

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.

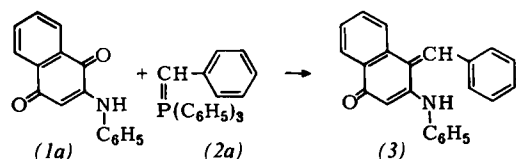
Die experimentell gefundenen Reaktivitäten von (3d) und (4) stehen mit dieser Abschätzung in befriedigendem Einklang. Obgleich der Stabilisierungseffekt in (4) größer sein sollte als in (3d), reagiert (3d) ca. 10^2 - bis 10^3 -mal rascher als (4), weil die geringere Spannung am Brückenkopf in (3d) eine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

Eingegangen am 24. September 1971 [Z 530]

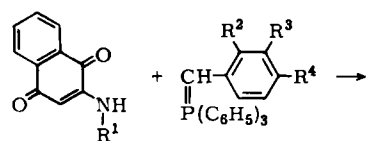
Eine Synthesemöglichkeit für Acridiniumbetaine

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

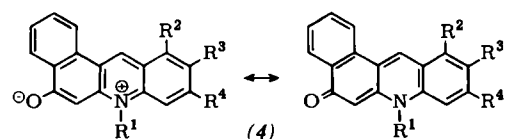
Bei der Umsetzung von 2-Anilino-1,4-naphthochinon (1a) mit Benzylidientriphenylphosphoran (2a) isolierten wir im Laufe unserer Untersuchungen über Reaktionen von Chinonen mit Yliden das rote Chinonmethid (3)^[11].



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.



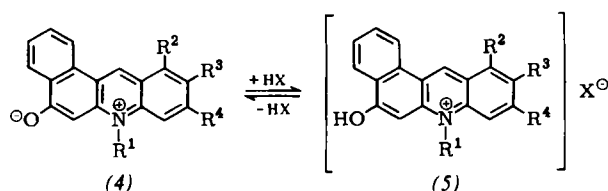
- (1a), $R^1 = C_6H_5$ (2a), $R^2 = R^3 = R^4 = H$
 (1b), $R^1 = CH_3$ (2b), $R^2 = R^3 = H$, $R^4 = OCH_3$
 (1c), $R^1 = C_2H_5$ (2c), $R^2, R^3 = \text{vinyl}$, $R^4 = H$



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