

Acetylenchemie, 14. Mitt. [1]: PTC-Umsetzung von 9(10*H*)-Acridinon mit 3-Chlor-3-phenyl-1-propin und 3-Brom-1-phenyl-1-propin [2]

Johannes Reisch^{1,*}, Reza A. Salehi-Artimani¹ und Gerald Henkel²

¹ Institut für Pharmazeutische Chemie, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, D-4400 Münster, Bundesrepublik Deutschland

² Fachgebiet Anorganische Chemie (Festkörperchemie), Universität Duisburg, D-4100 Duisburg 1, Bundesrepublik Deutschland

Acetylenic Chemistry, Part 14 [1]: PTC Reaction of 9(10*H*)-Acridinone with 3-Chloro-3-phenyl-1-propyne and 3-Bromo-1-phenyl-1-propyne [2]

Summary. Reaction of 9(10*H*)-acridinone (**2**) with 3-chloro-3-phenyl-1-propyne under PTC conditions affords 1-methyl-2-phenyl-6*H*-pyrrolo[3,2,1-de]acridin-6-one (**1b**), 10-(2-chloro-1-methyl-2-phenylethenyl)-9(10*H*)-acridinone (**4**), 10-(3-phenyl-1-propynyl)-9(10*H*)-acridinone (**7**), and 10-(4-methylene-2,3-diphenyl-2-cyclobutenenylidenemethyl)-9(10*H*)-acridinone (**5**). The structure of the last compound which crystallizes in the triclinic system with the space group $P\bar{1}$, was confirmed by X-ray diffraction. Under the same conditions 10-(3-phenyl-2-propynyl)-9(10*H*)-acridinone (**3**) and 10-(3-phenyl-1-propynyl)-9(10*H*)-acridinone (**6**) were obtained from 9(10*H*)-acridinone (**2**) and 3-bromo-1-phenyl-1-propyne.

Keywords. 9(10*H*)-Acridinone; Alkylation; Phase-transfercatalysis; Prototropic rearrangement; X-Ray.

Einleitung

Vor einiger Zeit berichteten wir über die phasentransferkatalysierte (ptc) Umsetzung vom 9(10*H*)-Acridinon (**2**) mit 3-Chlor-3-methyl-1-butin, die zu 1-Isopropyl-6*H*-pyrrolo[3,2,1-de]acridin-6-on (**1a**) und 10-(3-Methyl-1,2-butadienyl)-9(10*H*)-acridinon führt [3]. Gegenstand der vorliegenden Studie war, das Synthesepotential des 3-Chlor-3-phenyl-1-propins zu untersuchen.

Ergebnisse und Diskussionen

Die Reaktion von **2** mit 3-Chlor-3-phenyl-1-propin ergibt ein Produktgemisch, in dem 1-Methyl-2-phenyl-6*H*-pyrrolo[3,2,1-de]acridin-6-on (**1b**), dessen Struktur durch seine spektroskopischen Daten belegt ist, dominiert. Formal war demnach der gleiche Tetracyclus – wie in Lit. [3] beschrieben – entstanden, jedoch ist der zu **1b** führende Reaktionsweg ein anderer. Diesmal setzt die Reaktion mit einer

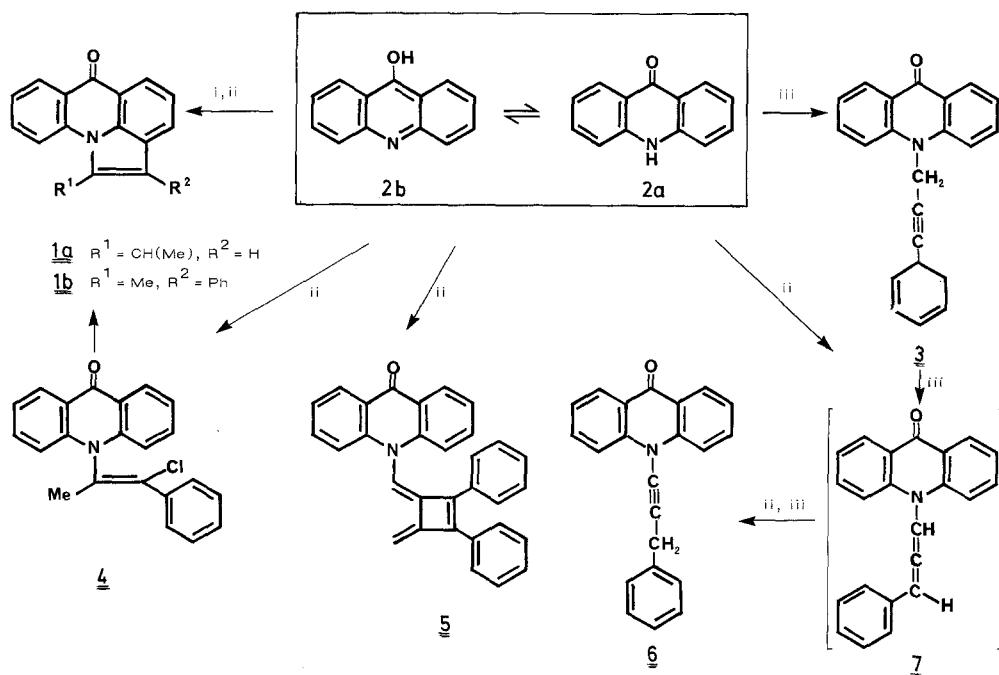
nucleophilen Addition von **2** in β -Stellung des Alkynylhalogenids ein und schließt nach einer [1,3]-H-Verschiebung mit einer Cyclisierung ab.

Das Produktgemisch enthält des weiteren 10-(3-Phenyl-1-propinyl)-9(10*H*)-acridinon (**6**), das unter anderem durch die Methylenresonanzen bei $\delta = 1.9$ ($^1\text{H-NMR}$) und $\delta = 19.2$ ($^{13}\text{C-NMR}$) charakterisiert ist. Durch nucleophile Addition von **2** in γ -Stellung des Alkynylhalogenids sowie darauffolgende HCl-Abspaltung bildet sich das intermediäre 10-(3-Phenyl-1,2-propadienyl)-9(10*H*)-acridinon (**7**), das sich durch [1,3]-H-Transfer zu **6** stabilisiert. Diese Vorstellungen werden dadurch gestützt, daß bei der Umsetzung von 3-Brom-1-phenyl-1-propin mit **2** sowohl **3** als auch **6** auftreten.

Aus **2** und 3-Chlor-3-phenyl-1-propin bildet sich als drittes Produkt 10-(2-Chlor-1-methyl-2-phenylethenyl)-9(10*H*)-acridinon (**4**), dessen Struktur durch die ^{13}C -Carbonylresonanz bei $\delta = 178.01$ sowie die Signale der beiden sp^2 -Kohlenstoffe bei $\delta = 126.67$ und 136.04 gesichert ist. **4** dürfte die Vorstufe von **1b** sein, denn es zerfällt im Massenspektrometer nach HCl-Abspaltung in einer **1b** entsprechenden Fragmentierungskaskade.

Als letztes Produkt wurde 10-(4-Methylen-2,3-diphenyl-2-cyclobutenenylidenmethyl)-9(10*H*)-acridinon (**5**) isoliert. Die Strukturzuordnung basiert unter anderem auf dem Singulett bei $\delta = 6.75$ und dem – für eine semicyclische Doppelbindung in einem gespannten Ringsystem typischen [4] – AB-System ($\delta_{\text{A}} = 4.01$; $\delta_{\text{B}} = 4.78$, $J_{\text{A,B}} = 1$ Hz); sie wurde durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt (Abb. 1 und 2).

Die zu **5** führende Reaktionsfolge läßt sich wie folgt diskutieren: Zunächst entsteht infolge nucleophiler Addition von **2** an den terminalen Acetylen-Kohlenstoff des 3-Chlor-3-phenyl-1-propins das Intermediat **7**. Dieses reagiert entweder über [1,3]-H-Transfer zu **6** oder bildet mit einem zweiten Molekül des α -Alkynyl-



i: $\text{Cl}(\text{Me})_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}$, Tol., wäßr. KOH, TBABr; **ii**: $\text{Cl}(\text{Ph})\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$, Tol., wäßr. KOH, TBABr; **iii**: $\text{BrCH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}$, Tol., wäßr. KOH, TBABr

halogenides oder einem daraus hervorgehenden Allen via [2 + 2]-Cycloaddition zu **5** (s. Formelschema).

Experimenteller Teil

Schmelzpunkt (unkorrigiert): Kofler-Heiztischmikroskop. IR (KBr): Perkin-Elmer Modell 457; ¹H-NMR (CDCl₃): Varian 60; ¹³C-NMR (CDCl₃): Bruker WH 90; die mit Sternen (*, **, ***) gekennzeichneten Zuordnungen können jeweils vertauscht sein; MS (70 eV): Varian MAT EDV 44 S in Verbindung mit Varian MAT 188. Röntgenstrukturanalyse: Eclipse-S/200-Rechenanlage der Fa. Data General unter Verwendung teilweise modifizierter Programme des EXTL-Programmsystems (Syntex) und des SHELXTL-Programmsystems. DC: Fertigplatten Kieselgel 60 F₂₅₄ (Merck); PSC: Fertigplatten 60 F₂₅₄ (Merck); SC: Kieselgel 60 (Merck), Korngröße 0.063–0.2 mm; Fließmittel (FM): A = Toluol/Ethylacetat (8 : 2); Benzol/Ethylacetat (7 : 3).

PTC-Umsetzung von 9(10H)-Acridinon (**2**) mit 3-Chlor-3-phenyl-1-propin

1.47 g (7.5 mmol) **2**, 1.2 g (3.7 mmol) Tetrabutylammoniumbromid (TBABr), 40 ml 12.5 proz. KOH, 100 ml Toluol, 3.0 g (19.9 mmol) 3-Chlor-3-phenyl-1-propin [**5**] wurden zusammen bei 70 °C 3 h gerührt. Nach Zugabe von 20 ml 6N HCl zur abgekühlten Mischung wurde die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase dreimal mit je 50 ml Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet, vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde an einer Säule chromatographiert (FM: A).

1-Methyl-2-phenyl-6H-pyrrolo[3,2,1-de]acridin-6-on (**1b**)

Ausb. 180 mg (7.8%); DC: (FM: A) $R_f = 0.12$; Schmp. ab 310 °C (Subl.). IR: 3 100–2 850 (br., w, N-C, C-H), 1 655 (s, C = O), 1 620 (s, C = C, Aromat), 1 500 (s, C = C, isoliert), 1 480 cm⁻¹ (C-H). ¹H-NMR δ (ppm) = 3.00 (s, 3H, CH₃), 6.80–8.44 (m, 12H, Aromaten-H). ¹³C-NMR: δ (ppm) = 20.9 (CH₃), 116.8 (C-10), 117.7 (C-9), 121.0 (C-2), 121.6 (C-2', C-6')*, 121.7 (C-3', C-5')*, 121.9 (C-1), 127.0 (C-7), 127.3 (C-5), 128.7 (C-4), 129.4 (C-4'), 130.0 (C-8), 132.2 (C-3 a), 133.2 (C-3), 135.7 (C-1'), 137.1 (C-11 a), 139.4 (C-7 a), 139.5 (C-6 a), 141.3 (C-10 a), 176.9 (C-6). MS: m/z (%) = 310 ($M^+ + 1$, 39) 295 (19), 208 (5), 266 (4), 232 (10), 195 (20), 166 (50), 140 (40), 115 (100), 89 (20), 77 (36), 63 (19). C₂₂H₁₅NO (309.4). Ber. C 85.41, H 4.88, N 4.52; gef. C 85.94, H 5.00, N 4.60.

10-(2-Chlor-1-methyl-2-phenylethenyl)-9(10H)-acridinon (**4**)

Ausb. 78 mg (3.0%); DC: (FM: A) $R_f = 0.7$; Schmp. 181–183 °C. IR: 3 100–3 000 (N-C, C-H), 1 650 (s, C = O), 1 620 (s, C = C, isoliert), 1 500 cm⁻¹ (s, C = C, Aromat.). ¹H-NMR: δ (ppm) = 2.14 (s, 3H, CH₃), 7.12–7.88 (m, 11H, Aromaten-H), 8.40–8.64 (dd, $J = 2$ Hz, 2H, 1-H und 8-H). ¹³C-NMR: δ (ppm) = 18.2 (Me), 114.8 (C-4, C-5), 121.9 (C-2, C-7), 122.4 (C-8 a, C-9 a), 126.7 (C-2')*, 128.0 (C-1, C-8), 128.8 (C-2'', C-6'')**, 128.9 (C-3'', C-5'')**, 129.8 (C-4''), 134.1 (C-3, C-6), 135.6 (C-1''), 136.0 (C-1)*, 139.7 (C-5 a, C-10 a), 178.0 (C-9). MS: m/z (%) = 348 ($M^+ + 1$, 4), 347 (M^+ , 12), 346 (12), 345 (32), 311 (28), 310 (100), 309 (36), 295 (23), 266 (4), 232 (10), 204 (6), 195 (8), 166 (10), 154 (22), 140 (18), 115 (64), 91 (14), 84 (13), 63 (12). Hochoflösg. (MS): ber. 347.0891; gef. 347.0892. C₂₂H₁₆ClNO · 0.25 H₂O (351.6). Ber. C 75.15, H 5.46, N 3.98, Cl 10.08; gef. C 74.84, H 5.31, N 4.14, Cl 10.17. Obwohl **3** und **4** vor der Verbrennung i. Vak. mehrere Stunden bei 110 °C getrocknet wurden, enthalten sie noch Wasser.

10-(3-Phenyl-1-propinyl)-9(10H)-acridinon (**6**)

Ausb. 30 mg (1.3%); DC: (FM: A) R_f ; Schmp. ab 275 °C (Zers.). IR: 3 000–2 800 (br., w, C-N, C-H), 1 650 (s, C = O), 1 620 cm⁻¹ (s, C = C, Aromat). ¹H-NMR: δ (ppm) = 1.90 (s, 2H, CH₂),

7.00–7.74 (m, 11 H, Aromaten-H), 8.40–8.64 (dd, $J = 2$ Hz, 2 H, 1-H und 8-H). $^{13}\text{C-NMR}$: δ (ppm) = 19.2 (C-3'), 86.0 (C-2' oder C-1'), 116.0 (C-4, C-5), 122.5 (C-2, C-7), 122.8 (C-8 a, C-9 a), 126.7 (C-4''), 128.5 (C-1, C-8), 128.7 (C-2'', C-6'')*, 129.6 (C-3'', C-5'')*, 134.3 (C-3, C-6), 140.7 (C-1'''), 142.1 (C-5 a, C-10 a), 177.8 (C-9). MS: m/z (%) = 311 ($M^+ + 2$, 28), 310 ($M^+ + 1$, 100), 295 (40), 280 (6), 266 (4), 232 (4), 194 (14), 166 (22), 140 (20), 115 (60), 77 (18). Hochauflösg. (MS): ber. 310.1232; gef. 310.1238.

10-(4-Methylen-2,3-diphenyl-2-cyclobutenenylidenmethyl)-9(10H)-acridinon (5)

Ausb. 159 mg (4.7%); DC (FM: A) $R_f = 0.8$; Schmp. 240 °C. IR: 3 100–2 800 (br., w, N-C, C-H), 1 650 (s, C = O), 1 615 (s, C = C, isoliert), 1 500 (s, C = C, Aromat), 1 470, 1 380, 1 310 cm^{-1} . ^1H -

Tabelle 1. Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren^a

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
C(1)	0.4932 (3)	0.7903 (3)	0.5242 (2)	0.045 (2)
C(1')	0.1046 (3)	0.2650 (3)	0.1950 (3)	0.023 (1)
C(1'')	-0.1522 (3)	0.0053 (3)	0.1372 (2)	0.023 (1)
C(1''')	-0.1391 (3)	0.1874 (3)	-0.0580 (2)	0.026 (1)
C(2)	0.3514 (4)	0.7947 (3)	0.5428 (2)	0.061 (2)
C(2')	-0.0479 (3)	0.1446 (3)	0.1240 (3)	0.024 (1)
C(2'')	-0.2553 (3)	-0.1147 (3)	0.0509 (2)	0.026 (1)
C(2''')	-0.3060 (3)	0.1201 (3)	-0.0836 (2)	0.026 (1)
C(3)	0.2080 (3)	0.6724 (3)	0.4914 (2)	0.043 (2)
C(3')	-0.0416 (3)	0.2159 (3)	0.0472 (2)	0.022 (1)
C(3'')	-0.3495 (3)	-0.2483 (3)	0.0640 (2)	0.027 (1)
C(3''')	-0.3950 (3)	0.0964 (3)	-0.1832 (2)	0.026 (1)
C(4)	0.2057 (3)	0.5497 (3)	0.4214 (2)	0.030 (2)
C(4')	0.1087 (3)	0.3437 (3)	0.1108 (2)	0.022 (1)
C(4'')	-0.3415 (3)	-0.2664 (3)	0.1628 (2)	0.028 (1)
C(4''')	-0.3182 (3)	0.1391 (3)	-0.2582 (2)	0.042 (2)
C(5)	0.4874 (3)	0.2943 (3)	0.2276 (2)	0.032 (2)
C(5 a)	0.4900 (3)	0.4170 (3)	0.3033 (2)	0.026 (1)
C(5')	0.2007 (3)	0.4734 (3)	0.1023 (2)	0.030 (2)
C(5'')	-0.2403 (3)	-0.1485 (3)	0.2490 (2)	0.032 (2)
C(5''')	-0.1526 (3)	0.2054 (3)	-0.2338 (2)	0.042 (2)
C(6)	0.6259 (3)	0.2947 (3)	0.2001 (2)	0.042 (2)
C(6')	0.2006 (3)	0.2888 (3)	0.2852 (2)	0.028 (1)
C(6'')	-0.1468 (3)	-0.0137 (3)	0.2364 (2)	0.025 (1)
C(6''')	-0.0628 (3)	0.2317 (3)	-0.1336 (2)	0.027 (2)
C(7)	0.7730 (3)	0.4152 (3)	0.2468 (2)	0.032 (2)
C(8)	0.7775 (3)	0.5326 (3)	0.3238 (2)	0.025 (2)
C(8 a)	0.6385 (3)	0.5359 (3)	0.3535 (2)	0.026 (1)
C(9)	0.6488 (3)	0.6636 (3)	0.4356 (2)	0.033 (2)
C(9 a)	0.4963 (3)	0.6657 (3)	0.4532 (2)	0.035 (2)
C(10 a)	0.3493 (3)	0.5436 (3)	0.4004 (2)	0.035 (2)
C(a)	0.9144 (5)	0.0672 (5)	0.5161 (4)	0.089 (3)
O	0.7805 (2)	0.7651 (2)	0.4869 (1)	0.036 (1)
N	0.3484 (2)	0.4201 (2)	0.3280 (1)	0.025 (1)

^a Die Elementarzelle enthält ein fehlgeordnetes H_2O -Molekül [$x = 0.9143$ (4), $y = 0.0673$ (4), $z = 0.5158$ (3)]

Tabelle 2. Abstände [\AA] und Valenzwinkel [$^\circ$]

Abstände		Winkel	
C(5 a)–C(5)	1.401 (4)	C(8 a)–C(5 a)–C(5)	118.5 (3)
C(5)–C(6)	1.366 (5)	C(5 a)–C(5)–C(6)	120.5 (2)
C(6)–C(7)	1.391 (3)	C(5)–C(6)–C(7)	121.3 (3)
C(7)–C(8)	1.368 (4)	C(6)–C(7)–C(8)	118.4 (3)
C(8)–C(8 a)	1.392 (4)	C(7)–C(8)–C(8 a)	121.7 (2)
C(8 a)–C(5 a)	1.398 (3)	C(8)–C(8 a)–C(5 a)	119.5 (2)
		C(8)–C(8 a)–C(9)	119.8 (2)
		C(5 a)–C(8 a)–C(9)	120.7 (2)
		N–C(5 a)–C(5)	120.7 (2)
		N–C(5 a)–C(8 a)	120.8 (2)
C(8 a)–C(9)	1.457 (4)	C(8 a)–C(9)–C(9 a)	116.1 (2)
C(9)–C(9 a)	1.448 (4)	C(9)–C(9 a)–C(10 a)	121.0 (2)
C(9 a)–C(10 a)	1.409 (3)	C(9 a)–C(10 a)–N	120.1 (2)
C(10 a)–N	1.390 (3)	C(10 a)–N–C(5 a)	121.0 (2)
N–C(5 a)	1.387 (4)	C(5 a)–N–C(6')	119.7 (2)
C(9)–O	1.242 (3)	C(6')–N–C(10 a)	119.1 (2)
N–C(6')	1.440 (3)	C(9)–C(9 a)–C(1)	120.1 (2)
		C(1)–C(9 a)–C(10 a)	118.9 (3)
		C(4)–C(10 a)–C(9 a)	118.9 (2)
		C(4)–C(10 a)–N	121.0 (2)
		C(8 a)–C(9)–O	121.9 (2)
		C(9 a)–C(9)–O	122.0 (2)
C(9 a)–C(1)	1.403 (4)	C(9 a)–C(1)–C(2)	121.3 (2)
C(1)–C(2)	1.364 (5)	C(1)–C(2)–C(3)	119.1 (3)
C(2)–C(3)	1.388 (3)	C(2)–C(3)–C(4)	121.4 (2)
C(3)–C(4)	1.363 (4)	C(3)–C(4)–C(10 a)	120.4 (2)
C(4)–C(10 a)	1.395 (4)		
C(6')–C(1')	1.321 (3)	N–C(6')–C(1')	121.0 (2)
C(1')–C(2')	1.486 (3)	C(6')–C(1')–C(2')	136.4 (2)
C(2')–C(3')	1.377 (4)	C(1')–C(2')–C(3')	91.8 (2)
C(3')–C(4')	1.480 (3)	C(2')–C(3')–C(4')	92.8 (2)
C(4')–C(1')	1.498 (4)	C(3')–C(4')–C(1')	87.4 (2)
C(4')–C(5')	1.317 (3)	C(3')–C(4')–C(5')	136.8 (3)
		C(1')–C(4')–C(5')	135.7 (2)
		C(1')–C(2')–C(1'')	131.2 (2)
		C(3')–C(2')–C(1'')	136.9 (2)
C(2')–C(1'')	1.454 (3)	C(2')–C(1'')–C(2'')	121.1 (2)
C(1'')–C(2'')	1.397 (3)	C(2')–C(1'')–C(6'')	120.5 (2)
C(2'')–C(3'')	1.380 (4)	C(2'')–C(1'')–C(6'')	118.3 (2)
C(3'')–C(4'')	1.381 (4)	C(1'')–C(2'')–C(3'')	120.7 (2)
C(4'')–C(5'')	1.383 (3)	C(2'')–C(3'')–C(4'')	120.5 (2)
C(5'')–C(6'')	1.384 (4)	C(3'')–C(4'')–C(5'')	119.5 (2)
C(6'')–C(1'')	1.392 (4)	C(4'')–C(5'')–C(6'')	120.3 (2)
		C(5'')–C(6'')–C(1'')	120.8 (2)

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Abstände		Winkel	
C(3')–C(1''')	1.465 (3)	C(2')–C(3')–C(1''')	136.7 (2)
C(1''')–C(2''')	1.382 (3)	C(4')–C(3')–C(1''')	130.5 (2)
C(2''')–C(3''')	1.383 (3)	C(3')–C(1''')–C(2''')	121.7 (2)
C(3''')–C(4''')	1.380 (4)	C(3')–C(1''')–C(6''')	119.5 (2)
C(4''')–C(5''')	1.371 (4)	C(2''')–C(1''')–C(6''')	118.8 (2)
C(5''')–C(6''')	1.388 (4)	C(1''')–C(2''')–C(3''')	120.4 (2)
C(6''')–C(1''')	1.390 (4)	C(2''')–C(3''')–C(4''')	120.4 (2)
		C(3''')–C(4''')–C(5''')	119.7 (2)
		C(4''')–C(5''')–C(6''')	120.1 (2)
		C(5''')–C(6''')–C(1''')	120.5 (2)

Tabelle 3. Kristalldaten, Angaben zur Datensammlung und zur Strukturlösung

Summenformel	C ₃₁ H ₂₁ NO · ½H ₂ O
Molekulargewicht	432.16
a [Å]	9.084 (5)
b [Å]	9.941 (4)
c [Å]	13.528 (3)
α [°]	102.62 (3)
β [°]	99.01 (3)
γ [°]	109.92 (3)
V [Å ³]	1084.7
Raumgruppe	P $\bar{1}$
z	2
D _x [g/cm ³]	1.324
μ(MoK _α) [cm ⁻¹]	0.9
Strahlung	MoK _α
Meßbereich [°]	4 < 2θ < 48 (+h, ±k, ±l)
Kristalldimensionen [mm]	0.37 × 0.32 × 0.27
Meßmethode	2θ/θ-scan
Meßgeschwindigkeit [°/min]	5–30
Meßtemperatur [°C]	–120
Zahl der unabhängigen Reflexe	3435
davon beobachtet [I > 1.96σ(I)]	2412
Zahl der Variablen	391
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXTL, fast alle C-, N- und O-Atomlagen), Differenz-Fourier-Synthesen (alle weiteren Atomlagen), Kleinste-Quadrate-Anpassung, minimalisiert wurde die Funktion $\sum w(F_0 - F_c)^2$ $w^{-1} = \sigma(F_0)^2 + (0.01 F_0)^2$
Gewichtsschema	
$R = (\sum \ F_0 - F_c \) / \sum F_0 $	0.0428
$R_w = [\sum w(F_0 - F_c)^2 / \sum wF_0^2]^{1/2}$	0.0375

NMR: δ (ppm) = 4.01 [d, $J = 1$ Hz, 1 H, Vinyl-CH₂ (cis)], 4.78 [d, $J = 1$ Hz, 1 H, Vinyl-CH₂ (trans)], 6.75 (s, 1 H, NCH), 7.25–7.85 (m, 16 H, Aromaten-H), 8.62–8.74 (dd, $J = 2$ Hz, 2 H, 1-H und 8-H). ¹³C-NMR: δ (ppm) = 99.0 (Vinyl-CH₂), 107.5 (C-6'), 117.0 (C-4, C-5), 121.8 (C-3, C-6), 122.0 (C-8 a, C-9 a), 127.4 (C-2, C-7), 127.6 (C-2'', C-6'', C-2''' und C-6'''), 128.7 (C-5'', C-3'')*, 129.0 (C-5''', C-3''')* 129.5 (C-4'')**, 129.7 (C-5'')**, 131.6 (C-1'')***, 131.9 (C-1''')***, 133.5 (C-1, C-8), 142.6 (C-5 a, C-10 a), 143.9 (C-1'), 145.7 (C-2'), 147.7 (C-4'), 151.5 (C-3'), 178.1 (C-9). MS: m/z (%) = 424 ($M^+ + 1$, 26), 423 (M^+ , 100), 422 (56), 408 (10), 394 (12), 378 (4), 346 (31), 330 (10), 308 (8), 278 (10), 245 (11), 228 (29), 203 (29), 190 (20), 176 (16), 149 (18), 140 (20), 115 (18), 102 (14), 83 (18), 77 (72), 63 (26). Hochoflösg. (MS): ber. 423.1582; gef. 423.1581.

Röntgenstrukturanalyse von 10-(4-Methylen-2,3-diphenyl-2-cyclobutenylidenmethyl)-9(10H)-acridinon (5)

Die untersuchte Verbindung **5** kristallisiert aus Methanol/Chloroform im triklinen Kristallsystem. Ein Einkristall wurde auf der Spitze einer Glaskapillare befestigt, in einem Strom von kaltem Stickstoff auf -120 °C gekühlt und mit einem Syntex-P2₁-Vierkreisdiffraktometer vermessen. Die Gitterkonstanten wurden durch Kleinste-Quadrate-Anpassung der Diffraktometerkoordinaten von 15 Hochwinkelreflexen bestimmt. Details der Strukturbestimmungen und Verfeinerung können Tabelle 3 entnommen werden. Die Nettointensitäten I wurden nach empirischen Absorptionskorrekturen (ψ -Scans) und Mitteilungen über symmetrieäquivalente Reflexe durch Lorentz- und Polarisationsfaktor-Korrekturen L_p zu Strukturamplituden $|F_0|$ reduziert. Der Standardfehler von $|F_0|$ wurde nach $\sigma(F_0) = \sigma(I)/(2|F_0|L_p)$, derjenige von I nach $\sigma(I)^2 = S + (B_1 + B_2)(t_s/t_B)^2$ berechnet. Hierin bedeuten S , B_1 und B_2 die Zählraten des Scans bzw. der Untergrundmessungen, und t_s und t_B sind die Zeiten, in denen S bzw. $(B_1 + B_2)$ gemessen wurden. Zur Ermittlung des endgültigen Strukturmodells wurden neben jeweils einem Skalierungsfaktor die Lageparameter aller Atome sowie die Koeffizienten ihrer Temperaturfaktoren (anisotrop für C, N und O, isotrop für H) verfeinert. Die

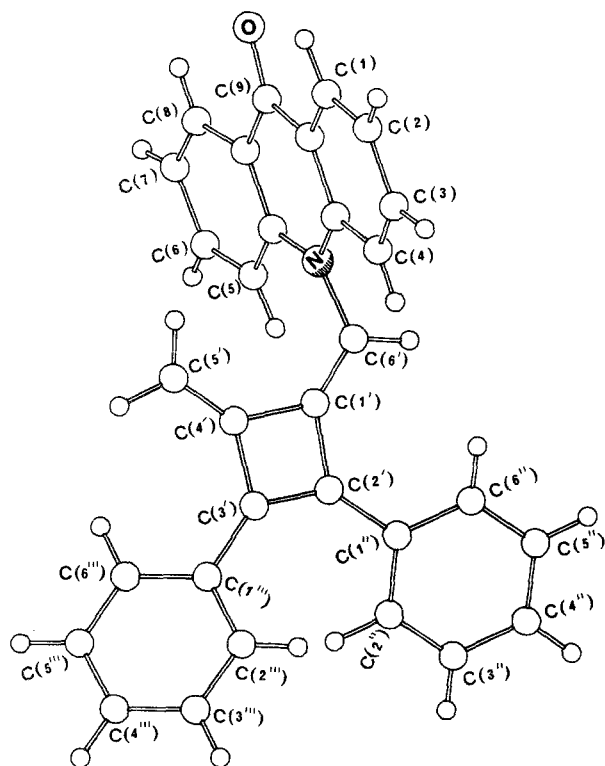


Abb. 1. Molekülstruktur von 10-(4-Methylen-2,3-diphenyl-2-cyclobutenylidenmethyl)-9(10H)-acridinon (**5**)

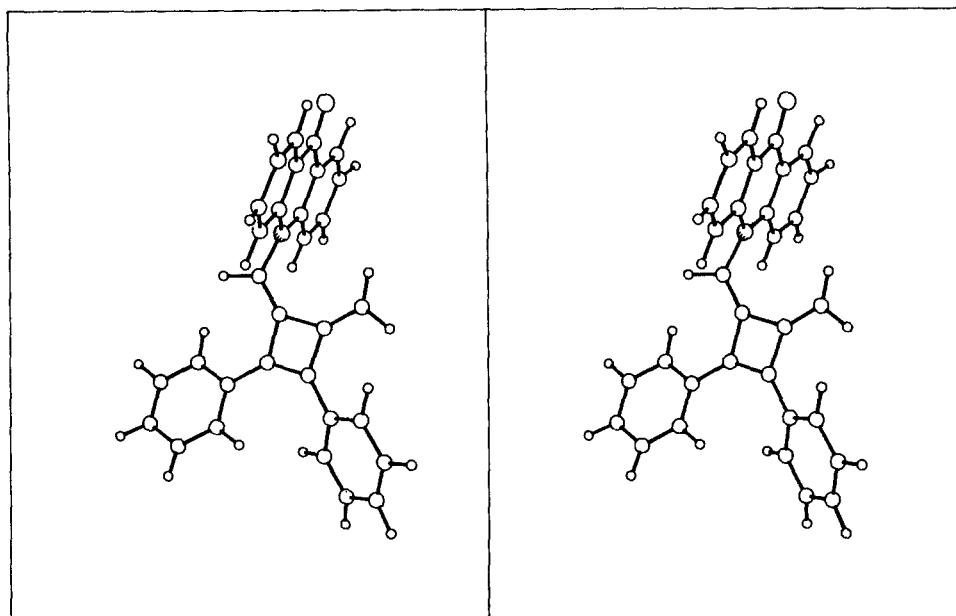


Abb. 2. Stereoskopische Projektion von 10-(4-Methylen-2,3-diphenyl-2-cyclobutenyldenemethyl)-9(10H)-acridinon (**5**)

abschließenden R -Werte ergaben sich zu $R = 0.0428$ und $R_w = 0.0375$. Die Atomformfaktoren für sphärische freie neutrale Atome (C, N und O) und sphärische gebundene Atome (H) sowie die bei den Nicht-Wasserstoffatomen berücksichtigten Beiträge der anomalen Dispersion wurden den International Tables [6] entnommen.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54296, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.

PTC-Umsetzung von 9(10H)-Acridinon (2) mit 3-Brom-1-phenyl-1-propin

Eine Mischung aus 1.476 g (7.5 mmol) **2**, 3.68 g (5 mmol) 3-Brom-1-phenyl-1-propin, 1.62 g (5 mmol) Tetrabutylammoniumbromid, 40 ml 12.5 proz. KOH, 100 ml Toluol wurden unter Rückflußsieden 72 h gerührt. Nach Zugabe von 20 ml 6 N HCl zur abgekühlten Mischung wurde die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase noch dreimal mit je 50 ml Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde anschließend an einer Säule chromatographiert (FM: B). Außer dem Edukt **2** konnten **6** (ca. 1%) und **3** dünn-schichtchromatographisch rein gewonnen werden.

10-(3-Phenyl-2-propinyl)-9(10H)-acridinon (3)

Ausb. 117 mg (5%); DC (FM: B) $R_f = 0.5$; Schmp. 265 °C. IR: 3050–2900 (br., w, C-N, C-H), 2250 (w, C \equiv C), 1630 (C = O), 1600 cm^{-1} (s, C = C, Aromat.). $^1\text{H-NMR}$: δ (ppm) = 5.44 (s, 2 H, CH_2), 7.20–7.94 (m, 11 H, Aromaten-H), 8.40–8.62 (dd, $J = 2$ Hz, 2 H, 1-H und 8-H). $^{13}\text{C-NMR}$: δ (ppm) = 37.8 (C-3'), 82.1 (C-2'), 114.1 (C-4, C-5), 121.6 (C-2, C-7), 121.8 (C-10 a, C-5 a), 122.0 (C-1'), 127.2 (C-3, C-6), 128.3 (C-1'', C-5''), 128.8 (C-2'', C-4''), 131.8 (C-3''), 134.3 (C-1, C-8), 141.9

(C-8 a, C-9 a), 178.2 (C-9). MS: m/z (%) = 310 (M^+ + 1, 8), 309 (28), 308 (10), 278 (4), 232 (4), 195 (6), 166 (6), 155 (8), 140 (6), 116 (12), 115 (100), 97 (10), 71 (12), 69 (10), 58 (46). $C_{22}H_{15}NO \cdot 1/2 H_2O$ (318.4). Ber. C 82.99, H 5.06, N 4.40; gef. C 82.97, H 5.00, N 4.23.

Literatur

- [1] 13. Mitt.: Reisch J., Usifoh C. O., Oluwadiya J. O. (1989) *J. Heterocycl. Chem.* **26**: 1495
- [2] Teil der Dissertation Salehi-Artimani R. A. (1988) Münster; auszugsweise als Poster, präsentiert bei der Jahrestagung der DPhG (9. – 13. September 1987 in Münster); siehe auch: Salehi-Artimani R. A., Reisch J., Henkel G. (1987) *Arch. Pharm. (Weinheim)* **320**: 974
- [3] Reisch J., Salehi Artimani R. A. (1985) *Monatsh. Chem.* **116**: 1099
- [4] Seebach D. (1971) In: Houben-Weyl-Müller (eds.) *Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl. Thieme, Stuttgart, Bd. IV/4, S. 18 f
- [5] Hennion G. F., Nelson K. W. (1957) *J. Am. Chem. Soc.* **79**: 2142
- [6] Ibers J. A., Hamilton W. C. (1974) *International Tables for X-Ray Crystallography*, Bd. 4. Kynoch Press, Birmingham

Eingegangen 29. Juni 1989. Angenommen 20. Juli 1989