

Acetylenchemie 12. Mitt.: Weitere Studien
über die phasentransfer-katalysierte Umsetzung des 9(10H)-Acridinons
mit Alkinylhalogeniden [1]

Johannes Reisch* und Reza A. Salehi-Artimani [2]

Institut für Pharmazeutische Chemie der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster, Hittorfstr. 58-62,
D-4400 Münster, West Germany
Eingegangen am 31 Januar 1989

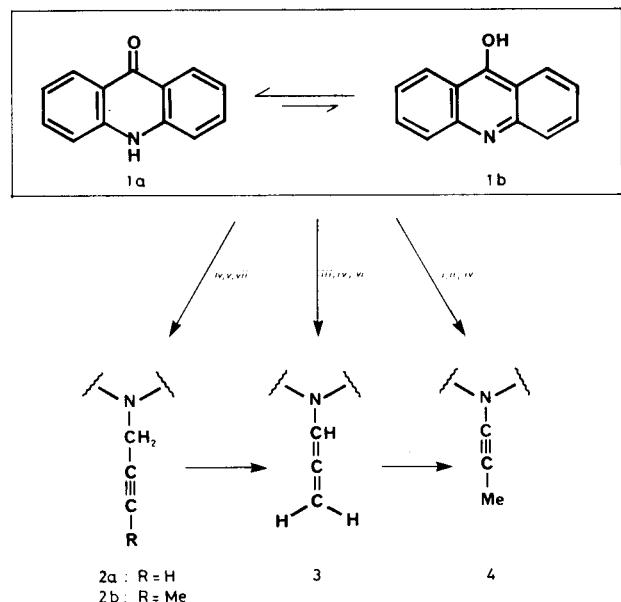
Bei der phasentransfer-katalysierten Umsetzung von 9(10H)-Acridinon mit 1-Brom-2-propin entsteht 10-(2-Propinyl)-9(10H)-acridinon. Aus diesem bilden sich via Prototropie 10-(1,2-Propadienyl)-9(10H)-acridinon und 10-(1-Propinyl)-9(10H)-acridinon. Unter den genannten Bedingungen führt 1-Brom-2-butin zu 10-(2-Butinyl)-9(10H)-acridinon, 2-Chlor-3-butin zu 10-(1-Methyl-1,2-propadienyl)-9(10H)-acridinon, 10-(1-Methyl-2-propinyl)-9(10H)-acridinon, 9-(1-Methyl-2-propinyl)-acridin und 10-[1-Methyl-3-(3,4-dimethylphenyl-2-propinyl)]-9(10H)-acridinon. Die Entstehungsweise der Produkte wird experimentell abgesichert und mit früheren Befunden verglichen.

J. Heterocyclic Chem., **26**, 1803 (1989).

Wie früher gezeigt, eröffnet die Umsetzung von Alkinylhalogeniden mit NH-, OH- und CH-aciden Edukten Zugänge zu neuartigen heterocyclischen Ringsystemen bzw. Allenen via Propinylvorstufen [3]; Prozesse, die vornehmlich dann eintreten, wenn die Reaktion phasentransfer-katalysiert (ptc) wird. In Fortsetzung dieser Studien [3a] sollte dem Synthesepotential des 9(10H)-Acridinons (**1**) mit Alkinylhalogeniden weiter nachgegangen werden [4].

Bei der ptc Umsetzung von **1** mit 1-Brom-2-propin entsteht je nach Reaktionsbedingungen und -dauer entweder ausschließlich 10-(1-Propinyl)-9(10H)-acridinon (**4**) [5], oder 10-(1,2-Propadienyl)-9(10H)-acridinon (**3**) [6] (Schema I). Den vorliegenden Versuchen zufolge bildet sich aus **1** und 1-Brom-2-propin 10-(2-Propinyl)-9(10H)-acridinon **2a**, **3** und **4**, doch können **2a** und **3** separat gewonnen werden, wenn die Reaktionsdauer variiert wird. Eine Reihe dc-kontrollierter Experimente ergaben Folgendes: Bei erhöhter Temperatur steigen die Anteile von **3** und **4**; dies beweist die Prototropie **2a** → **3** → **4** (vgl. hierzu [6] u. [7]). 1-Brom-2-butin reagiert mit **1** allein zum 10-(2-Butinyl)-9(10H)-acridinon (**2b**). Eine Prototropie war hier nicht festzustellen. Dies dürfte daran liegen, daß das Acetylen-Derivat (**2b**) energetisch stabiler ist als die **3** und **4** analogen isomeren Strukturen (vgl. [8]).

Um weitere prototrope Umlagerungen bei in situ gewonnenen terminalen Alkin-Derivaten (vgl. [9,10]) aufzuspüren, wurde 2-Chlor-3-butin in die Versuche einbezogen. Bei der Umsetzung entstand als Hauptprodukt **5** (vgl. [9]), daneben die Verbindungen **6**, **7** und **8** (Schema II). Die Struktur von **5** wurde u.a. durch ^{13}C -[^1H]-Off-Resonanzspektroskopie festgelegt. Das Produkt **5** ist das Resultat einer Prototropie von 10-(1-Methyl-2-propinyl)-9(10H)-acridinon (**6**), die sich experimentell beweisen ließ (Schema II), da sich **6** unter PTC-Bedingungen mit fort schreitender Reaktionszeit zunehmend in **5** umlagert. Offensichtlich wird die Aktivierungsenergie für die Pro-

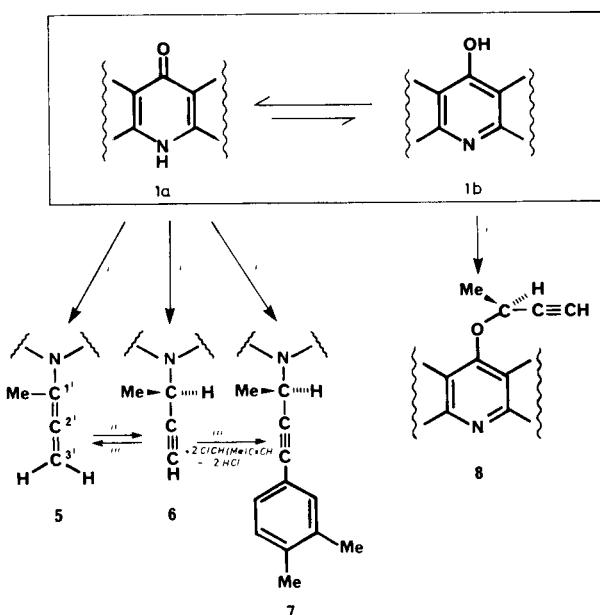


Schema I

Reagenzien: i: (→**4**), $\text{BrCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, TEBACl, 50%ige währ. KOH, Tol., 120 Std. [5]; ii: (→**4**), $\text{BrCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, TEBACl, 25%ige währ. KOH, Tol., 24 Std [6]; iii: (→**3**), $\text{BrCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, TEBACl, 12.5%ige währ. KOH, Tol., 4 Std. [6]; iv: (→**2a** + **3** + **4**), $\text{BrCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, TBABr, 12.5%ige währ. KOH, Tol., 240 Std.; v: (→**2a**), $\text{BrCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, TBABr, 5%ige währ. KOH, Tol., 72 Std.; vi: (→**3**), $\text{BrCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, TBABr, 50%ige währ. KOH, Tol., 120 Std.; vii: (→**2b**), $\text{BrCH}_2\text{C}\equiv\text{CMe}$, TBABr, 12.5%ige währ. KOH, Tol., 30 Std. TEBACl = Triethylbenzylammoniumchlorid; TBABr = Tetrabutylammoniumbromid.

totropie 2-Propin → Allen durch den PT-Katalysator gesenkt (vgl. [11]).

Die Verbindung **7** ist der Summenformel zufolge das Produkt aus einem Molekül **1** und drei (C_4H_5) Acetylen-einheiten; der Stammkörper tritt im Massenspektrum als



Schema II

Reagenzien: i: (-5 + 6 + 7 + 8) ClCH(Me)C≡CH, TBABr, 12.5%ige währ. KOH, Tol., ii: (6-5), TBABr, 12.5%ige währ. KOH, 30 Std.; iii: (6-7), ClCH(Me)C≡CH, TBABr, 12.5%ige währ. KOH, 73 Std.

Basispeak auf. Im ¹H-NMR-Spektrum sind drei nichtäquivalente Methylgruppen, von denen eine einer CH-Gruppe benachbart ist, zu sehen. Letztere liegt als hochfeldverschobenes Quadruplett bei 5.9-6.2 ppm. Das breitbandentkoppelte ¹³C-NMR-Spektrum bestätigt das C-unsubstituierte Acridonsystem; die Verschiebung des C-1'-Signals (CH-Gruppe) belegt die Nachbarschaft eines Stickstoffatoms, zudem werden die beiden Acetylenkohlenstoffe bei 78 und 84 ppm legitimiert. Die Eliminierung der Methylengruppen, der quartären C-Atome und der CH₃-Gruppen mit Hilfe der INEPT-Sequenz beweisen das unsubstituierte Grundgerüst sowie drei zusätzliche aromatische Protonen. Daneben konnte die Resonanz der N-CH-Gruppe bei 56.6 ppm festgelegt werden. Durch die Differenzspektren zwischen ¹³C-breitbandentkoppelten- und INEPT-Spektren lassen sich die quartären C-Atome zuordnen. Der Aufbau von 7 muß - wie experimentell bewiesen - über 6 verlaufen [14].

EXPERIMENTELLER TEIL

Geräte und Adsorbentien: J. Reisch, u. M. Scheer, *J. Heterocyclic Chem.*, **25** 677 (1988). - Spektren: UV (Methanol), IR (KBr) und NMR (Deuteriochloroform). - ¹³C-NMR: Bruker B-NC 12. - Fließmittel (FM): I n-Hexan/Ethylacetat (7:2), II Toluol/Ethylacetat (1:1), III Toluol/Ethylacetat (7:3), IV Toluol/Ethylacetat (8:2), V Chloroform/Aceton (9:1), VI n-Hexan/Toluol (7:1).

Darstellung von 10-(2-Propinyl)-9(10H)-acridinon (**2a**).

Verbindung **1** (1.47 g, 7.6 mmol) und 2.26 g (17 mmol) 1-Brom-2-propin wurden mit 0.81 g (2.5 mmol) Tetrabutylammoniumbromid (TBABr) in einem Gemisch aus 40 ml 5%iger KOH und 100 ml Toluol 72 Stunden bei 40° gerührt. Nach Phasentrennung wurde die währ. Phase dreimal mit je 50 ml Ethylacetat extrahiert und durch SC (FM VI) getrennt. Ausb. 900 mg **2a** (51%), Schmp. 220-223° (Methanol) (Lit. [7] 219°); DC (FM VI): R_f = 0.46; IR: 3450 (br, w, C-H), 3200 (N-C), 1620 (s, C=O), 1580 (s, C=C, Aromat.) 1490 (s, C-C), 750 (o-disubst. Aromat.) cm⁻¹; UV: λ max (log ε) = 373 (3.27), 290 (2.84), 262 sh (3.90), 253 (4.17), 234 (3.62), 213 (3.81), 202 (5.95) nm; ¹H-NMR: δ (ppm) = 2.24 (t, J = 3 Hz, 1H, C≡CH), 5.15 (d, J = 5 Hz, 2H, N-CH₂-C≡), 7.20-8.58 (m, 8H, Aromaten-H); ¹³C-NMR: δ (ppm) = 127.5 (C-1, C-8), 133.5 (C-2, C-7), 122.1 (C-3, C-6), 114.8 (C-4, C-5), 142 (C-4a,b), 124.5 (C-9a,b), 36.4 (C-10), 87.1 (C-11), 73.5 (C-12); MS: m/z = 234 (18%, M⁺ + 1), 233 (100, M⁺), 232 (44, M⁺·H⁺), 205 (11), 204 (52), 194 (84), 233-C₃H₂), 166 (50, 194-CO), 140 (21, 166-CN), 139 (16, 160-HCN). Das Produkt stimmte in allen spektralen Eigenschaften mit den Angaben der Literatur [7] überein.

Darstellung von 10-(1,2-Propadienyl)-9(10H)-acridinon (**3**).

Verbindung **1** (1.47 g, 7.6 mmol) und 2.26 g (17 mmol) 1-Brom-2-propin wurden zusammen mit 1.61 g (5 mmol) (TBABr) in einem Gemisch aus 40 ml 50%iger KOH und 100 ml Toluol 120 Stunden bei 80° gerührt. Nach Phasentrennung wurde die währ. Phase dreimal mit je 50 ml Ethylacetat extrahiert und durch SC (FM II) getrennt. Ausb. 700 mg **3** (40%), Schmp. 154-155° (Ethanol) (Lit. [6] 154°); DC (FM II): R_f = 0.56; IR: 2950 (N-C, C-H), 1950 (m, C-Allen), 1640 (C=O), 1620 (C=C), 1580 (s, C=C, Aromat.) cm⁻¹; UV: λ max (log ε) = 376 (4.14), 301 (3.14), 292 (3.48), 251 (4.67), 213 (4.40) nm; ¹H-NMR: δ (ppm) = 5.32 (d, J = 13 Hz, 2H, -C=CH₂), 6.62 (t, J = 13 Hz, 1H, N-CH=), 7.28-8.00 (m, 6H, Aromaten-H); 8.4-8.6 (dd, J = 2 Hz, 2H, 1-H u. 8-H).

Synthese von 10-(2-Propinyl)-9(10H)-acridinon (**2a**), 10-(1,2-Propadienyl)-9(10H)-acridinon (**3**) und 10-(1-Propinyl)-9(10H)-acridinon (**4**).

Verbindung **1** (1.47 g, 7.6 mmol) und 2.26 g (17 mmol) 1-Brom-2-propin wurden zusammen mit 1.61 g (5 mmol) (TBABr) in einem Gemisch aus 40 ml 12.5%iger KOH und 100 ml Toluol 10 Tage unter Rückflußsieden gerührt und der Reaktionsverlauf mit authentischen Vergleichen von **2a** und **3** dc kontrolliert. 1 g **4** (57%), Schmp. 211° (Ethanol) (Lit. [5]: 211°, Lit. [7]: 213°); DC (FM III): R_f = 0.38; ¹H-NMR: δ (ppm) = 2.25 (s, 3H, CH₃), 7.21-7.80 (m, 6H, Aromaten-H), 8.40-8.58 (dd, J = 2 Hz, 2H, 1-H u. 8-H).

Die Umsetzung von 9(10H)-Acridinon (**1**) mit 1-Brom-2-butin zu 10-(2-Butinyl)-9(10H)-acridinon (**2b**).

Verbindung **1** (1.2 g, 6.15 mmol) und 2.5 g (18.8 mmol) 1-Brom-2-butin wurden zusammen mit 0.66 g (2 mmol) TBABr in einem Gemisch aus 30 ml 12.5%iger KOH und 60 ml Toluol 30 Stunden bei einer Temperatur von 80° gerührt. Nach Phasentrennung wurde die währ. Phase mit je 30 ml Ethylacetat extrahiert. Ausb. 950 mg **2b** (62%), Schmp. 198-199° (Ethanol); DC (FM IV): R_f = 0.2; IR: 3100-2800 (br, w, N-C, C-H), 2200 (w, -C≡C-), 1635 (s, C=O), 1590 (s, C=C Aromat.), 1485 (s, C-H Deformationsschwingung (Me)) 1460, 1360, 1350, 1280, 1260,

1180, 1070, 760 (trisubst. Aromat.) cm^{-1} ; UV: λ_{max} ($\log \epsilon$) = 375 (3.83), 302 (2.99), 290 (3.29), 254 (4.58), 209 (4.58) nm; $^1\text{H-NMR}$: δ (ppm) = 1.60-1.82 (t, J = 3 Hz, 3H, Me) 4.80-5.00 (q, J = 3 Hz, 2H, N-CH₂-C≡) 7.12-7.88 (m, 6H, Aromaten-H); 8.40-8.58 (dd, J = 2 Hz, 2H, 1-H, 8-H); $^{13}\text{C-NMR}$: δ (ppm) = 13.5 (Me), 37.3 (C-1'), 75.6 (C-2'), 81.8 (C-3'), 114.7 (C-4, C-5), 121.5 (C-3, C-6), 122.7 (C-8a, C-9a), 127.8 (C-1, C-8), 134.0 (C-2, C-7), 141.8 (C-5a, C-10a), 178.2 (C-9); MS: m/z = 248 (22, M⁺+1), 247 (100, M⁺), 232 (44), 218 (30), 204 (28), 195 (64), 194 (86), 166 (80), 140 (36), 115 (12).

Anal. Ber. für C₁₇H₁₃NO: C, 82.5; H, 5.26; N, 5.7. Gef: C, 82.0; H, 5.22; N, 5.7.

Die Umsetzung von 9(10H)-Acridinon (**1**) mit 2-Chlor-3-butin.

Verbindung **1** (12 g, 61.5 mmol) und 15.2 g (173 mmol) 2-Chlor-3-butin wurden, wie bei der Herstellung von **2a**, **3** u. **4** beschrieben, unter Rückflußsieden 72 Stunden gerührt und die organische Phase abgetrennt. Mehrmaliges Extrahieren der wäsr. Phase mit Ethylacetat und Chloroform ergab ein Produktgemisch (15.3 g), das durch SC (FM IV) getrennt wurde.

10-(1-Methyl-1,2-propadienyl)-9(10H)-acridinon (**5**).

Ausb. 10 g **5** (65 %), Schmp. 128-129° (Ethanol); DC (FM IV): R_f = 0.46; IR: 3000-2800 (N-C, C-H), 1940 (m, Allen), 1640 (s, C=O), 1600 (s, C=C Aromat.) cm^{-1} ; UV: λ_{max} ($\log \epsilon$) = 375 (4.11), 302 (3.17), 291 (3.54), 255 (4.66) nm; $^1\text{H-NMR}$: δ (ppm) = 1.7-1.8 (t, J = 4 Hz, 3H, N-C(CH₃)=C=), 4.7-4.8 (q, J = 4 Hz, 2H, N-C(Me)=C=CH₂), 6.6-7.1 (m, 6H, Aromaten-H), 8.2-8.4 (dd, J = 2 Hz, 2H, Aromaten-H); $^{13}\text{C-NMR}$: δ (ppm) = 17.3 (q, C-4'), 80.0 (t, C-3'), 116.0 (C-4, C-5), 121.0 (C-3, C-6), 123.0 (C-8a, C-9a), 129.0 (C-1, C-8), 133.6 (C-2, C-7), 141.3 (C-5a, C-10a), 177.5 (C-9), 209 (C-2'); MS: m/z = 247 (60 %, M⁺), 246 (94, M⁺-H⁰), 232 (100, M⁺-Me), 218 (92), 204 (10), 124 (8), 166 (32), 140 (34).

Anal. Ber. für C₁₇H₁₃NO: C, 82.5; H, 5.30; N, 5.7. Gef: C, 82.5; H, 5.30; N, 5.7.

10-(1-Methyl-2-propinyl)-9(10H)-acridinon (**6**).

Ausb. 700 mg **6** (5 %), Schmp. 210° (Ethanol); DC (FM IV): R_f = 0.50; IR: 3000-2800 (m, N-C, C-H), 1640 (s, C=O), 1600 (C=C Aromat.) 750 (o-disubst. Aromat.) cm^{-1} ; UV: λ_{max} ($\log \epsilon$) = 375 (3.97), 303 (3.24), 290 (3.51), 252 (4.69), 213 (4.32) nm; $^1\text{H-NMR}$: δ (ppm) = 1.60-1.80 (d, J = 6 Hz, 3H, CH₃), 2.20 (d, J = 3 Hz, 1H, C≡CH), 5.8-6.2 (m, J = 6 u. 3 Hz, 1H, N-CH(Me)-C≡CH), 7.2-8.6 (m, 8H, Aromaten-H); $^{13}\text{C-NMR}$: δ (ppm) = 20.2 (C-4'), 56.5 (C-1'), 76.1 (C-3'), 84.4 (C-2'), 116.1 (C-4, C-5), 121.4 (C-3, C-6), 129.7 (C-1, C-8), 132.9 (C-2, C-7), 136.0 (C-5a, C-10a), 176.5 (C-9); MS: m/z = 248 (9 %, M⁺+1), 247 (46, M⁺), 232 (20, M⁺-15), 218 (21), 195 (100), 167 (18), 166 (20).

Anal. Ber. für C₁₇H₁₃NO: C, 82.5; H, 5.30; N, 5.7. Gef: C, 83.2; H, 5.50; N, 5.7.

Basenkatalysierte Prototropie von 10-(1-Methyl-2-propinyl)-9(10H)-acridinon (**6**) zu 10-(1-Methyl-1,2-propadienyl)-9(10H)-acridinon (**5**).

Verbindung **6** (450 mg, 1.82 mmol) wurde in 10 ml 12.5 % iger KOH, 30 ml Toluol und 30 mg (0.09 mmol) TBABr unter Rückfluß erhitzt. Nach 30 Stunden war die Umlagerung von **6**-**5** zu ca. 95 % erfolgt. DC (FM IV): R_f = 0.46. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Reaktionsprodukts ist mit dem von **5** identisch.

9-(1-Methyl-2-propinyl)-acridin (**8**).

Ausb. 900 mg **8** (6 %), Schmp. 83-84° (Chloroform) gelbgrüne Kristalle; DC (FM IV): R_f = 0.1; IR: 3400 (m, ≡CH), 2900 (N-C,

C-H), 1630 (s, N=C), 1600 (C=C Aromat.) 1100, 900, 750 cm^{-1} ; UV: λ_{max} ($\log \epsilon$) = 377 (4.21), 306 (3.43), 293 (3.72), 281 (3.75), 252 (3.66) nm; $^1\text{H-NMR}$: δ (ppm) = 1.9-2.0 (d, J = 8 Hz, 3H, CH₃), 2.5 (d, J = 2 Hz, 1H, -C≡CH), 5.2-5.4 (q, J = 2 u. 8 Hz, 1H, -O-CH(Me)-C≡CH), 7.2-8.6 (m, 8H, Aromaten-H); $^{13}\text{C-NMR}$: δ (ppm) = 22.7 (C-4'), 71.8 (C-1'), 76.0 (C-3'), 82.2 (C-2'), 120.0 (C-8a, C-9a), 123.9 (C-4, C-5), 125.0 (C-3, C-6), 129.4 (C-1), 130.3 (C-8), 133.7 (C-2, C-7), 150.3 (C-5a, C-10a), 159.05 (C-9); MS: m/z = 248 (3 %, M⁺+1), 247 (22, M⁺), 232 (13, M⁺-15), 218 (10), 204 (10), 195 (100, M⁺-C₄H₅), 167 (22, 195-CO), 166 (40, 167-H), 140 (24, 166-HCN).

Anal. Ber. für C₁₇H₁₃NO: C, 82.6; H, 5.30; N, 5.7. Gef: C, 82.6; H, 5.48; N, 5.7.

10-[1-Methyl-3-(3,4-dimethylphenyl-2-propinyl)]-9(10H)-acridinon (**7**).

Ausb. 200 mg **7** (1 %), Schmp.: 184-185° (Ethanol); DC (FM IV): R_f = 0.51; IR: 2990 (br, w, N-C, C-H), 2210 (w, -C≡C-) 1640 (s, C=O), 1600 (s, C=C Aromat.) 1480 (s, C-H-Deformations-schwingung (Me)), 750 (s, trisubst. Aromat.) cm^{-1} ; UV: λ_{max} ($\log \epsilon$) = 381 (3.89), 302 (3.24), 292 (3.54), 253 (4.73), 209 (4.73) nm; $^1\text{H-NMR}$: δ (ppm) = 1.5 (s, 3H, 3'-CH₃), 2.0 (s, 3H, 4''-CH₃), 2.1-2.2 (d, 3H, N-CH(CH₃)-C≡C), 5.9-6.1 (q, 1H, N-CH(Me)-C≡C), 6.8 (m, 1H, 2''-H), 7.2 (m, 3H, Aromaten-H), 7.4 (m, 4H, Aromaten-H), 7.6 (m, 1H, 5''-H), 8.4 (m, 2H, 1-H, 8-H); $^{13}\text{C-NMR}$: δ (ppm) = 4.3 (1'-Me), 17.3 (3'-Me, 20.2 (4''-Me)), 56.6 (C-1'), 79.6 (C-3'), 85.8 (C-2'), 16.1 (C-4, C-5), 121.4 (C-2, C-7), 121.7 (C-8a, C-9a), 123.3 (C-1'), 127.8 (C-3, C-6), 129.7 (C-2'), 130.8 (C-5'), 131.5 (C-6'), 132.9 (C-1, C-8), 136.5 (C-3''), 138.4 (C-4''), 142.1 (C-5a, C-10a), 178.3 (C-9); MS: m/z = 352 (10 %, M⁺+1), 351 (38, M⁺), 196 (20, M⁺+1-C₁₂H₁₃), 195 (80, 196-H), 166 (10, 195-CO), 157 (100, M⁺-Acridon), 142 (56, C₁₁H₁₀), 141 (42, C₁₁H₉), 128 (24, C₁₀H₈), 115 (10, C₉H₇), usw.: Massenfeinbest. (M⁺, C₂₅H₂₁NO): Ber.: 351.1630. Gef: 351.1624.

Prototropie von 10-(1-Methyl-1,2-propadienyl)-9(10H)-acridinon (**5**) zu 10-(1-Methyl-2-propinyl)-9(10H)-acridinon (**6**) und Reaktion mit 2-Chlor-3-butin zum 10-[1-Methyl-3-(3,4-dimethylphenyl-3-propinyl)]-9(10H)-acridinon (**7**).

Verbindung **5** (1 g, 4.05 mmol) wurde mit 250 mg (0.78 mmol) TBABr in 30 ml 12.5 % iger KOH und 60 ml Toluol mit 2.5 g (28 mmol) 2-Chlor-3-butin unter Rückfluß 73 Stunden erhitzt und der Reaktionsverlauf mit authentischem **5**, **6** und **7** überprüft. Den DC-Untersuchungen nach entstand **7** in ca. 1 % Ausb. (FM IV: R_f = 0.51; FM V: R_f = 0.46; FM VI: R_f = 0.2).

Literatur und Fußnoten

[1] 11. Mitt. J. Reisch, R. A. Salehi-Artimani und G. Henkel, *Monatsh. Chem.*, im Druck.

[2] Teil der Dissertation, Münster, 1988.

[3a] J. Reisch und R. A. Salehi-Artimani, *Monatsh. Chem.*, **116**, 1099 (1985); [b] J. Reisch und A. Bathe, *J. Heterocyclic Chem.*, **24**, 1409 (1987); [c] J. Reisch, R. A. Salehi-Artimani und G. Henkel, *Monatsh. Chem.*, im Druck; [d] J. Reisch und M. Scheer, *J. Heterocyclic Chem.*, **25**, 677 (1988); [e] J. Reisch, H. Labitzke und A. Bathe, *Arch. Pharm.* (Weinheim), **321**, 247 (1988).

[4] Die Untersuchungen wurden auch im Hinblick auf das breite Wirkungsspektrum der 9(10H)-Acridinone durchgeführt (vgl. hierzu: J. Reisch, K. Szendrei, I. Novak und E. Minker, *Sci. Pharm. (Wien)*, **40**, 161 (1972) sowie die in [5] und [6] aufgeführten diesbezüglichen Zitate).

[5] J. P. Galy, J. Elguero, E. J. Vincent, A. M. Galy und J. Barbe, *Synthesis*, 944 (1979).

[6] A. Mahamoud, J. P. Galy, E. J. Vincent und J. Barbe, *Synthesis*, 917 (1981).

[7] A. R. Katritzky und W. H. Ramer, *J. Org. Chem.*, **50**, 852 (1985).

[8] V. Jäger in "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl, Hrsg.), 4. Aufl., Bd. V/2a, S. 282, Thieme Verlag Stuttgart 1977.

[9] Wie aus der thermodynamischen Stabilität von Acetylenen und Allenen hervorgeht, sind 2-Propinyl-Derivate aufgrund Hyperkonjugation instabiler als die zugehörigen 1-Propinyl-Derivate [8]. Auch die entsprechenden Allene sind stabiler als die genannten terminalen Alkine, womit die höhere Ausbeute von **5** zu erklären ist.

[10] H. F. Schuster und G. M. Coppola, "Allenes in Organic Synthesis", J. Wiley and Sons, New York, 1984.

[11] J. Andrés, R. Cardenas und O. Tapia, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*, 363 (1985).

[12] Beim Ether **8** wurde überprüft, ob das Molekül zu Umlagerungen befähigt ist (vgl. hierzu R. P. Lutz, *Chem. Rev.*, **84**, 205 (1984). Versuche in dieser Richtung in den Systemen $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Ag}/\text{Benzol}$, $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2/\text{CHCl}_3$, $\text{AgBF}_4/\text{CHCl}_3$ sowie in Diethylanilin schlugen fehl, die Reaktionen führten meist über eine Etherspaltung zu **1** (sh. R. A. Salehi-Artimani, Dissertation Münster 1988).

[13] 1-Brom-2-propin reagiert auch unter konventionellen Bedingungen allein unter *N*-Substitution (vgl. hierzu [7] sowie S. K. Chatopadhyay, B. K. Sen und K. C. Majumdar, *J. Indian Chem. Soc.*, **64**, 313

(1987)).

[14] Die Schritte, die zum Aufbau und zur Verknüpfung bzw. zur Verknüpfung und zum Aufbau des Arylsubstituenten führen, sind noch unklar (sh. hierzu R. A. Salehi-Artimani, Dissertation Münster 1988).

English Summary.

By the phase transfer catalyzed reaction of $9(10H)$ -acridinone with 1-bromo-2-propyne, $10(2\text{-propynyl})-9(10H)$ -acridinone is synthesized. As prototropic rearrangement products of this $10(1,2\text{-propadienyl})-9(10H)$ -acridinone and $10(1\text{-propynyl})-9(10H)$ -acridinone are obtained. Under the given conditions 1-bromo-2-butyne leads to $10(2\text{-butynyl})-9(10H)$ -acridinone and 2-chloro-3-butyne leads to $10(1\text{-methyl-1,2-propadienyl})-9(10H)$ -acridinone, $10(1\text{-methyl-2-propynyl})-9(10H)$ -acridinone, $9(1\text{-methyl-2-propynyoxy})$ acridine and $10[1\text{-methyl-3-(3,4-dimethylphenyl-2-propynyl)}]-9(10H)$ -acridinone. The formation of the products is experimentally confirmed and with published work compared.