

propylprotonen (H^b) abschätzen^[11] (vgl. Tabelle 2). Die Winkel zwischen Cyclopropan-Ringebene und einem leeren Brückenkopf-p-Orbital ($\phi_{p-\pi}$) sind dann angenähert $90^\circ - \phi_{HH}$. Da die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei π -Elektronensystemen mit $\cos^2\phi$ vom Torsionswinkel ϕ zwischen ihnen abhängt^[12], ergibt sich als grobe Näherung, daß die Stabilisierung des Brückenkopf-Carboniumions pro α -Cyclopropylgruppe in (1) ca. 67% und in (2) ca. 45% der maximal möglichen Stabilisierung ausmachen sollte.

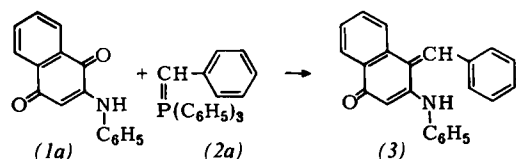
Die experimentell gefundenen Reaktivitäten von (3d) und (4) stehen mit dieser Abschätzung in befriedigendem Einklang. Obgleich der Stabilisierungseffekt in (4) größer sein sollte als in (3d), reagiert (3d) ca. 10^2 - bis 10^3 -mal rascher als (4), weil die geringere Spannung am Brückenkopf in (3d) eine stärkere Einebnung des Carboniumions zulassen dürfte.

Eingegangen am 24. September 1971 [Z 530]

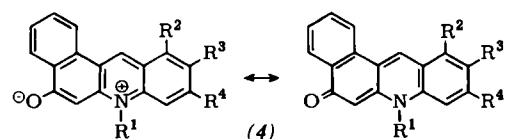
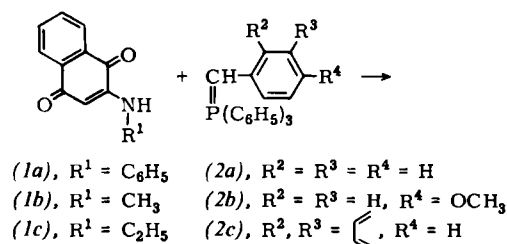
Eine Synthesemöglichkeit für Acridiniumbetaine

Von Hans-Jürgen Bestmann, Hans-Jochen Lang und Werner Distler^[*]

Bei der Umsetzung von 2-Anilino-1,4-naphthochinon (1a) mit Benzylidientriphenylphosphoran (2a) isolierten wir im Laufe unserer Untersuchungen über Reaktionen von Chinonen mit Yliden das rote Chinonmethid (3)^[11].



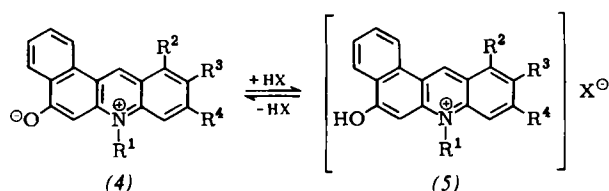
Wir fanden nun, daß die Umsetzung der Naphthochinone (1a)–(1c) mit den Phosphoranen (2a)–(2c) unter schärferen Bedingungen zur neuen Verbindungsklasse der Benzo- oder Dibenzacridiniumbetaine (4) führt. (4) kann durch zwei mesomere Grenzformeln beschrieben werden.



Die Verbindungen (4) werden durch Salzsäure oder Trifluoressigsäure reversibel in die Acridiniumsalze (5) überführt.

[*] Prof. Dr. H. J. Bestmann und Dipl.-Chem. W. Distler
 Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
 852 Erlangen, Henkestraße 42
 Dr. H. J. Lang
 Farbwerke Hoechst Pharmaforschung

Alle Verbindungen des Typs (4) sind orange bis dunkelrot und fluoreszieren äußerst stark in polaren Lösungsmitteln. Der Strukturbeweis für (4) stützt sich auf Elementar-



analyse, IR- und Massenspektrum sowie auf die Tatsache, daß durch Zinkstaubdestillation von 10-Phenyl-benzo[a]-acridinium-3-olat (4aa) Benz[a]acridin entsteht, das mit authentischem Material^[2] identisch ist.

Tabelle. Acridiniumbetaine (4) aus 2-Amino-1,4-naphthochinonen (1) und Benzylidientriphenylphosphoranen (2).

| Verb. | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | Ausb. (%) | Fp (°C) | Farbe |
|-------|--------------------------------|----------------------|----------------|--------------------|-----------|---------|--------------------------------|
| (4aa) | C ₆ H ₅ | H | H | H | 20 | 270 | orange-rot |
| (4ab) | C ₆ H ₅ | H | H | —O—CH ₃ | 11 | 280 | orange |
| (4ac) | C ₆ H ₅ | —(CH) ₄ — | | H | 42 | 293 | rotbraun, metallisch glänzend |
| (4bc) | —CH ₃ | —(CH) ₄ — | | H | 46 | 285 | rot |
| (4cc) | —C ₂ H ₅ | —(CH) ₄ — | | H | 11 | 253 | dunkelrot, metallisch glänzend |

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zu einer salzfreien Lösung von 50 mmol Ylid (2a) in wasserfreiem Xylol^[3] gibt man unter Stickstoffschutz und Rühren portionsweise 50 mmol (12.5 g) (1a). Das Reaktionsgemisch wird fünf Tage unter Rückfluß erhitzt. Danach destilliert man das Lösungsmittel ab und kocht mit 100 ml Benzol auf. Nach Anreiben und Stehenlassen im Kühlschrank erhält man rohes (4aa), das durch Umfällen aus Chloroform/Petroläther und Umkristallisieren aus Essigester gereinigt wird. Alle anderen angeführten Verbindungen (4) werden analog dargestellt.

Die Acridiniumchloride vom Typ (5) erhält man durch Behandeln mit methanolischer HCl und anschließendes Vertreiben des Lösungsmittels in nahezu quantitativer Ausbeute. Die Acridiniumbetaine (4) können aus diesen Salzen durch Umsetzung mit 2N NaOH in methanolischer Lösung und Ausfällen mit Wasser zurückerhalten werden.

Eingegangen am 28. September 1971 [Z 531]

[1] H. J. Bestmann u. H. J. Lang, Tetrahedron Lett. 1969, 2101.

[2] N. P. Buu-Hoi, R. Royer u. M. Hubert-Habart, J. Chem. Soc. 1955, 1082.

[3] Vgl. dazu die Übersicht H. J. Bestmann, Angew. Chem. 77, 609, 651, 850 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 583, 645, 830 (1965).

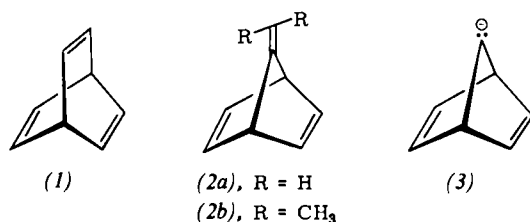
7-Isopropylidennorbornadien

Von Hans-Dieter Martin und Dieter Forster^[*]

Wir berichten über ein bicyclisches Trien mit formal isolierten Doppelbindungen, dessen spektroskopische Eigenschaften ein beträchtliches Maß an Homokonjugation anzeigen^[1].

[*] Dr. H.-D. Martin und D. Forster
 Institut für Organische Chemie der Universität
 78 Freiburg, Albertstraße 21

Nähert man einem 1,4-Cyclohexadiensystem eine weitere Äthylendoppelbindung, so ergeben sich u. a. zwei hervorstechende Anordnungen: Barrelen (1) und 7-Methylen-norbornadien (2a), das iso- π -elektronisch zum bislang



unbekannten, longicyclischen^[2] Anion (3) ist. Die Hückel-Eigenwertschemata von (1) und (2a) sind in Abbildung 1 dargestellt. Sie weisen die den Symmetrien entsprechenden Unterschiede auf.

Während über das Elektronensystem von (1) reichhaltige Information zur Verfügung steht^[3], mangelte es bisher an vergleichbaren Daten für das System (2). Lediglich bei einigen durch Diensynthese leicht zugänglichen substitu-

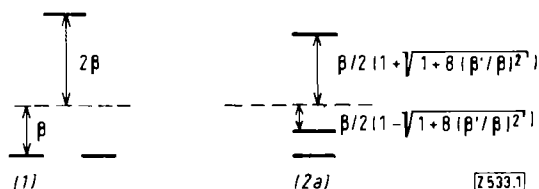
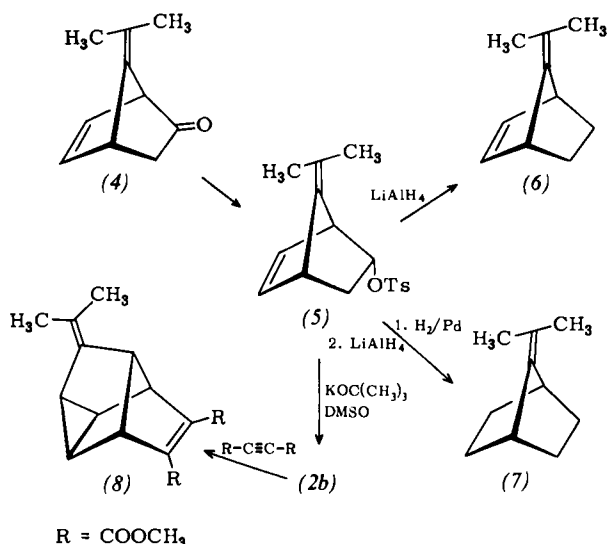


Abb. 1. Hückel-Eigenwertschemata von (1) und (2a). β ist das im Barrelen (1) und im Norbornadienteil von (2a) geltende Resonanzintegral der Homokonjugation, β' bezieht sich auf die Wechselwirkung der 7-Methylen-doppelbindung mit den beiden endocyclischen π -Bindungen in (2a). Für alle drei Basis-Orbitale wurden jeweils gleiche Energien angenommen.

Durch oxidative Decarboxylierung des Addukts von Maleinsäure an Dimethylfulven (elektrochemisch und mit Blei(IV)-acetat) ließ sich das höher symmetrische und relativ flüchtige 7-Isopropylidennorbornadien (2b) bislang nicht synthetisieren^[5]. Wir wählten den Weg über das Tosylat (5), aus dem auch die partiell hydrierten Derivate (6) und (7), die für eine eingehende spektroskopische Analyse unerlässlich sind, bequem erhalten werden.

Über das Keton (4) wurde das Tosylat (5) dargestellt^[6], dessen Dehydrotosylierung zu (2b) mit Kalium-tert.-butanolat in Dimethylsulfoxid bei 70°C in 15–20% Ausbeute gelang. (5) ließ sich mit LiAlH₄ in Äther direkt zu (6) bzw. nach Hydrierung^[6] zu (7) reduzieren (Ausbeuten 74 bzw. 82%).

Die wichtigsten Angaben über diese Verbindungen sind in der Tabelle zusammengefaßt. (2b) ist eine eigenartig riechende, leicht gelbliche Flüssigkeit^[8], die 24 Std. Erhit-



| Verb. Kp (°C/Torr) | UV [a] | ¹ H-NMR [b] | Gaschrom. Analyse [c] | Massenspektrom. |
|--------------------|---------------------------------|---|---|--|
| (2b) 64/20 | 300 (S, 30) [d] 260 (S, 184) | 3.21 (4 H, „t“) 6.02 (2 H/m) 8.59 (6 H/s) | 10% SE 30 auf 45/60 Chromosorb W 10' × $\frac{3}{8}$ ", 90°C, 16 min | 132 (M ⁺ , 82%) 117 (100%) 91 (69%) |
| (6) 70/20 | | 3.89 (2 H, „t“) 6.80 (2 H/m) 8.15 bis 9.20 (4 H/m) 8.49 (6 H/s) | 10% Carbowax 20 M auf 45/60 Chromosorb W 10' × $\frac{3}{8}$ ", 88°C, 9 min | 134 (M ⁺ , 11%) 119 (15%) 106 (100%) 91 (88%) |
| (7) 58/14 | | 7.48 (2 H/m) 8.20 bis 8.95 (8 H/m) 8.39 (6 H/s) | 10% SE 30 auf 45/60 Chromosorb W 10' × $\frac{3}{8}$ ", 103°C, 14 min | 136 (M ⁺ , 38%) 121 (30%) 108 (66%) 107 (74%) 93 (100%) 91 (55%) 79 (66%) |

[a] λ_{\max} nm (ϵ), S = Schulter. Zum Vergleich: (1), λ_{\max} = 239 nm (ϵ = 302), 208 (1120) (in Äthanol) [7]. Norbornadien: λ_{\max} = 230 nm (ϵ = 200), 220 (870), 214 (1480), 205 (2100) (in Äthanol) [7].

[b] 60 MHz, CCl₄, TMS intern, τ -Skala, „t“ = Pseudotriplett, m = Multiplett, s = Singulett.

[c] Säule, Temperatur, Retentionszeit (Helium, 170 ml/min).

[d] In Äther.

ierten Methylennorbornadienen wurde bislang auf die interessanten elektronenspektroskopischen Eigenschaften aufmerksam gemacht^[4]. Der Dampfdruck dieser Verbindungen war jedoch für spektroskopische Untersuchungen im Gaszustand zu niedrig.

zen auf 100°C übersteht. Sie bildet mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester bei 100°C das Addukt (8), vermutlich im Sinne einer Homo-Diels-Alder-Reaktion [NMR-Daten von (8) (siehe dazu Fußnote [b] der Tabelle): τ = 6.15 (s), 7.05 (m), 7.35 (m), 7.75 (t), 8.15 (m), 8.27 (s), 8.35 (s)].

Die photoelektronenspektroskopische Untersuchung^[9] von (2b) manifestierte ein hohes Maß cyclischer Homokongjugation. Nimmt man für die *exo*-Isopropyliden- π -Bindung in (2b) eine andere Basisenergie ($E = -3\beta/2$) als für die beiden anderen Doppelbindungen ($E = 0$) an, wie es den tatsächlichen Verhältnissen nahekommt, so ändert sich der Energieausdruck der beiden höchsten besetzten Orbitale zu $E = \beta/4(-5 \pm \sqrt{1+32(\beta'/\beta)^2})$. Rein qualitativ bleibt das in Abbildung 1 für (2a) angegebene Schema erhalten, d. h. für die Energiedifferenzen $\Delta E_{1,2}$ und $\Delta E_{2,3}$ zwischen den drei höchsten besetzten Orbitalen gilt $\Delta E_{1,2} \approx 4 \cdot \Delta E_{2,3}$. β und β' sind von gleicher Größenordnung. – Das Niveauschema des Ions (3) dürfte ähnlich sein.

Eingegangen am 10. August 1971, ergänzt am 22. November 1971
[Z 533]

[1] P. Bischof, R. Gleiter u. E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* 53, 1425 (1970); S. Winstein in: *Aromaticity*, Spec. Publ. No. 21, Chem. Soc., London 1967; R. Hoffmann, *Accounts Chem. Res.* 4, 1 (1971); P. Bischof, E. Heilbronner, H. Prinzbach u. H.-D. Martin, *Helv. Chim. Acta* 54, 1072 (1971).

[2] M. J. Goldstein u. R. Hoffmann, *Symmetry, Topology and Aromaticity*, Internat. Symposium on the Chemistry of Nonbenzenoid Aromatic Compounds, Sendai, August 1970.

[3] E. Haselbach, E. Heilbronner u. G. Schröder, *Helv. Chim. Acta* 54, 153 (1971).

[4] H. Prinzbach u. J. Rivier, *Helv. Chim. Acta* 53, 2201 (1970).

[5] H. Prinzbach, T. Hink u. D. Stusche, unveröffentlicht.

[6] C. H. DePuy u. P. R. Story, *J. Amer. Chem. Soc.* 82, 627 (1960).

[7] C. F. Wilcox, S. Winstein u. W. G. McMillan, *J. Amer. Chem. Soc.* 82, 5450 (1960); H. E. Zimmerman u. R. M. Paufler, *ibid.* 82, 1514 (1960).

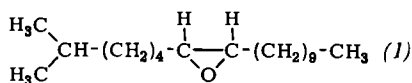
[8] Nach präparativer gaschromatographischer Reinigung erweist sich (2b) als einheitlich. Eine Verunreinigung mit gleicher Retentionszeit kann jedoch nicht ausgeschlossen werden; laut NMR-Spektrum liegt ihr Anteil unter 1%.

[9] E. Heilbronner u. H.-D. Martin, noch unveröffentlicht.

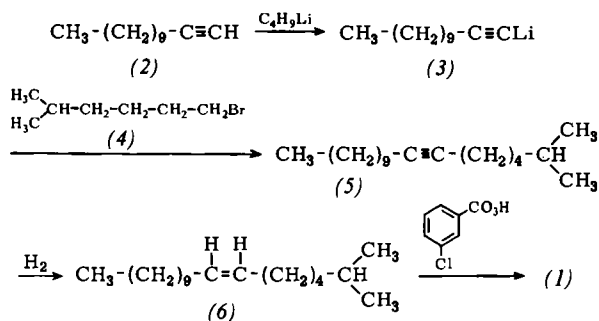
Neue Totalsynthese des Sexuallockstoffes von *Porthetria dispar* (7,8-*cis*-Epoxy-2-methyloctadecan)

Von Karl Eiter^[*]

Bierl, Beroza und Collier^[1] isolierten den Sexuallockstoff des Schwammspinners (*Porthetria dispar*, *Lymantria dispar*, gypsy moth), bestimmten seine Konstitution als 7,8-*cis*-Epoxy-2-methyloctadecan (1) und führten eine Totalsynthese durch.



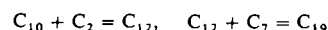
Wir haben nun versucht, diese Substanz in größeren Mengen sterisch einheitlich zu synthetisieren, um sie u. a. im



[*] Priv.-Doz. Dr. K. Eiter
Farbenfabriken Bayer AG, Wissenschaftliches Hauptlaboratorium
509 Leverkusen

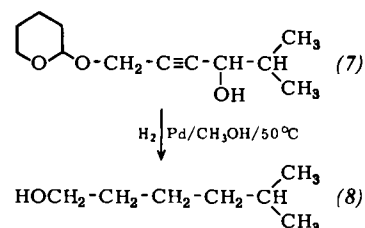
Freilandversuch auf ihre Eignung testen zu können, dieses auch in der Bundesrepublik Deutschland beheimatete Schadinsekt anzulocken. Diese Methodik ist angesichts der Forderungen des modernen Umweltschutzes außerordentlich bedeutsam.

Für die Synthese wählen wir das Aufbauprinzip



Ein geringe Mengen 1-Dodecin (2) enthaltendes Gemisch ist bereits beschrieben worden^[2]. Wir erhielten reines, halogenfreies 1-Dodecin in über 70% Ausbeute auf folgendem Wege: Molare Mengen frisch aus Na-Suspension in wasserfreiem THF hergestelltes Na-Acetylid wurden mit 1-Bromdecan umgesetzt, das in der gleichen Menge über CaH_2 destilliertem Dimethylformamid gelöst war. Unter reinstem N_2 wurde solange THF abdestilliert, bis bei 110°C Innentemperatur die Reaktion exotherm abliefe. Das destillierte 1-Dodecin (2) war laut Gaschromatogramm 96-prozentig. (2) ergab unter Zerewitinoff-Bedingungen nur etwa 0.28% aktiven Wasserstoff (ber. 0.605%). Zur Alkylierung wurde (2) in Diäthylenglykol-dimethyläther mit der berechneten Menge *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt; anschließend destillierte man das *n*-Hexan unter reinstem N_2 ab und vervollständigte die Metallierung zu (3) durch 8 Std. Erhitzen auf 120–130°C. Eintragen von Isoheptylbromid (4) und weitere Reaktion bei 130°C (8 Std.) ergaben nach Aufarbeitung 96-proz.^[3] 2-Methyl-7-octadecan (5) in 50-proz. Ausbeute. Im Massenspektrum trat das Molekülion mit nur geringer Intensität auf; die weiteren Fragmente beweisen einen Abbau vom unverzweigten Kettenende zur Dreifachbindung. Das NMR-Spektrum zeigt bei $\delta = 2.1$ ppm (4H/m) ein für $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$ -Protonen charakteristisches Multiplett, die CH_3 -Protonen erscheinen bei 0.80 (3H/s) und 0.89 ppm (6H/s), und die restlichen 23 Protonen zwischen 1.02 und 1.75 ppm. Das IR-Spektrum [1460(s), 1360, 1380, 1330, 760 und 725 cm^{-1}] zeigt, wie vorherzusehen, im Bereich um 2100 cm^{-1} keine Acetylenbande.

Das Isoheptylbromid (4) wurde aus 5-Methyl-1-hexanol (8) hergestellt, das wir durch eine neuartige Reaktion – Hydrierung von 6-(Tetrahydropyran-2-yloxy)-2-methyl-4-hexin-3-ol (7) – direkt in 50-proz. Ausbeute erhielten. (7) ist durch Organometall-Reaktion aus 3-(Tetrahydropyran-2-yloxy)-1-propin und Isobutyraldehyd in ausgezeichneten Ausbeuten zugänglich.



Die spezifische *cis*-Hydrierung der Dreifachbindung des 2-Methyl-7-octadecins (5) mit einem modifizierten Lindlar-Katalysator (5 g 1-proz. Pd/CaCO_3 -Katalysator mit 0.02 g Bleiacetat vergiftet) verlief hier besonders gut. In tiefsiedendem Petroläther als Lösungsmittel wurde bei etwa 25°C die berechnete Menge H_2 aufgenommen, wonach die Hydrierung von selbst zum Stillstand kam; das in quantitativer Ausbeute erhaltene ca. 96-proz.^[3] 2-Methyl-7-*cis*-octadecan (6) ist ein im Hochvakuum destillierbares Öl, das im Gebiet um 960 cm^{-1} keine Bande zeigt – ein Beweis, daß keine *trans*-ständige symmetrisch substituierte Äthy-