

# RICHARD KUHN und HANS-JOACHIM KNACKMUSS

Zur Stereochemie aromatischer Verbindungen, XIV<sup>1)</sup>

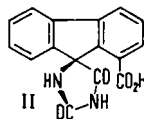
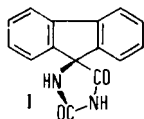
## Über ein Spiro-hydantoin der Fluoren-Reihe und seine optischen Antipoden

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

(Eingegangen am 24. September 1962)

Fluorenon-carbonsäure-(1) gibt bei der Bucherer-Reaktion [1-Carboxy-fluoren]-9-spiro-4'-[imidazolidin-dion-(2.'5')] (II), das sich mit *l*-Ephedrin leicht in die Antipoden spalten läßt.

Bei der Synthese von Hydantoinen aus Carbonylverbindungen mit Ammoniumcarbonat und Blausäure bzw. Cyaniden wird die intermediäre Bildung der Cyanhydrine angenommen<sup>2)</sup>. Da Fluorenon-carbonsäure-(1) im Gegensatz zu Fluorenon spielend HCN zum Cyanhydrin addiert<sup>3)</sup>, war zu erwarten, daß sie auch die Bucherer-Reaktion viel leichter eingehen werde. Das ist in der Tat der Fall. Während aus Fluorenon das Hydantoin I erst bei hoher Temperatur im Einschlußrohr erhalten wird<sup>4)</sup>, konnten wir aus Fluorenon-carbonsäure-(1) schon bei ca. 60° in wäßrigem Äthanol das [1-Carboxy-fluoren]-9-spiro-4'-[imidazolidin-dion-(2.'5')] (II) in vorzüglicher Ausbeute gewinnen.



Das IR-Spektrum von I (Abbild. 1) zeigt scharfe assoziierte Amid-NH-Banden um 3200/cm und CO-Absorptionen der Carbonamid-Gruppierung bei 1710–1725 und 1775/cm. Die entsprechenden Banden von II (Abbild. 2) sind durch die überlagerten Absorptionen der Carboxylgruppe verbreitert. Außerdem sind hier die OH-Frequenzen der Carboxylgruppe bei 2630 und 2520/cm zu erkennen.

Im UV-Spektrum von II (Abbild. 3) erkennt man zwei Hauptmaxima bei 214 m $\mu$  (mit Schulter) und bei 273 m $\mu$  (mit Nebenbande bei 286 m $\mu$ ).

Papierchromatographie in Butanol/2*n* NH<sub>3</sub>-gesättigt (Papier Schleicher & Schüll 2043 b, absteigend, Laufzeit 20–24 Std.) ergibt für II einen Fleck mit *R<sub>F</sub>* 0.17, der

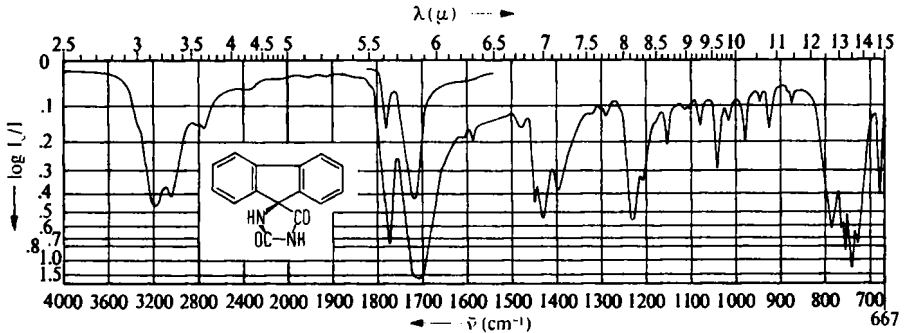
<sup>1)</sup> XIII. Mitteil.: R. KUHN und U. BREYER, Chem. Ber. **95**, 111 [1962].

<sup>2)</sup> R. C. ELDERFIELD, Heterocyclic Compounds, S. 259, John Wiley & Sons, Inc., New York 1957.

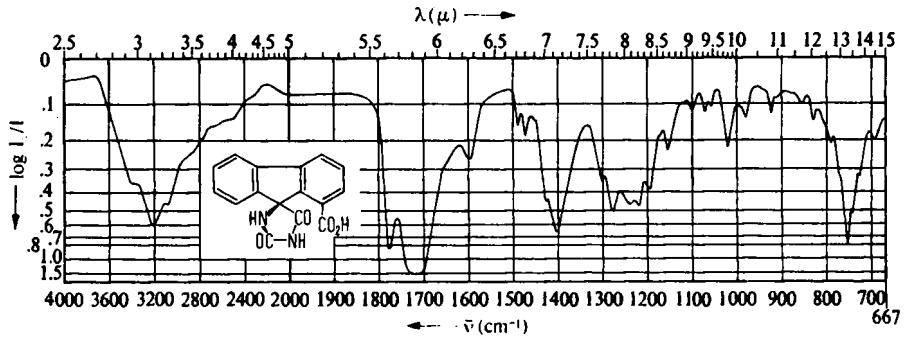
<sup>3)</sup> R. KUHN und U. BREYER, Chem. Ber. **94**, 742 [1961].

<sup>4)</sup> W. H. MCCOWN und H. R. HENZE, J. Amer. chem. Soc. **64**, 689 [1942].

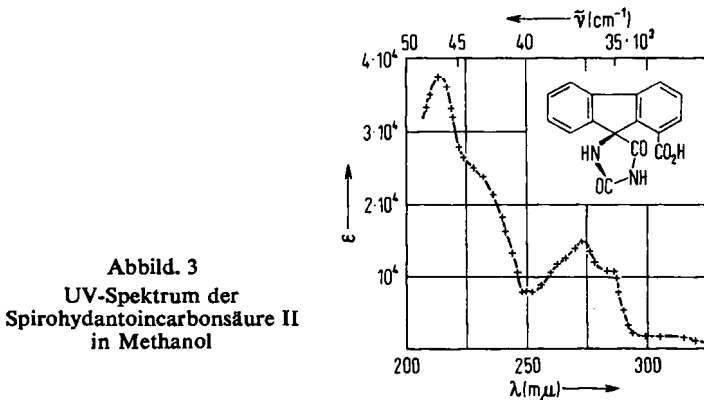
nach dem Trocknen in kurzwelligem UV-Licht hellblau leuchtet und grünlich nachleuchtet; nach Chlorierung gibt er mit Benzidinacetat-Lösung Blaufärbung. Fluorenon-carbonsäure-(1) ( $R_F = 0.55$ ) leuchtet orange-gelb.



Abbild. 1. IR-Spektrum von [Fluoren]-9-spiro-4'-[imidazolidin-dion-(2',5')] (I) in KBr



Abbild. 2. IR-Spektrum von (±)-[1-Carboxyfluoren]-9-spiro-4'-[imidazolidin-dion-(2',5')] (II) in KBr



Abbild. 3  
UV-Spektrum der  
Spirohydantoincarbonsäure II  
in Methanol

Mit *l*-Ephedrin ließen sich die optischen Antipoden der Spiro-hydantoin-carbonsäure II leicht gewinnen. Das in Wasser schwerer lösliche Salz, das man in cm-langen schmalen Blättchen erhält, ist das der (+)-Säure. Aus der Mutterlauge fällt das

Salz der (–)-Säure in Nadelbüscheln an, deren Drehungsvermögen bereits nach einmaligem Umkristallisieren konstant ist. Für die in Freiheit gesetzten Säuren fanden wir:

$$[\alpha]_D^{20}: +154.5 \pm 2^\circ \text{ und } -154.5 \pm 2^\circ \text{ (in Methanol, } c = 0.5)$$

Die IR-Spektren von (+)- und (–)-Säure stimmten genau überein und unterschieden sich in Einzelheiten (auffällig an den Bandengruppen um 1250 und 750/cm) vom Spektrum der (±)-Säure.

Ähnlich wie das Hydantoin I<sup>4)</sup> ist auch die Hydantoincarbonsäure II überaus stabil gegen Hydrolyse. Sie entwickelt bei 1/2stdg. Kochen mit 2*n* NaOH kein NH<sub>3</sub> und wird selbst bei 2stdg. Erhitzen mit 6*n* HCl im Rohr auf 110° kaum angegriffen.

Herrn Dr. W. OTTING danken wir aufrichtig für die Messung und Interpretation der IR-Spektren, der Firma KNOLL AG, Ludwigshafen, für die Überlassung von *l*-Ephedrin.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

[1-Carboxy-fluoren]-9-spiro-4'-[imidazolindion-(2'.5')] (II): 10 g (0.034 Mol) Fluorenoncarbonsäure-(I) werden in 100 ccm 50-proz. Äthanol suspendiert und durch Zugabe von 15.5 g (0.136 Mol) (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O in Lösung gebracht. Dann versetzt man mit 4.5 g (0.068 Mol) KCN und rührt 10–12 Stdn. bei 58–60°, wobei die anfangs rotbraune Lösung fast farblos wird. Nach Ansäuern mit konz. Salzsäure und Einengen der Mutterlaugen erhält man insgesamt 11.5–12.5 g (88–95%) des Hydantoins, das aus 20-proz. Äthanol unter Verwendung von Carboraffin umkristallisiert wird. Bei sehr langsamem Abkühlen bildet die Substanz derbe Prismen, bei raschem Abkühlen lange verfilzte Nadelchen. Zur Zerstörung geringer Mengen von Verunreinigungen wird 5–6 Stdn. mit wenig 6*n* HCl auf 70–80° erhitzt, worauf man das Ungelöste nochmals aus Wasser/Äthanol umkristallisiert. II zeigt keinen Schmp.; über 300° beginnt Zersetzung unter Braunfärbung, wobei u. a. Cyanwasserstoff und Dicyan entweichen.

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (294.3) Ber. C 65.31 H 3.43 N 9.52 Gef. C 65.01 H 3.27 N 9.58

Zerlegung in die Antipoden: 3 g reines Hydantoin II werden zusammen mit 1.9 g *l*-Ephedrin·H<sub>2</sub>O in 220 ccm Wasser heiß gelöst. Bei sehr langsamem Abkühlen beginnt unterhalb von 50° die Abscheidung des rechtsdrehenden Salzes in cm-langen schmalen Blättchen. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird abgesaugt und an der Luft getrocknet (ca. 2.0 g).  $[\alpha]_D^{20}$ : +124.6°, nach zweimaligem Umkristallisieren aus wenig Wasser unverändert  $[\alpha]_D^{20}$ : +124.1° (beides in Methanol, *c* = 0.5).

Aus der Mutterlauge des rechtsdrehenden Salzes scheidet sich das linksdrehende Salz bei 8–14tägigem Stehenlassen, viel rascher nach Animpfen im Kühlschranks, in Nadelbüscheln ab (0.8 g).  $[\alpha]_D^{20}$ : –171.5°, nach zweimaligem Umkristallisieren aus wenig Wasser –173.0° (beides in Methanol, *c* = 0.5).

Die reinen Ephedrinsalze wurden in wenig Wasser gelöst und mit 2*n* NaOH versetzt. Nach Ausäthern des Ephedrins fielen beim Ansäuern die optisch aktiven Carbonsäuren aus, die beim Umkristallisieren aus Wasser/Äthanol farnkrautähnliche Kristalle bildeten. Aus dem rechtsdrehenden Ephedrinsalz wurde die rechtsdrehende Säure,  $[\alpha]_D^{20}$ : +155 ± 2°, aus dem linksdrehenden die linksdrehende Säure,  $[\alpha]_D^{20}$ : –155 ± 2° (beides in Methanol, *c* = 0.5) erhalten.

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (294.3) Ber. C 65.31 H 3.43 N 9.52 Gef. C 65.17 H 3.50 N 9.67