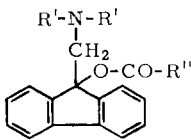
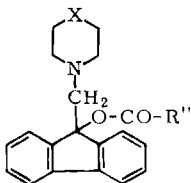


Tab. 1 gibt einen Überblick über die bisher in diese Reaktion eingesetzten Aminale und Säureanhydride sowie über die Reaktionsprodukte vom Typ A.

Tab. 1. Umsetzung von Aminalen mit Diazofluoren in Gegenwart von Säureanhydriden

Aminale	Anhydride	Reaktionsprodukte
$\begin{array}{c} \text{R}' \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array} \text{-CH}_2\text{-} \begin{array}{c} \text{R}' \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array}$	$\text{R}''\text{-CO-O-CO-R}''$	 $\begin{array}{l} \text{R}'\text{-N-R}' \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{O-CO-R}'' \end{array}$ 2: (63%); $\nu_{\text{C=O}} = 1745/\text{cm}$ (in KBr) 3: (42%); $\nu_{\text{C=O}} = 1745/\text{cm}$ (in KBr) 4: (85%); $\nu_{\text{C=O}} = 1720/\text{cm}$ (in KBr) 5: (59%); $\nu_{\text{C=O}} = 1755/\text{cm}$ (in CCl ₄) 6: (68%); $\nu_{\text{C=O}} = 1730/\text{cm}$ (in KBr)
$\begin{array}{c} \text{X} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{X} \end{array} \text{-CH}_2\text{-} \begin{array}{c} \text{X} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{X} \end{array}$	$\text{R}''\text{-CO-O-CO-R}''$	 $\begin{array}{c} \text{X} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{O-CO-R}'' \end{array}$ 7: (61%); $\nu_{\text{C=O}} = 1750/\text{cm}$ (in CCl ₄) 8: (39%); $\nu_{\text{C=O}} = 1745/\text{cm}$ (in KBr) 9: (82%); $\nu_{\text{C=O}} = 1725/\text{cm}$ (in KBr) 10: (72%); $\nu_{\text{C=O}} = 1755/\text{cm}$ (in CCl ₄) 11: (33%); $\nu_{\text{C=O}} = 1745/\text{cm}$ (in KBr) 12: (90%); $\nu_{\text{C=O}} = 1725/\text{cm}$ (in KBr)

Konstitutionsbeweis

1. Die gefundenen Analysenwerte und die in einer Reihe von Fällen ermittelten Molekulargewichte stimmen mit den für Verbindungen des Typs A geforderten Werten überein.

2. Die Lage der Carbonylbanden in den IR-Spektren der Verbindungen A zeigt die Anwesenheit von Estergruppen.

3. Durch eine Natriumdichromat-Oxydation von **7**, die in guten Ausbeuten Fluorenol lieferte, konnte gezeigt werden, daß *keine* Kernsubstitution des Fluorensystems eintritt.

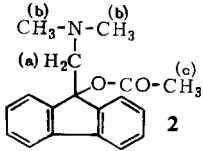
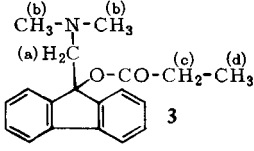
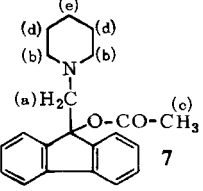
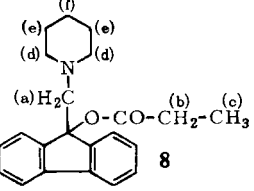
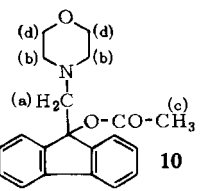
4. Die alkalische Verseifung von **9** lieferte neben einem Öl, das nicht weiter untersucht wurde, Benzoesäure.

5. Weitere Beweise für die vorgeschlagene Konstitution der erhaltenen Reaktionsprodukte liefern die im folgenden Abschnitt diskutierten NMR-Spektren und die anschließend beschriebenen Reaktionen mit cyclischen Anhydriden.

NMR-Spektren der Reaktionsprodukte vom Typ A

Von den Verbindungen **2**, **3**, **7**, **8** und **10** wurden NMR-Spektren³⁾ aufgenommen. Tab. 2 gibt eine Zusammenstellung der in diesen Spektren auftretenden Signale.

Tab. 2. NMR-Signale der Umsetzungsprodukte

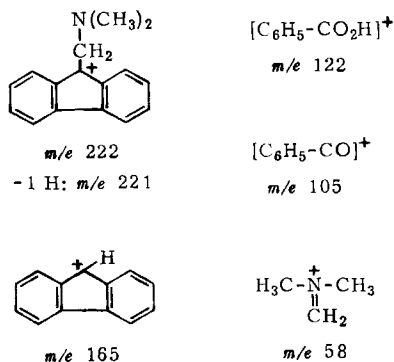
Reaktionsprodukte	Signale der NMR-Spektren ³⁾
 <p style="text-align: center;">2</p>	H(a): (s) δ = 2.81 (2 H) H(b): (s) δ = 2.24 (6 H) H(c): (s) δ = 1.95 (3 H) aromat. H: δ = 7.1–7.8 (8 H)
 <p style="text-align: center;">3</p>	H(a): (s) δ = 2.81 (2 H) H(b): (s) δ = 2.24 } (8 H) H(c): (q) δ = 2.28 } H(d): (t) δ = 1.02 (3 H) aromat. H: δ = 7.1–7.8 (8 H)
 <p style="text-align: center;">7</p>	H(a): (s) δ = 2.74 (2 H) H(b): (m) δ = 2.4 (4 H) H(c): (s) δ = 1.94 (3 H) H(d): } (m) δ = 1.4 (6 H) H(e): } aromat. H: δ = 7.1–7.8 (8 H)
 <p style="text-align: center;">8</p>	H(a): (s) δ = 2.73 (2 H) H(b): } (m) δ um 2.3 (6 H) H(d): } H(c): (t) δ = 1.05 (3 H) H(e): } (m) δ um 1.5 (6 H) H(f): } aromat. H: δ = 7.1–7.8 (8 H)
 <p style="text-align: center;">10</p>	H(a): (s) δ = 2.81 (2 H) H(b): (m) δ = 2.52 (4 H) H(c): (s) δ = 1.96 (3 H) H(d): (m) δ = 3.62 (4 H) aromat. H: δ = 7.1–7.8 (8 H)

Alle fünf NMR-Spektren zeigen ein bei $\delta = 2.73$ – 2.81 liegendes, zwei Wasserstoffatomen entsprechendes Singulett. Dieses Signal ordnen wir dem Strukturelement $\text{>N-CH}_2\text{-C<}$ zu. Auch die übrigen Signale der NMR-Spektren lassen sich eindeutig zuordnen und stimmen mit den vorgeschlagenen Strukturen überein.

³⁾ Die NMR-Spektren wurden mit dem Varian A 60 in Deuteriochloroform gegen Tetramethylsilan als inneren Standard gemessen.

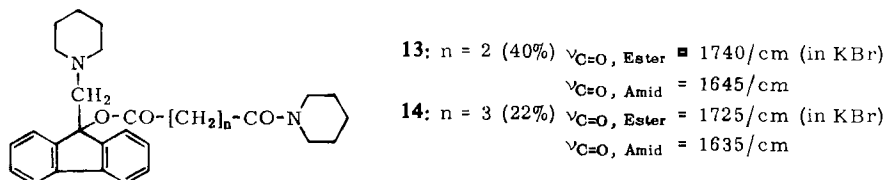
Massenspektrum von 4^{3a)}

Die im Massenspektrum von 4 auftretenden Signale stützen die für diese Verbindung vorgeschlagene Struktur. Das Spektrum zeigt ein Signal für das Moleküllion bei m/e 343 (ber. 343.4). Die Fragmentierung des Moleküls liefert u. a. im Spektrum folgende Signale, die wir den nachstehenden Bruchstücken zuordnen:



Umsetzungen von Aminalen mit Diazofluoren bei Gegenwart cyclischer Säureanhydride

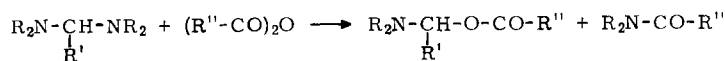
Bei der Einwirkung von Diazofluoren (1) auf ein Gemisch aus Dipiperidinomethan und Bernsteinsäure- bzw. Glutarsäure-anhydrid entstehen die Verbindungen 13 und 14.



Auf die für 13 und 14 vorgeschlagenen Strukturen weisen die ermittelten Analysenwerte, die Lage der beiden Carbonylbanden in den IR-Spektren sowie bei 14 auch eine Molekulargewichtsbestimmung hin.

Reaktionsmechanismus

Aminale sind bereits früher von *Böhme* und Mitarbeitern, die diese Stoffklasse besonders eingehend untersucht haben, mit Acetanhydrid umgesetzt worden⁴⁾. Für diese Reaktion gibt *Böhme* folgendes Schema an:



15

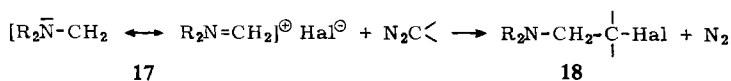
16

^{3a)} Nachtrag vom 20. 7. 66. Für die Aufnahme dieses Massenspektrums sind wir Herrn Dr. G. Pfundt, Mülheim/Ruhr, zu großem Dank verpflichtet.

⁴⁾ H. Böhme, H. J. Bohn, E. Köhler und J. Roehr, Liebigs Ann. Chem. 664, 130 (1963).

Er konnte die beiden Reaktionsprodukte durch fraktionierte Destillation isolieren und durch Analyse sowie Brechungsindex charakterisieren.

Unter den von uns angewendeten Bedingungen sollten sich entsprechend diesem Schema ebenfalls Reaktionsprodukte wie **15** und **16** nebeneinander bilden. Da — wie wir fanden — weder Aminale noch Anhydride noch acylierte, sekundäre Amine wie **16** mit Diazofluoren (**1**) reagieren, kann vermutet werden, daß die Reaktionsprodukte vom Typ **A** durch Einwirkung der Diazoverbindung auf Zwischenprodukte wie **15** ($R' = H$) entstehen. Eine ähnliche Reaktion hat *Böhme* bei Verbindungen vom Typ **17** beobachtet⁵⁾. Diese Verbindungen entstehen bei Spaltung von Aminen mit Chlor, Bromcyan⁶⁾ oder Säurehalogeniden⁷⁾ und setzen sich mit Diazomethan und Diazosäure-äthylester nach folgendem Schema um:



Diese Reaktion, allerdings nur an drei Beispielen beschrieben, lieferte als Reaktionsprodukte instabile Öle vom Typ **18**, die nur in einem Fall in Substanz, sonst als Hydrochlorid oder Pikrat isoliert werden konnten. Im Gegensatz dazu sind die von uns beschriebenen Verbindungen vom Typ **A** stabile und leicht zu reinigende Substanzen.

Durch das von uns beschriebene Reaktionsprinzip wird die Synthese *O*-acylierter Äthanolamin-Derivate in einer Stufe aus leicht zugänglichen Ausgangsstoffen ermöglicht. Unsere Untersuchung über die Einwirkung von Diazoverbindungen auf Verbindungen mit geminal *N,N*-, *N,S*- und *N,O*-disubstituierten Kohlenstoffatomen wird fortgesetzt.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die großzügige finanzielle Unterstützung dieser Arbeit und Frau Dr. *U. Faass* für die Ausführung der Analysen.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden im Kupferblock bestimmt und sind unkorrigiert. Die IR-Spektren wurden mit dem Beckman IR 9 aufgenommen. Die Mol.-Gewichtsbestimmungen erfolgten kryoskopisch in Benzol.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Verbindungen 2 bis 12: Zu einer Lösung von 0.01 Mol *Aminal* in 30 bis 40 ccm absol. Benzol tropfte man unter Feuchtigkeitsausschluß 0.01 Mol *Säureanhydrid*. Nach kurzer Zeit wurden 0.01 Mol *Diazofluoren* (**1**) in fester Form hinzugefügt. Starke Gasentwicklung! Nach 15 bis 20 Stdn. bei Raumtemp. engte man i. Vak. ein, erwärmte die Restlösung und versetzte sie bis zur beginnenden Trübung mit warmem Petroläther (60–70°). Das aus diesem Gemisch beim Abkühlen ausfallende Produkt wurde mehrmals aus Methanol umkristallisiert⁸⁾.

9-Acetoxy-9-dimethylaminomethyl-fluoren (2): Aus 1.02 g *Bis-dimethylamino-methan* und 1.02 g *Acetanhydrid* in 30 ccm absol. Benzol sowie 1.92 g **1** entstanden 1.76 g (63%) **2**. Farblose, derbe Blättchen, Schmp. 86–87°. $\nu_{C=O}$ 1745/cm (in KBr).

$C_{18}H_{19}NO_2$ (281.3) Ber. C 76.84 H 6.81 N 4.98

Gef. C 76.87 H 6.87 N 5.02 Mol.-Gew. 296

⁵⁾ *H. Böhme, E. Mundlos, W. Lehnert* und *O.-E. Herboth*, Chem. Ber. **90**, 2008 (1957).

⁶⁾ *H. Böhme, E. Mundlos* und *O.-E. Herboth*, Chem. Ber. **90**, 2003 (1957).

⁷⁾ *H. Böhme* und *K. Hartke*, Chem. Ber. **93**, 1305 (1960).

⁸⁾ Die Verbindungen **4**, **6**, **9** und **12** wurden aus Äthanol umkristallisiert.

9-Propionyloxy-9-dimethylaminomethyl-fluoren (3): Aus 1.02 g *Bis-dimethylamino-methan* und 1.30 g *Propionsäureanhydrid* in 40 ccm absol. Benzol sowie 1.92 g **1** erhielten wir 1.24 g (42%) **3**. Farblose, derbe Blättchen, Schmp. 95°. $\nu_{C=O}$ 1745/cm (in KBr).

$C_{19}H_{21}NO_2$ (295.4) Ber. C 77.26 H 7.17 N 4.74
Gef. C 77.31 H 7.53 N 4.92 Mol.-Gew. 277

9-Benzoyloxy-9-dimethylaminomethyl-fluoren (4): Aus 1.02 g *Bis-dimethylamino-methan* und 2.26 g *Benzoessäureanhydrid* in 40 ccm absol. Benzol sowie 1.92 g **1** waren 2.90 g (85%) **4** zu isolieren. Feine, perlmuttglänzende Schuppen⁸⁾, Schmp. 149°. $\nu_{C=O}$ 1720/cm (in KBr).

$C_{23}H_{21}NO_2$ (343.4) Ber. C 80.44 H 6.16 N 4.08
Gef. C 80.26 H 6.16 N 3.83 Mol.-Gew. 337

9-Acetoxy-9-diäthylaminomethyl-fluoren (5): Aus 1.58 g *Bis-diäthylamino-methan* und 1.02 g *Acetanhydrid* in 40 ccm absol. Benzol sowie 1.92 g **1** entstanden 1.82 g (59%) **5**. Farblose, derbe Blättchen, Schmp. 104°. $\nu_{C=O}$ 1755/cm (in CCl_4).

$C_{20}H_{23}NO_2$ (309.4) Ber. C 77.64 H 7.49 N 4.53
Gef. C 77.69 H 7.97 N 4.73 Mol.-Gew. 312

9-Benzoyloxy-9-diäthylaminomethyl-fluoren (6): Aus 1.58 g *Bis-diäthylamino-methan* und 2.26 g *Benzoessäureanhydrid* in 40 ccm absol. Benzol sowie 1.92 g **1** isolierten wir 2.51 g (68%) **6**. Feine, perlmuttglänzende Schuppen⁸⁾, Schmp. 110°. $\nu_{C=O}$ 1730/cm (in KBr).

$C_{25}H_{25}NO_2$ (371.5) Ber. C 80.83 H 6.78 N 3.77 Gef. C 80.64 H 6.97 N 3.78

9-Acetoxy-9-piperidinomethyl-fluoren (7): Aus 1.82 g *Dipiperidinomethan* und 1.02 g *Acetanhydrid* in 30 ccm absol. Benzol sowie 1.92 g **1** waren 1.96 g (61%) **7** zu isolieren. Feine, farblose Nadeln, Schmp. 115°. $\nu_{C=O}$ 1750/cm (in CCl_4).

$C_{21}H_{23}NO_2$ (321.4) Ber. C 78.47 H 7.21 N 4.36
Gef. C 78.40 H 7.18 N 4.64 Mol.-Gew. 338

9-Propionyloxy-9-piperidinomethyl-fluoren (8): Aus 1.82 g *Dipiperidinomethan* und 1.30 g *Propionsäureanhydrid* in 40 ccm absol. Benzol sowie 1.92 g **1** erhielten wir 1.32 g (39%) **8**. Feine, farblose Nadeln, Schmp. 96°. $\nu_{C=O}$ 1745/cm (in KBr).

$C_{22}H_{25}NO_2$ (335.4) Ber. C 78.77 H 7.51 N 4.18
Gef. C 78.55 H 7.64 N 4.37 Mol.-Gew. 341

9-Benzoyloxy-9-piperidinomethyl-fluoren (9): Aus 1.82 g *Dipiperidinomethan* und 2.26 g *Benzoessäureanhydrid* in 30 ccm absol. Benzol sowie 1.92 g **1** konnten 3.15 g (82%) **9** isoliert werden. Feine, perlmuttglänzende Schuppen⁸⁾, Schmp. 131–132°. $\nu_{C=O}$ 1725/cm (in KBr).

$C_{26}H_{25}NO_2$ (383.5) Ber. C 81.43 H 6.57 N 3.65 Gef. C 81.23 H 6.39 N 3.80

9-Acetoxy-9-morpholinomethyl-fluoren (10): Aus 1.86 g *Dimorpholinomethan* und 1.02 g *Acetanhydrid* in 40 ccm absol. Benzol sowie 1.92 g **1** entstanden 2.35 g (72%) **10**. Feine, farblose Nadeln, Schmp. 124–125°. $\nu_{C=O}$ 1755/cm (in CCl_4).

$C_{20}H_{21}NO_3$ (323.4) Ber. C 74.28 H 6.55 N 4.33 Gef. C 74.25 H 6.86 N 4.70

9-Propionyloxy-9-morpholinomethyl-fluoren (11): Aus 1.86 g *Dimorpholinomethan* und 1.30 g *Propionsäureanhydrid* in 30 ccm absol. Benzol sowie 1.92 g **1** waren 1.11 g (33%) **11** zu isolieren. Feine, farblose Nadeln, Schmp. 86°. $\nu_{C=O}$ 1745/cm (in KBr).

$C_{21}H_{23}NO_3$ (337.4) Ber. C 74.75 H 6.87 N 4.15
Gef. C 75.14 H 6.79 N 4.43 Mol.-Gew. 342

9-Benzoyloxy-9-morpholinomethyl-fluoren (12): Aus 1.86 g *Dimorpholinomethan* und 2.26 g *Benzoesäureanhydrid* in 30 ccm absol. Benzol sowie 1.92 g **1** isolierten wir 3.48 g (90%) **12**. Feine, farblose Rhomben⁸⁾, Schmp. 182–183°. $\nu_{C=O}$ 1725/cm (in KBr).

$C_{25}H_{23}NO_3$ (385.4) Ber. C 77.90 H 6.01 N 3.63 Gef. C 77.76 H 6.03 N 3.69

Abbauversuche mit **7** und **9**

Oxydation: 2.00 g **7** wurden mit 25 g *Natriumdichromat* in 160 ccm Eisessig 12 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Man verdünnte die Reaktionslösung mit 800 ccm Wasser, neutralisierte mit Natriumhydrogencarbonat und extrahierte die Lösung mit Benzol. Die benzolische Lösung wurde getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. verjagt. Man erhielt 0.90 g *Fluorenon* (80%). Mischprobe.

Alkalische Verseifung: 2.00 g **9** wurden mit 80 ccm Methanol und 35 ccm 45-proz. *Kallilauge* unter Zusatz von 45 ccm Wasser 5.5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das abgeschiedene gelbe Öl wurde abgetrennt. Man säuerte die wäbr.-methanolische Phase mit Salzsäure an, extrahierte sie mit Äther und verjagte ihn i. Vak. Es wurden so 0.49 g (74%) *Benzoesäure* erhalten. Mischprobe.

Umsetzungen mit cyclischen Anhydriden

Bernsteinsäure-[9-piperidinomethyl-fluorenyl-(9)-ester]-piperidid (13): Die Lösung von 1.82 g *Dipiperidinomethan* und 1.00 g *Bernsteinsäureanhydrid* in 50 ccm absol. Benzol versetzte man mit 1.92 g **1**. Gasentwicklung! Nach 20 Stdn. wurde die Reaktionslösung i. Vak. eingengt, die Restlösung erwärmt und mit warmem Petroläther (60–70°) versetzt. Nach längerem Aufbewahren in der Kälte filtrierte man ab und erhielt aus Methanol oder Äthanol 1.80 g (40%) **13**. Farblose Kristalle, Schmp. 82°. $\nu_{C=O}$, Ester 1740/cm, $\nu_{C=O}$, Amid 1645/cm (in KBr).

$C_{28}H_{34}N_2O_3$ (446.6) Ber. C 75.30 H 7.67 N 6.27 Gef. C 75.42 H 7.99 N 6.24

Glutarsäure-[9-piperidinomethyl-fluorenyl-(9)-ester]-piperidid (14): Eine Lösung aus 1.82 g *Dipiperidinomethan* und 1.14 g *Glutarsäureanhydrid* in 50 ccm absol. Benzol wurde mit 1.92 g **1** versetzt. Gasentwicklung! Nach 20 Stdn. bei Raumtemp. engte man i. Vak. ein, erwärmte die Restlösung und verdünnte sie mit warmem Petroläther (60–70°). Nach längerem Stehenlassen in der Kälte wurde filtriert und das Produkt aus Äthanol umkristallisiert: 1.03 g (22%) **14**. Farblose Kristalle, Schmp. 102–103°. $\nu_{C=O}$, Ester 1725/cm, $\nu_{C=O}$, Amid 1635/cm (in KBr).

$C_{29}H_{36}N_2O_3$ (460.6) Ber. C 75.62 H 7.88 N 6.08

Gef. C 75.61 H 7.97 N 6.41 Mol.-Gew. 462

[260/66]