

## Untersuchungen an cyclischen 1,2-Halohydrinen

VON GÜNTHER DREFAHL, GÜNTHER HEUBLEIN und BERND NOLL

### Inhaltsübersicht

Aus dem Vergleich berechneter und gemessener Dipolmomente werden Rückschlüsse auf die Dipolrichtung der C—OH-Gruppe in nichtaromatischen Systemen gezogen. An Hand von IR-Spektren werden die Wasserstoffbrückenbindungsverhältnisse bei cyclischen Halohydrinen diskutiert.

---

Bei der Berechnung von Dipolmomenten aus den entsprechenden Inkrementen ergeben sich unter Verwendung der meistbenutzten Übersichtsliteratur tabellarischer Werke<sup>1)2)</sup> im Falle der C—OH- und C—NH<sub>2</sub>-Inkrementen bezüglich des Vorzeichens Unklarheiten. Beide Inkremente werden mit positivem Vorzeichen angegeben. Für die am Aromaten gebundene OH- bzw. NH<sub>2</sub>-Gruppe ist dies zweifellos richtig und findet seine Erklärung im Überwiegen des +M-Effektes gegenüber dem -I-Effekt. Beim Wegfall des mesomeren Effektes in aliphatischen Systemen dürfte auf Grund der unterschiedlichen Elektronenaffinitäten<sup>3)</sup> dem Sauerstoff bzw. Stickstoff das negative Ende des Dipols zukommen. Dann erhalten die entsprechenden Dipolinkremente jedoch ein negatives Vorzeichen.

Zur experimentellen Untersuchung dieser Überlegungen erschienen 1, 2-substituierte Halohydrine cyclischer Systeme besonders geeignet, da einmal das C—Cl-Dipolinkrement mit dem negativen Vorzeichen allgemein als Bezugssystem gilt und zum anderen die Winkelverhältnisse zwischen den Substituenten am Cyclopentan und Indan sterisch eindeutig sind. Bei diesen Ringen treten keine Rotationsisomere auf, da die C—C-Achse der polaren Substituenten im Falle des Cyclopentans nur wenig und im Falle des Indans wohl nicht mehr bewegt wird. Die gemessenen Dipolmomente sind dann mit den kalkulierten Momenten vergleichbar, da sie die Resultante der beiden polaren Gruppen und nicht die Summe der Momente möglicher Rotationsisomere darstellen.

---

<sup>1)</sup> HOUBEN-WEYL, Methoden der organischen Chemie, Bd. 3/2, 351 [1955].

<sup>2)</sup> LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-chemische Tabellen, Bd. 1/3, 386 [1951].

<sup>3)</sup> L. PAULING, The Nature of the Chemical Bond, Ithaca, New York 1948.

Als vereinfachte Annahme beim Rechnen mit gewinkelten Substituenten wurde nach verschiedenen Autoren<sup>4) 5)</sup> freie Drehbarkeit für die C—OH-Gruppierung angenommen. In diesem Falle kann über alle Rotationslagen gemittelt werden, so daß die Rotationsachse als Vektorachse resultiert. Eine derartige Voraussetzung erscheint bei den betrachteten Verbindungen möglich, gilt jedoch sicher nicht mehr für die am Aromaten gebundene OH-Gruppe, oder die OH-Gruppe von Säuren. Bei diesen Verbindungen wird die Potentialschwelle für die Rotation um die C—O-Achse der OH-Gruppe durch den Doppelbindungscharakter der C—O-Bindung infolge des Einflusses der benachbarten  $\pi$ -Elektronen wesentlich erhöht und damit die Rotationsfähigkeit stärker beeinträchtigt.

Die für die Berechnung einzusetzenden Winkel sind beim 1,2-disubstituierten Cyclopentan und Indan in der trans-Form  $120^\circ$  und in der cis-Form  $0^\circ$ .

Als Gruppenmomente für die Vektoraddition wurden die an monosubstituierten Cyclohexan- und Cyclopentanverbindungen gemessenen Momente verwendet. Ihre Übereinstimmung mit den in Tabellenwerken<sup>1) 2)</sup> verzeichneten Werten bewegte sich in den Grenzen  $\pm 0,02$  D.

Die Vektoraddition wurde nun einmal mit gleichem und einmal mit verschiedenem

Vorzeichen für die beiden Bindungsmomente durchgeführt und in der Tabelle 1 mit den experimentellen Ergebnissen verglichen.

Der Vergleich fällt eindeutig zugunsten eines negativen Vorzeichens für das C—OH-Inkrement aus. Dies wird auch durch die Messungen am Indiansystem bestätigt. Die gemessenen Dipolmomente sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Als theoretische Momente werden diesen die in obiger Tabelle angegebenen Werte gegenübergestellt.

Der Wert für das trans-2-Jod-indanol (1) ist unsicher und soll nur der Vollständigkeit halber aufgeführt werden. Die Substanz ist äußerst leicht

<sup>4)</sup> W. D. KUMLER u. G. M. FOHLEN, J. Amer. chem. Soc. **67**, 437 [1945].

<sup>5)</sup> G. ALPEN u. W. D. KUMLER, J. Amer. chem. Soc. **72**, 5745 [1950].

Tabelle 1

Cyclopentanol (1)	Kalkulierte Werte bei Inkrement-OH:		Experiment. Werte
	+ 1,7	- 1,7	
trans-2-Chlor-	3,23	1,88	$1,87 \pm 0,02$
trans-2-Brom-	3,21	1,87	1,84
trans-2-Jod-	3,07	1,78	1,79
cis-2-Chlor	0,33	3,73	2,07

Tabelle 2

Indanol (1)	Experimentelle Werte
trans-2-Chlor-	$2,07 \pm 0,02$
trans-2-Brom-	2,05
trans-2-Jod-	2,07 ?
cis-2-Chlor	2,11

zersetzlich, so daß die Meßlösungen bereits eine violette Färbung infolge Jodabscheidung zeigten.

Die Differenz zwischen den Dipolmomenten der trans-Indan- und trans-Cyclopentanverbindungen findet neben dem doch nicht völlig ebenen Cyclopentanring sicher im Dipolmoment des Indangrundkörpers selbst ihre Ursache.

Besonders auffallend sind jedoch die erheblich kleineren Dipolmomente der cis-Verbindungen im Vergleich zu den theoretisch berechneten cis-Momenten. Der Grund für dieses Verhalten muß in einer gegenseitigen Wechselwirkung beider Substituenten gesucht werden. Sterische und elektrostatische Einflüsse können zu einer Winkelspreizung und Winkelvergrößerung um die Rotationsachse führen, die bei den cyclischen Verbindungen leichter möglich ist als bei aromatischen und somit eine Herabsetzung des Momentes zur Folge haben. Die Winkelaufweitung müßte jedoch annähernd  $100^\circ$  betragen, wenn sie allein für die Dipolmomentverkleinerung verantwortlich wäre. Es müssen demnach noch gegenseitige Induktionseffekte bzw. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen beiden Substituenten zur Erklärung herangezogen werden.

Angaben über das Vorliegen einer Wasserstoffbrücke kann man sehr gut aus den IR-Spektren erhalten.

Bei den trans-Verbindungen mit einem Valenzwinkel von  $120^\circ$  ist keine Wasserstoffbrückenbindung möglich, und wir finden daher nur die „freie“ OH-Bande. Dagegen ist beim cis-2-Chlor-cyclopentanol (1) und der entsprechenden Indanverbindung<sup>6)</sup> ebenso wie beim cis-Diol<sup>7)</sup> und cis-Aminoalkohol<sup>8)</sup> eine Verschiebung ( $\Delta\nu$ ) der OH-Bande zu verzeichnen.

Tabelle 3

Cyclopentanol (1)	freie OH-Gr.	geb. OH-Gr.	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )
trans-2-Chlor-	3626	—	—
cis-2-Chlor-	3626	3588	38
trans-2-Brom-	3626	—	—
trans-2-Jod-	3625	—	—
Indanol (1)	freie OH-Gr.	geb. OH-Gr.	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )
trans-2-Chlor-	3612	—	—
cis-2-Chlor-	3612	3566	46
trans-2-Brom-	3610	—	—
trans-2-Jod-	3607	—	—

Auf die Wiedergabe der Spektren kann hier verzichtet werden, da sie in Analogie zu den Diolen und Aminoalkoholen keinen prinzipiell neuen Kurventyp darstellen. Die Wellenzahlen der OH-Bande, in CCl<sub>4</sub> aufgenommen, sind der Tabelle 3 zu entnehmen.

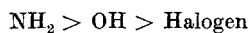
<sup>6)</sup> A. NIXON, J. Amer. chem. Soc. **79**, 243 [1957].

<sup>7)</sup> L. P. KUHN, J. Amer. chem. Soc. **74**, 2492 [1952].

<sup>8)</sup> G. DREFAHL u. G. HEUBLEIN, Chem. Ber. **94**, 915 [1961].

Beim cis-2-Chlor-indanol (1) ist  $\Delta\nu$  größer als beim cis-2-Chlor-cyclopentanol (1). Daraus läßt sich für den Fünfring des Indans auf Grund der Mitbeteiligung einer Doppelbindung am Ring eine größere Koplanarität schlußfolgern. Jedoch gibt die Anwesenheit einer freien OH-Bande einen Hinweis auf die obengenannte Winkelaufweitung und damit auf die Verhinderung einer völligen Koplanarität wie bei dem entsprechenden Aminoalkohol<sup>9)</sup>, die hier wohl eine Funktion der starken Wasserstoffbrückenbindung zwischen OH und NH<sub>2</sub> ist.

Allgemein beträgt die Verschiebung der OH-Bande durch die OH . . . Cl-Brücke etwa ein Fünftel der Verschiebung beim entsprechenden Aminoalkohol und rund die Hälfte vom entsprechenden Diol, so daß für die Stärke der Wasserstoffbrückenbindung auf den Akzeptor bezogen die Reihe resultiert:



IR-Spektren von 1,2 Halohydrinen des Cyclohexans geben einen Hinweis auf die Wasserstoffbrückenbindungsstärke innerhalb der Halogene. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefaßt. Die entsprechenden cis-Verbindungen mit Brom und Jod als Substituent

waren ebenso wie die betreffenden Verbindungen des Cyclopentans und Indans präparativ nicht erhältlich.

Tabelle 4

Cyclopentanol (1)	freie OH-Gr.	geb. OH-Gr.	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )
trans-2-Chlor-	3631	3598	33
cis-2-Chlor-	3622	3586	36
trans-2-Brom-	3620	3580	40
trans-2-Jod-	3613	3562	51

Die trans-biäquatorial-Formen des Cyclohexans zeigen eine, wenn auch geringe Differenzierung der Wasserstoffbrückenbindungsstärke, die in der Reihenfolge Cl < Br < J ansteigt. Diese Reihe ist umgekehrt den Elektro-

negativitätsverhältnissen der Halogensubstituenten und zeigt, daß die räumliche Lage, die zunehmende Größe und die leichtere Polarisierbarkeit der Elektronen des Halogens hier offenbar maßgeblich die Stärke der Wasserstoffbrücke bestimmen.

Tabelle 5

	$\mu_{\text{kalk.}} - \mu_{\text{exper.}}$	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )
cis-2-Aminocyclopentanol (1) <sup>8)</sup>	0,15	175
cis-Cyclopentandiol (1,2) <sup>8)</sup>	1,03	61
cis-2-Chlorcyclopentanol (1)	1,66	38

Auf Grund des Vergleiches der Wasserstoffbrückenbindungsstärke von Halohydrinen, Diolen und Aminoalkoholen in der oben angegebenen Reihenfolge erkennt man jedoch, daß die Differenz zwischen dem gemessenen

und dem kalkulierten Dipolmoment gerade entgegengesetzt ansteigt. In Tabelle 5 wird die Verschiebung  $\Delta\nu$  der Differenz der Dipolmomente gegenübergestellt.

Die Dipolmomentverkleinerung kann somit nur im geringen Maße von der Wasserstoffbrücke selbst abhängen. Wahrscheinlich müssen gegenseitige Momentinduktionen der benachbarten Substituenten als Hauptursache gesehen werden. Dies würde auch wieder das gleiche Vorzeichen beider Substituenten unterstreichen, denn nur in diesem Fall kann bei einer gegenseitigen Induktion, die ja im anderen Substituenten ein gegenläufiges Moment erzeugt, eine Momentverkleinerung eintreten.

### Beschreibung der Versuche

Zur Darstellung der Substanzen wurde im allgemeinen nach in der Literatur bekannten Verfahren gearbeitet. Bei folgenden Substanzen konnten durch andere Methoden höhere Ausbeuten erhalten werden.

#### trans-2-Jod-cyclopentanol (1)

Zu 50 ml einer 46proz. Jodwasserstoffsäure ( $g = 1,5$ ) werden unter kräftigem Rühren langsam 20 g Cyclopentenoxyd hinzugefügt. Nach Zugabe des letzten Oxyds wird noch einige Zeit gerührt und schließlich die organische Phase von der leichten wäßrigen Phase abgetrennt, in 100 ml Äther aufgenommen und die wäßrige Phase dreimal mit je 20 ml Äther extrahiert. Aus den vereinigten ätherischen Lösungen wird die Jodfarbe durch Schütteln mit Bisulfittlösung entfernt, anschließend mit Wasser, Natriumbicarbonatlösung und wieder mit Wasser gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und der Äther im Vakuum entfernt. Das erhaltene Produkt wird mehrmals im Vakuum fraktioniert. Ausbeute 28 g (55%), Kp. 77 bis 79°/0,8 Torr.

Eigenschaften und physikalische Daten stimmen mit dem von OWEN und SMITH<sup>9)</sup> auf anderem Wege in nur 23proz. Ausbeute erhaltenen Produkt überein.

#### cis-2-Chlor-cyclopentanol (1)

Zu einer Aufschlammung von 4,5 g Lithiumalanat (Überschuß) in 100 ml trockenem Äther werden unter kräftigem Rühren 30 g 2-Chlor-cyclopentanon (1), gelöst in 100 ml trockenem Äther, langsam so zugesetzt, daß ein leichtes Sieden des Äthers eintritt. Nach Zugabe der letzten Substanz werden unter Kühlung im Eisbad vorsichtig 100 ml Wasser tropfenweise hinzugefügt, so daß die Zerstörung des überschüssigen Hydrids zu keinem Ätherverlust führt. Anschließend werden 150 ml 10proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hinzugesetzt, die ätherische Schicht abgetrennt und die wäßrige zweimal mit je 50 ml Äther extrahiert. Nach dem Trocknen mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt fraktioniert. Ausbeute 20,5 g Rohprodukt, Kp. 62—65°/16 Torr. 5,5 g Rohprodukt werden zur Zerstörung der trans-Form mit 50 ml einer 1proz. Sodalösung eine Stunde gerührt, die organische Schicht abgetrennt und zweimal destilliert. Ausbeute 3 g (58% d. Th., Kp. 61—63°/15 Torr.

Ber.: C 49,84; H 7,53; Cl 29,39;

gef.: C 50,15; H 7,77; Cl 28,61.

(Mg = 120,579)

<sup>9)</sup> L. W. OWEN u. P. N. SMITH, J. chem. Soc. [London] 1952, 4026.

Ein von MOUSSERON<sup>10)</sup> durch Diazotierung des Chloramins erhaltenes Produkt siedet bei 83°/17 Torr. Der Siedepunkt dieser Substanz liegt sehr nahe dem Siedepunkt des trans-2-Chlor-cyclopentanol (Kp. 81—82°/15 Torr).

### trans-2-Jod-indanol (1)

Das von TIEFENAU und OREKHOFF<sup>11)</sup> angegebene Verfahren wurde etwas verändert angewandt. Der besseren Handhabung wegen werden das Inden in trockenem Äther gelöst und mit dem gesamten Jod versetzt. Erst jetzt wird die Reaktion durch langsame Zugabe von Wasser ausgelöst. Zur schnelleren Verarbeitung wird der Äther im Vakuum abgezogen und dabei das Jodhydrin schon teilweise gut kristallin erhalten. Auf diese Weise wird ein Jodhydrin erhalten, das bei 114—115° schmilzt und rein weiß ist (TIEFENAU und OREKHOFF gaben 108—109° an).

Die Dipolmessungen wurden in Benzol bei 20° nach der optischen Methode ausgeführt. Von jeweils 5 verschiedenen Konzentrationen wurde durch rechnerische Extrapolation auf unendliche Verdünnung geschlossen. Die erreichte Genauigkeit betrug  $\pm 0,02$  D.

Die IR-Spektren wurden mit dem Zeiss-Ultrarot-Spektrophotometer UR 10 aufgenommen. Als Lösungsmittel kamen CCl<sub>4</sub> und CS<sub>2</sub> zur Verwendung. Die Konzentration der Lösungen lag zwischen 0,01 und 0,005 molar.

<sup>10)</sup> M. MOUSSERON, Bull. soc. chim. France [5] **13**, 610 [1946].

<sup>11)</sup> M. TIEFENAU u. A. OREKHOFF, Bull. soc. chim. France **27**, 782 [1920].

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

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Februar 1963.