

b) Aus 6.09 g (30 mMol) *2-Morpholino-1-phenyl-propen-(1)*, 2.73 g (25 mMol) *Cyclohexyl-isocyanid*, 5 ccm Methanol und 17.6 ccm (30 mMol) 7.3-proz. benzolischer *Stickstoffwasserstoffsäure* in 5 Stdn. bei 10–20°. Rohausb. 8.39 g (95% d. Th.). Rohschmp. 185–189°. Schmp. 189–191° Ausb. 7.74 g (87% d. Th.).

5-Substituierte 1-[2.6-Dimethyl-phenyl]-tetrazole

19. *1-[2.6-Dimethyl-phenyl]-5-[tert.-butylaminomethyl]-tetrazol*: Aus 5.10 g (60 mMol) *Formaldehyd-tert.-butylimid*, 7.21 g (55 mMol) *2.6-Dimethyl-phenyl-isocyanid*, 30 ccm Methanol und 35.2 ccm (60 mMol) 7.3-proz. benzolischer *Stickstoffwasserstoffsäure* in 15 Stdn. bei 20°. Rohausb. 12.69 g (98% d. Th.). Rohschmp. 71–79°. Schmp. 79–81° (aus Benzol/Petroläther (1:5)). Ausb. 9.50 g (67% d. Th.).

$C_{14}H_{21}N_5$ (259.4) Ber. C 64.84 H 8.16 N 27.00 Gef. C 64.93 H 8.32 N 26.67

20. *1-[2.6-Dimethyl-phenyl]-5-[1-piperidino-2-methyl-propyl]-tetrazol*: Aus 4.32 g (60 mMol) *Isobutyraldehyd*, 5.10 g (60 mMol) *Piperidin*, 40 ccm Methanol, 6.56 g (50 mMol) *2.6-Dimethyl-phenyl-isocyanid* und 35.2 ccm (60 mMol) 7.3-proz. benzolischer *Stickstoffwasserstoffsäure* in 5 Stdn. bei 20°. Rohausb. 15.41 g (98% d. Th.). Rohschmp. 123–126°. Schmp. 126–127° (aus Benzol/Petroläther (1:2)). Ausb. 14.86 g (95% d. Th.).

$C_{18}H_{27}N_5$ (313.5) Ber. C 68.98 H 8.68 N 22.34 Gef. C 69.08 H 8.48 N 22.15

RICHARD KUHN UND URSULA BREYER

Fluoren-dicarbon säure-(1.9)

Ein Beitrag zur Theorie der Cyanhydrinsynthese

Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg

(Eingegangen am 10. Oktober 1960)

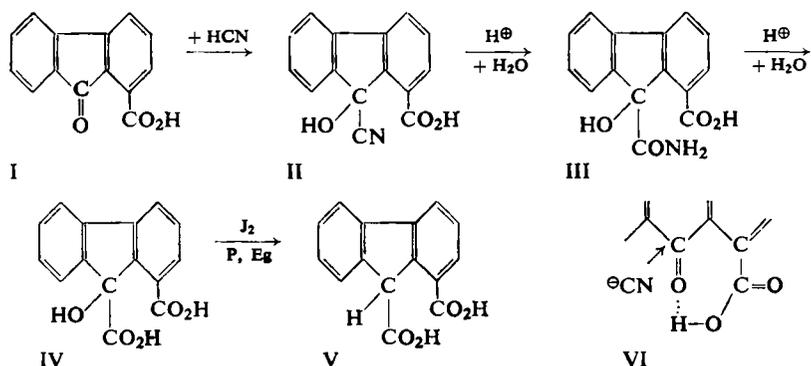
Im Gegensatz zu Fluorenon addiert Fluorenon-carbonsäure-(1) spielend HCN. Das Cyanhydrin liefert nach saurer Verseifung die Hydroxydicarbon säure, die sich mit Jod und rotem Phosphor in Eisessig zu Fluoren-dicarbon säure-(1.9) (78% d. Th.) reduzieren läßt.

Die 1.9-Dicarbon säure des Fluorens, die für das Studium der „Einebnung“ von 9-substituierten Fluorenen¹⁾ dienen sollte, ist bisher nur in geringer Ausbeute von R. KUHN und HANS FISCHER²⁾ auf folgendem Weg erhalten worden: Fluorenon-carbonsäure-(1) → 9-Hydroxy- → 9-Brom- → 9-Cyan-fluoren-carbonsäure-(1) und saure Verseifung.

¹⁾ Vgl. dazu R. KUHN und U. BREYER, Chem. Ber. 94, 745 [1961], nachstehend.

²⁾ Unveröffentlicht.

Leichter erhältlich ist die Fluoren-dicarbonsäure-(1.9) (V) auf Grund der unerwarteten Beobachtung, daß Fluorenon-carbonsäure-(1) (I) wasserfreie Blausäure zum Cyanhydrin II addiert. Dieses läßt sich über das als Zwischenprodukt isolierbare Amid III durch Säure zur 9-Hydroxy-fluoren-dicarbonsäure-(1.9) (IV) verseifen, deren Reduktion mit Jod und rotem Phosphor in Eisessig die Fluoren-dicarbonsäure-(1.9) (V) liefert. Die Dicarbonsäure V kann man im Hochvakuum unzersetzt sublimieren; aus Benzol kristallisiert sie mit $1/2$ Mol. C_6H_6 , aus Chloroform mit 1 Mol. $CHCl_3$.



Laut Literatur addiert weder Fluorenon noch Benzophenon merklich HCN , wovon wir uns unter den für obige Synthese eingehaltenen Bedingungen (Addition von HCN in Pyridinlösung) erneut überzeugt haben. Auch aus *o*-Benzoyl-benzoesäure, die sich von I nur durch das Fehlen der Biphenylbindung unterscheidet, und aus dem Methyl-ester der Fluorenon-carbonsäure-(1) konnten wir kein Cyanhydrin gewinnen. Danach erscheint sowohl die freie Carboxylgruppe als auch die räumliche Festlegung des Carbonyls durch die Biphenylbindung als wesentlich für das Gelingen der Synthese. Wir vermuten, daß die $C=O$ -Gruppe durch Ausbildung der Wasserstoffbrücke im Sinne von VI polarisiert wird, was den nucleophilen Angriff des CN^- -Ions am C-Atom 9 erleichtert. Auch für den anschließenden Reaktionsschritt, die Protonisierung des Addukts, und damit für die Verschiebung des Gleichgewichts im Sinne der Synthese, dürfte die Freiheit der Carboxylgruppe wesentlich sein.

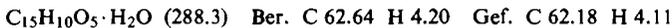
Herrn HANS FISCHER danken wir für die Überlassung von Fluorenon-carbonsäure-(1), die er durch Oxydation von Fluoranthren dargestellt hat.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

9-Hydroxy-fluoren-dicarbonsäure-(1.9) (IV): 15 g Fluorenon-carbonsäure-(1)³⁾ werden in 100 ccm Pyridin gelöst und mit 20 ccm wasserfreier Blausäure versetzt. Darauf wird sofort i. Vak. (Bad: 50°) verdampft und mit 100 ccm Eisessig + 40 ccm Wasser + 60 ccm konz. Salzsäure 15 Stdn. gekocht. Man verdampft erneut i. Vak. und nimmt in 750 ccm heißem Wasser auf. Die von einem dunklen Rückstand abgegossene gelbe Lösung scheidet beim Erkalten (auf ca. 40°) zunächst etwas I in gelbbraunen Flocken und bei 0° die Hydroxydicarbonsäure IV als Monohydrat in feinen Nadelchen ab. Die Substanz ist sehr leicht löslich in

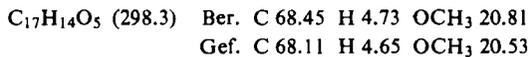
³⁾ E. BERGMANN und M. ORCHIN, J. Amer. chem. Soc. 71, 1111 [1949].

Alkoholen, gut in Dioxan und Tetrahydrofuran, nahezu unlöslich in Benzol und Chloroform. Man löst sie in Benzol, dem man die eben nötige Menge Methanol zusetzt; beim Wegkochen des Methanols fallen 9.8 g (50% d. Th.) IV aus, während Reste von I in Lösung bleiben. Aus Wasser kristallisiert das reine *Monohydrat*, Schmp. 182–189°.

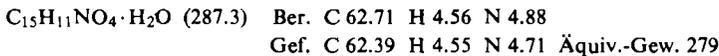


Die Oxydation von IV mit CrO_3 in Eisessig liefert Fluorenon-carbonsäure-(1)(I) vom Schmp. und Misch-Schmp. 191–193°.

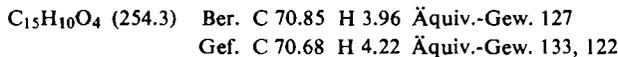
Dimethylester von IV: In eine Lösung von 500 mg IV in 10 ccm absol. *Methanol* wird 10 Min. Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach 2tägiger Einwirkung werden 420 mg isoliert; aus Benzol/Benzin Nadelchen vom Schmp. 170–172°.



9-Hydroxy-fluoren-carbonsäure-(1)-carbonamid-(9) (III): Wird das Cyanhydrin nur 3 Stdn. auf dem Dampfbad mit Eisessig/Salzsäure verseift, so erhält man in 70-proz. Ausbeute das *Monohydrat des Monoamids III*, Schmp. 215°.

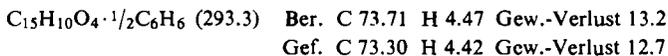


Fluoren-dicarbonsäure-(1.9) (V): 5 g *Hydroxydicarbonsäure IV* werden in 50 ccm Eisessig mit 300 mg Jod und 1 g rotem Phosphor (Phosphorus amorphus, E. MERCK) 4 Stdn. gekocht. Man filtriert noch heiß in eine Lösung von 500 mg NaHSO_3 in 200 ccm Wasser, wobei V ausfällt. Ausb. 3.5 g (78% d. Th.), Schmp. 235°.

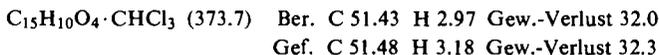


Kristallisation aus Eisessig führt zum Schmp. 244–247° (Sintern ab 225°). V sublimiert unzersetzt bei $200^\circ/10^{-4}$ Torr.

Aus Benzol (mit der eben erforderlichen Menge Methanol, das man wieder wegkocht) erhält man Blättchen mit $\frac{1}{2}$ Mol. Kristallbenzol.



Aus Chloroform (mit wenig Methanol) bilden sich beim Eindunsten klare, nahezu quadratische Platten, die 1 Mol. Kristallchloroform enthalten.



Dimethylester von V: Schmp. 118–118.5° (aus Methanol oder Cyclohexan).

