte mit den errechneten, wenn gleiches Vorzeichen für die beiden Vektoren angenommen wird, d. h. dem C—NH<sub>2</sub>-Inkrement ein negatives Vorzeichen zukommt.

Während für die trans-Verbindungen die Übereinstimmung sehr gut ist, tritt bei den cis-Verbindungen wieder eine erhebliche Differenz zwischen gemessenem und errechnetem Moment auf, deren Ursache bereits in der vorstehenden Mitteilung angedeutet wurde.

Um Aussagen über Wechselbeziehungen beider Substituenten machen zu können, wurden IR-Spektren der freien Chloramine in Benzol als Lösungsmittel aufgenommen. Die charakteristischen Banden der NH<sub>2</sub>-Gruppe (3400, 3340, 1620 cm<sup>-1</sup>) liegen ähnlich wie bei den entsprechenden Aminoalkoholen<sup>4</sup>). Beim Vergleich von cis- und trans-Verbindungen tritt keine Bandenverschiebung, die die Fehlerbreite wesentlich überschreitet, auf. Auch die C—Cl-Banden (620—627 cm<sup>-1</sup>) zeigen keine wesentlichen Veränderungen.

Aus diesem Verhalten kann mit einiger Sicherheit das Auftreten von N—H . . . Cl-Wechselwirkungen ausgeschlossen werden. D. h., daß neben Winkelspreizung zwischen beiden Substituenten die Induktion von Zusatzmomenten zur Verkleinerung der Bindungsmomente als Hauptursache gesehen werden muß. Diese Tatsache unterstreicht ebenfalls, daß beide Bindungsmomente gleichgerichtet sein müssen.

## Beschreibung der Versuche

### D.L-trans-1-Amino-2-chlor-cyclopentan

20 g des Chloraminhydrochlorids<sup>3</sup>) werden in möglichst wenig Wasser gelöst und unter Eiskühlung 100 ml 20proz. NaOH zugegeben. Es scheidet sich ein farbl. Öl ab, das nach dem Ausäthern und Trocknen mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i. Vak. destilliert wird. Der Siedepunkt liegt bei 57°/18 Torr. Es darf nicht höher als 65° erwärmt werden. Ausbeute 20% d. Th. Das aus der benzolischen Lösung gefällte Hydrochlorid schmilzt bei 221—222°<sup>3</sup>).

Ber.: N 8,98; gef.: N 9,15.

### D.L-cis-1-Amino-2-chlor-cyclopentan

Analog der trans-Verbindung. Ausbeute etwa 50% d. Th., Kp. 64°/19 Torr.

Ber.: N 11,71; Cl 29,95;

gef.: N 11,94; Cl 30,17.

(Mg: 119,596)

Nitrobenzoylderivat: 2,7 g des Amins werden in 10 ml Wasser gelöst und mit 4,2 g p-Nitrobenzoylchlorid in 30 ml Benzol versetzt. Unter Schütteln und Kühlen werden 0,9 g NaOH in 20 ml Wasser zugegeben, nach zweistündigem Schütteln abgesaugt und mit verdünnter Sodalösung gewaschen. Aus Äthanol farblose Kristalle vom Schmp. 163 bis 164°. Ausbeute 79% d. Th.

<sup>4</sup>) G. DREFAHL u. G. HEUBLEIN, Chem. Ber. **94**, 9 15 (1961).

**D.L-cis-1-Amino-2-chlor-indan**

1 g trans-Aminoalkohol-hydrochlorid wird im Mörser mit 1,5 g  $\text{PCl}_5$  intensiv verrieben (etwa 10 Minuten). Danach wird mit  $\text{CCl}_4$  gewaschen und aus Äthanol/Benzol umkristallisiert. Ausbeute 0,9 g (82% d. Th.) Schmp. 228—229° (Zers.).

Ber.: Cl 34,74; gef.: Cl 34,09.

(Mg = 204,1)

Das Amin wird unter Kühlung mit konzentrierter NaOH freigesetzt. Das sich zunächst ausscheidende farblose Öl erstarrt zu einer weißen, festen Masse, die aus Cyclohexan umkristallisiert wird. Ausbeute 92% d. Th. Schmp. 67°.

Ber.: N 8,36; gef.: N 8,26.

(Mg = 167,635)

Nitrobenzoylderivat: 1,1 g des cis-1-Amino-2-chlor-indan wird mit 1,2 g p-Nitrobenzoylchlorid in Gegenwart von 0,26 g NaOH benzyliert. Aus Butylacetat erhält man eine weiße, körnige Masse. Ausbeute 72% d. Th. Schmp. 187—188°.

Ber.: N 8,85; gef. N 8,78.

(Mg = 316,737)

**D.L-trans-1-Amino-2-chlor-indan**

3 g cis-Aminoindanol wird mit 5 g  $\text{PCl}_5$  in 35 ml Benzol 3 Stunden gerührt. Das mit  $\text{CCl}_4$  gewaschene Hydrochlorid wird aus Äthanol/Benzol umkristallisiert. Ausbeute 45% d. Th. Schmp. 231—232°.

Ber.: Cl 34,74; gef.: Cl 33,55.

(Mg = 204,1)

Mit NaOH wird das Chloramin freigesetzt, ausgeäthert und nach dem Abdestillieren des Äthers im Vakuum der Rückstand aus Petroläther (Sdp. 30—50°) umkristallisiert. Ausbeute etwa 50% d. Th. Schmp. 40°.

Ber.: N 8,36; gef.: N 8,26.

(Mg = 167,635)

Nitrobenzoylderivat: 1,1 g trans-1-Amino-2-chlor-indan wird wie oben benzyliert. Aus Alkohol umkristallisiert erhält man eine weiße, körnige Masse. Ausbeute 60% d. Th. Schmp. 193—194,5°.

Ber.: N 8,85; gef.: N 9,2.

Mg = 316,737)

**cis-2-p-Nitrophenyl-4,5-indano(1',2')-oxazolin-2**

0,32 g trans-1-p-Nitrobenzoylamino-2-chlor-indan wurde in 10 ml Alkohol gelöst und mit 0,08 g NaOH in 2 ml 70proz. Alkohol 1 Minute auf 90° erwärmt. Danach wird in Wasser gegossen und das erhaltene Produkt aus Essigester umkristallisiert. Schmp. 205°<sup>5)</sup>.

<sup>5)</sup> G. DREFAHL u. K. PONSOLD, Chem. Ber. **91**, 266 (1958).

Jena, Institut für organische Chemie und Biochemie der Friedrich-Schiller-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Februar 1963.