

Gerhard W. Fischer*)

Vinyloge Acylverbindungen, VII¹⁾

Synthese und reaktives Verhalten vinyloger N-Acyl-pyridiniumsalze

Aus dem Institut für Biophysik der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin,
Berlin-Buch

(Eingegangen am 19. Mai 1970)

Die Addition mineralaurer Pyridinsalze an Propargylaldehyd führt zu *N*-[2-Formyl-vinyl]-pyridiniumsalzen 7. Entsprechende *N*-[2-Acyl-vinyl]-pyridiniumsalze 10–13 sowie 15 resultieren aus β -Chlor-vinylketonen und Pyridin bzw. substituierten Pyridinen. Verbindungen dieses Typs repräsentieren vinyloge *N*-Acyl-pyridiniumsalze und zeichnen sich durch den leichten nucleophilen Ersatz des Pyridinrestes aus: Mit primären und sekundären aromatischen Aminen reagieren sie zu *N*-[2-Acyl-vinyl]-aminen 21, mit Hydrazinen zu Pyrazolen 22, mit Ammoniumacetat/Eisessig zu substituierten Pyridinen 23 und Bis-[2-acyl-vinyl]-aminen 24, mit Natriumsulfid zu Bis-[2-acyl-vinyl]-sulfiden 26 bzw. 28, mit Carboxylaten zu [2-Acyl-vinyl]-estern 27 und mit Natriumazid zu [2-Acyl-vinyl]-aziden 29 bzw. 30.

Vinylogous Acyl Compounds, VII¹⁾

Synthesis and Reactive Behaviour of Vinylogous *N*-Acylpyridinium Salts

Addition of mineral acid salts of pyridines to propargyl aldehyde yields *N*-(2-formylvinyl)-pyridinium salts 7. Related *N*-(2-acylvinyl)-pyridinium salts 10–13 and 15 result from the reaction of β -chlorovinyl ketones with pyridine or substituted pyridines. Compounds of this type represent vinylogous *N*-acylpyridinium salts and are accessible to facile nucleophilic replacement of the pyridine residue: with primary and secondary aromatic amines the reaction gives *N*-(2-acylvinyl)-amines 21; with hydrazines, pyrazoles 22; with ammonium acetate/acetic acid, substituted pyridines 23 and bis(2-acylvinyl)-amines 24; with sodium sulfide, bis(2-acylvinyl)-sulfides 26 and 28; with carboxylates, 2-acylvinyl esters 27; and with sodium azide, 2-acylvinyl azides 29 and 30.

1946 berichteten Jakubovitch und Merkulova²⁾ über ein aus Pyridin und Methyl- $[\beta$ -chlorvinyl]-keton, $\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COCH}_3$, resultierendes Salz der Bruttozusammensetzung $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}[\text{Cl}]$, das auf Grund von Hydrierungsversuchen (Aufnahme von 2 Moll. Wasserstoff unter Bildung von Pyridin) als ein aus Pyridin-hydrochlorid und einem nicht näher definierten Rest $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ bestehender Komplex 1 angesprochen wurde. Nachdem bereits Nesmejanov und Mitarbb.³⁾ 1950 darauf hingewiesen hatten, daß es sich hierbei wahrscheinlich um ein

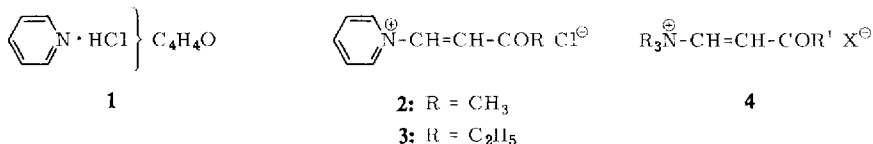
*) Neue Adresse: Forschungsstelle für Chemische Toxikologie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, 1115 Berlin-Buch, Lindenberger Weg 70.

¹⁾ VI. Mitteil.: G. W. Fischer, Kh. Lohs und M. Zschiesche, Z. Chem. 9, 379 (1969).

²⁾ A. J. Jakubovitch und E. N. Merkulova, J. allg. Chem. (russ.) 16, 55 (1946), C. A. 41, 91 (1947).

³⁾ A. N. Nesmejanov, N. K. Kochetkov und M. I. Rybinskaja, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1950, 350, C. A. 45, 1585 (1951).

quartäres Pyridiniumsalz der Struktur **2** handelt, formulierten kurz darauf *Hills* und *McQuillin*⁴⁾ eine analog aus Pyridin und Äthyl-[β -chlor-vinyl]-keton erhaltene Verbindung als Quartärsalz **3**. Ein entsprechendes *N*-[2-Benzoyl-vinyl]-pyridiniumchlorid (**10a**) stellten später



unabhängig voneinander *Cavallito*⁵⁾ aus Pyridin-hydrochlorid und Phenyläthynylketon sowie *Kochetkov* und Mitarbb.⁶⁾ aus Pyridin und [β -Chlor-vinyl]-phenyl-keton dar (s. Abschn. II).

Über das reaktive Verhalten derartiger Pyridiniumsalze ist bisher nur wenig bekannt; eine Notiz von *Hills* und *McQuillin*⁴⁾ betrifft die Umsetzung von **3** mit dem Natriumsalz des 2-Methyl-cyclohexanons, eine von *Benson* und *Pohland*⁷⁾ die Überführung von **2** in das Oxim. Besser untersucht sind dagegen die vergleichbaren *N,N,N*-Trialkyl-*N*-[2-acyl-vinyl]-ammoniumsalze **4**⁸⁾, die als Vinyloge der erstmals von *Klages* und *Zange*⁹⁾ dargestellten Carbonamidiumsalze¹⁰⁾ interpretiert werden können. Wie diese sollten die entsprechend als vinyloge *N*-Acyl-pyridiniumsalze auffaßbaren Verbindungen vom Typ **2/3** bzw. **10** einen leichten nucleophilen Austausch der quartären Stickstoff-Funktion gestatten, darüberhinaus aber auch anderen typischen Reaktionen elektronegativ *N*-substituierter Pyridiniumsalze¹¹⁾ zugänglich sein.

Die vorliegende Mitteilung beschreibt die Synthese und die spektralen Eigenschaften neuer *N*-[2-Acyl-vinyl]-pyridiniumsalze sowie verschiedene unter Substitution des Pyridinrestes verlaufende Reaktionen. Über andere Reaktionsweisen dieser Verbindungsklasse¹²⁾ wird gesondert berichtet¹³⁾.

I. Synthese vinyloger *N*-Formyl-pyridiniumsalze¹⁴⁾

Wie in einer vorangegangenen Mitteilung¹⁵⁾ dargelegt, eröffnet die Addition von mineral-sauren Salzen tertiärer aliphatischer Amine an Propargylaldehyd den Zugang zu vinylogenen *N,N,N*-Trialkyl-formamidiumsalzen **4** ($\text{R} = \text{Alkyl}$, $\text{R}' = \text{H}$). Dieses

4) *P. R. Hills* und *F. J. McQuillin*, *J. chem. Soc. [London]* **1953**, 4060.

5) *C. J. Cavallito*, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 4159 (1955).

6) *V. T. Klimko*, *A. J. Chorlin*, *V. A. Michalev*, *A. P. Skoldinov* und *N. K. Kochetkov*, *J. allg. Chem. (russ.)* **27**, 62 (1957), *C. A.* **51**, 1202 (1957).

7) *W. R. Benson* und *A. E. Pohland*, *J. org. Chemistry* **30**, 1129 (1965).

8) Überblick in *A. E. Pohland* und *W. R. Benson*, *Chem. Reviews* **66**, 162 (1966), und zwar S. 172–173.

9) *F. Klages* und *E. Zange*, *Liebigs Ann. Chem.* **607**, 35 (1957).

10) Der Nomenklatur für Oniumsalze (vgl. *H. Remy*, *Angew. Chem.* **68**, 612 (1956)) folgend, werden quartäre *N*-Acyl-ammoniumsalze der Struktur $\text{R}_3\text{N}^+ - \text{COR}' \text{X}^-$ als Carbonamidiumsalze bezeichnet⁹⁾.

11) Zusammenfassungen über Pyridiniumsalze: *F. Kröhnke*, *Angew. Chem.* **65**, 605 (1953); *F. Kröhnke* und *W. Zecher*, ebenda **74**, 811 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* **1**, 626 (1962); *F. Kröhnke*, *Angew. Chem.* **75**, 181, 317 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 225, 380 (1963).

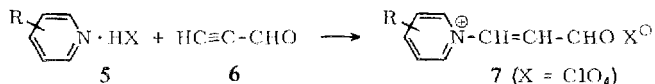
12) Bisherige Mitteil.: 12a) *G. W. Fischer*, *Z. Chem.* **8**, 379 (1968); 12b) ebenda **9**, 300 (1969).

13) Vgl. VIII. Mitteil. dieser Reihe: *G. W. Fischer*, *Chem. Ber.* **103**, 3489 (1970), nachstehend.

14) Vorläufige Mitteil.: *G. W. Fischer*, *Z. Chem.* **8**, 269 (1968).

15) *G. W. Fischer*, *Chem. Ber.* **102**, 2609 (1969).

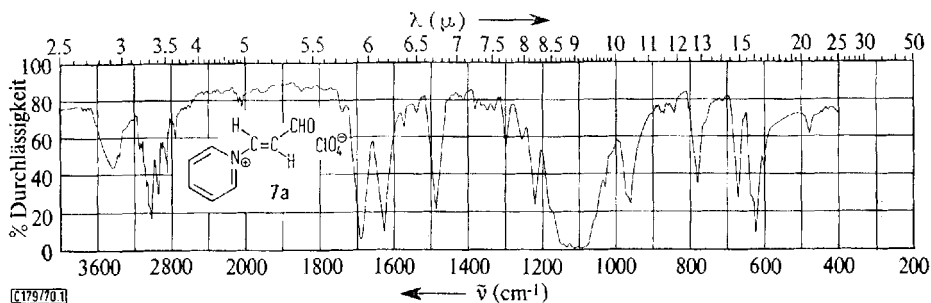
Verfahren läßt sich glatt auf aromatische Amine vom Pyridin-Typ übertragen, die in Form ihrer mineral-sauren Salze **5** mit Propargylaldehyd (**6**) zu *N*-[2-Formyl-vinyl]-pyridiniumsalzen **7** reagieren:



	R
a	H
b	2-CH ₃
c	3-CH ₃

Die exotherm verlaufenden Umsetzungen werden durch geringe Mengen des jeweiligen freien Pyridins katalysiert. Zweckmäßig setzt man Pyridin-hydrochloride in äthanolischer Lösung ein und isoliert die gebildeten Quartärsalze **7** als schwerer lösliche, gut kristallisierende Perchlorate.

Die Struktur der vinylogenen *N*-Formyl-pyridiniumsalze **7** wird durch IR-, NMR- und UV-Spektren belegt. Charakteristische IR-Banden bei 955—960/cm (CH-Wagging-schwingung) sowie NMR-Kopplungskonstanten $J_{\text{HC}-\text{CH}} = 14$ Hz kennzeichnen **7a—c** als *trans*-konfigurierte Verbindungen und weisen damit für die *N*-Formyl-vinylie- rung von Pyridinsalzen den gleichen sterischen Verlauf aus, wie er für die



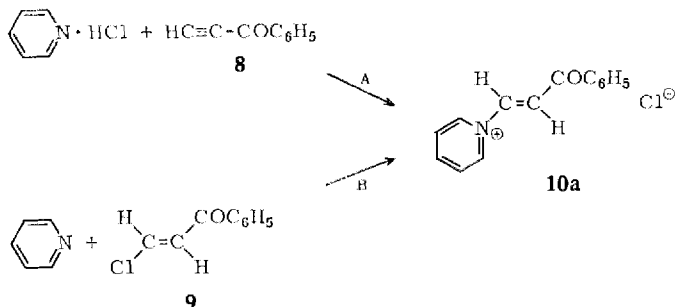
Abbild. 1. IR-Spektrum des *N*-[2-Formyl-vinyl]-pyridiniumperchlorates (**7a**) (in KBr)

analoge, zu vinylogenen Trialkyl-formamidiums Salzen **4** (R = Alkyl, R' = H) führende Reaktion gefunden wurde¹⁵⁾ (vgl. auch Abschn. II). Dem als Beispiel aufgeführten IR-Spektrum von **7a** (Abbild. 1) sind ferner die Frequenzen für $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ bei 1628 und $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ bei 1690/cm sowie die CH-Valenzschwingungen der Aldehydgruppe bei 2745 und 2850/cm zu entnehmen. Die UV-Spektren werden zusammenfassend in Abschn. III diskutiert.

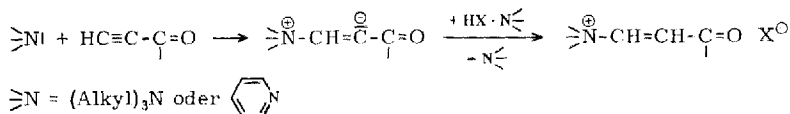
II. Synthese vinyloger *N*-Acyl-pyridiniumsalze¹⁴⁾

Setzt man in einer der *N*-Formylvinylie- rung zu **7** entsprechenden Reaktion Pyridin-hydrochlorid nach *Cavallito*⁵⁾ mit Phenyläthynylketon (**8**) um (Weg A), so resultiert eine Verbindung, die sich mit dem nach *Kochetkov* und Mitarbb.⁶⁾ aus Pyridin und

trans-[β -Chlor-vinyl]-phenyl-keton (**9**) (gemäß Weg B) erhältlichen Quartärsalz **10a** als identisch erweist und spektroskopischen Befunden zufolge (CH-Waggingsschwingung bei 955/cm) *trans*-konfiguriert vorliegt:



Reaktion A sowie die bereits erwähnten *trans*-Formylvinylierungen mittels Propargylaldehyd (s. Abschn. I) sprechen für einen generellen *trans*-Verlauf bei der Anlagerung tert. Aminsals an aktivierte monosubstituierte Acetylene. Die Katalyse durch freies tertiäres Amin deutet darauf hin, daß sich in Analogie zu anderen nucleophilen Additionen an aktivierte $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindungen¹⁶⁾ zunächst ein dipolarer Primärkomplex bildet, der sich dann durch Aufnahme eines Protons stabilisiert:



Andere bisher bekannte Reaktionen von Pyridinen mit Äthinyilverbindungen betreffen zumeist Umsetzungen mit Acetylendicarbonsäureestern; in diesen Fällen stabilisiert sich der dipolare Primärkomplex entweder unter Umlagerung, Cyclisierung oder Weiterreaktion mit einem zweiten Molekül der Acetylenverbindung¹⁶⁾.

Die Retention der *trans*-Anordnung bei Reaktion B findet ihre Parallele im *trans*-Verlauf der entsprechenden Umsetzung mit tertiären aliphatischen Aminen^{17,18)}, den *Benson* und *Pohland*¹⁷⁾ auf einen konjugierten Additions-Eliminierungs-Mechanismus zurückführen. Ein über **8** verlaufender Eliminierungs-Additions-Mechanismus, wie er z. B. kürzlich bei der Reaktion von *cis*- β -Halogen-vinylketonen mit Methylat gefunden wurde¹⁹⁾, ist auf Grund der raschen und exothermen Umsetzung auszuschließen, da *cis*-Eliminierungen bei Halogenolefinen nur schwierig vonstatten gehen²⁰⁾.

Zur eingehenderen Untersuchung ihrer chemischen und spektroskopischen Eigenschaften wurde eine Reihe weiterer *N*-[2-Acyl-vinyl]-pyridiniumsalze dargestellt. Entsprechend Reaktion B resultieren unter Standardbedingungen (Raumtemperatur, Toluol als Reaktionsmedium) aus substituierten [β -Chlor-vinyl]-aryl-ketonen und Pyridin in hohen Ausbeuten die Verbindungen **10b–k**.

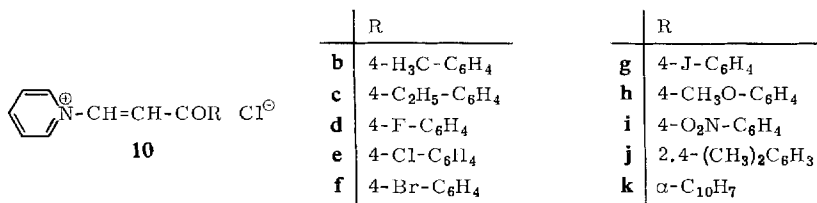
¹⁶⁾ Zusammenfassende Darstellung: *E. Winterfeldt*, *Angew. Chem.* **79**, 389 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 423 (1967).

¹⁷⁾ *W. R. Benson* und *A. E. Pohland*, *J. org. Chemistry* **29**, 385 (1964).

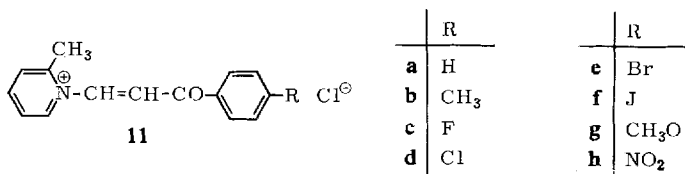
¹⁸⁾ *G. W. Fischer* und *Kh. Lohs*, *Chem. Ber.* **103**, 440 (1970).

¹⁹⁾ *D. Landini*, *F. Montanari*, *G. Modena* und *F. Naso*, *J. chem. Soc. [London]* **B** **1969**, 243.

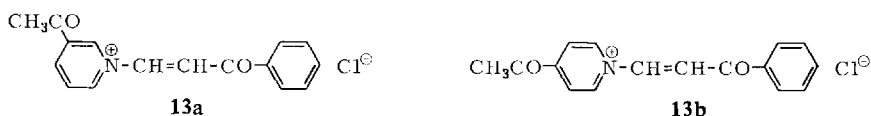
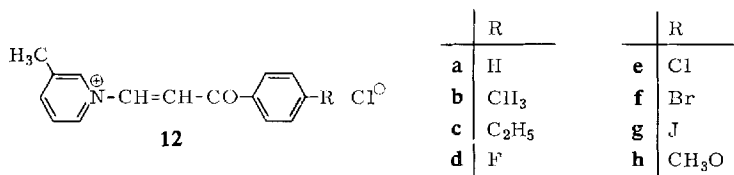
²⁰⁾ Übersicht: *G. Köbrich*, *Angew. Chem.* **77**, 75 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 47 (1965).



Bei der analogen *N*-Acylvinylierung des 2-Picolins zu den Pyridiniumsalzen **11a–h** entstehen Spuren tieffarbiger öliger Nebenprodukte. Im Falle des 4-Picolins gewinnt die Bildung derartiger, vorerst nicht näher untersuchter Farbstoffe²¹⁾ die Oberhand, so daß keine Quartärsalze isoliert werden konnten.

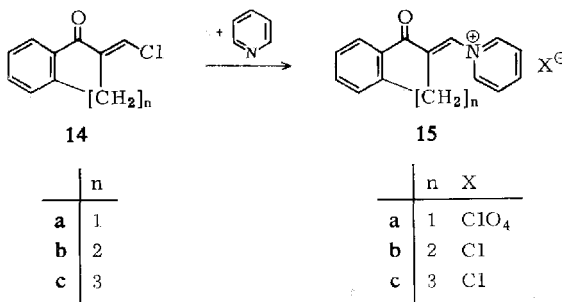


3-Picolin setzt sich hingegen mit β-Chlor-vinylketonen glatt zu 3-Methyl-*N*-[2-acylvinyl]-pyridiniumchloriden **12** um. In etwas geringerer Ausbeute bilden sich aus [β-Chlor-vinyl]-phenyl-keton und 3- bzw. 4-Acetyl-pyridin die Quartärsalze **13a** und **13b**.

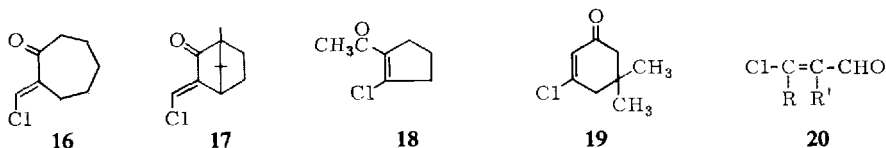


Von den cyclischen β-Chlor-vinylketonen **14** reagiert unter gleichen Bedingungen nur das 2-Chlormethylen-indanon-(1) (**14a**) in faßbarer Menge (14%) zu einem als Perchlorat **15a** isolierten Pyridiniumsalz. Die thermisch stabileren Chlormethylen-Verbindungen **14b** und **14c** erlauben jedoch eine direkte Umsetzung mit überschüssigem Pyridin bei 115–120°, wodurch **15b** und **15c** in ca. 75proz. Ausbeute zugänglich werden.

²¹⁾ Die Bildung tieffarbiger, unbeständiger 2- bzw. 4-Alkyliden-*N*-alkyl-dihydro-pyridine („Pyridon-methide“²²⁾) aus *N*.2- bzw. *N*.4-Dialkyl-pyridiniumsalzen²³⁾ läßt auch im vorliegenden Falle Anhydrobasen dieses Typs bzw. deren Folgeprodukte vermuten; hierfür spricht insbesondere die leichte Deprotonierung der aus 4-[4-Nitro-benzyl]-pyridin und β-Chlor-vinylketonen resultierenden Pyridiniumsalze zu definierten, kristallin isolierbaren Anhydrobasen^{12b)}. Vgl. ferner l. c.^{36e)}, S. 219, Tab. III, Fußnote a).



Alicyclische Chlormethylen-ketone wie 2-Chlormethylen-cycloheptanon-(1) (**16**) und 3-Chlormethylen-campher (**17**), Halogenketone vom Typ **18** und **19** sowie substituierte β -Chlor-acroleine **20** ($R, R' = \text{Alkyl; Aryl; } [CH_2]_n, n = 3-6$) sind nicht zur Bildung von Pyridiniumsalzen befähigt.



Das gegenüber Pyridin ($K_B = 1.7 \cdot 10^{-9}$ ²⁴⁾) um mehrere Größenordnungen stärker basische Trimethylamin ($K_B = 5.57 \cdot 10^{-5}$ ²⁵⁾) reagiert zwar noch mit **16** und **17** zu entsprechenden Quartärsalzen ^{26,27)}, unter gleichen Bedingungen jedoch ebenfalls nicht mit den am Reaktionszentrum substituierten Vertretern **18**—**20** ^{17,28,29)}. Dieses Verhalten findet eine Parallele in der stark reduzierten Bereitschaft α - oder β -alkylsubstituierter Vinylketone zu *Michael*-Additionen ³⁰⁾: In beiden Fällen schirmen die Alkylreste das Reaktionszentrum nicht nur räumlich ab, sondern erniedrigen auf Grund ihres (+)-I-Effektes auch dessen positive Teiladung ³¹⁾.

III. Diskussion der UV-Spektren

N-[2-Formyl-vinyl]-pyridiniumperchlorat (**7a**) ist mit Zimtaldehyd ³²⁾, *N*-[2-Benzoyl-vinyl]-pyridiniumchlorid (**10a**) mit Benzylidenacetophenon ³³⁾ iso- π -elektronisch. Während sich jedoch bei den carbocyclischen Vertretern die Konjugation des α,β -ungesättigten Carbonylsystems mit dem Phenylrest in einer drastischen bathochromen

²²⁾ O. Mumm und G. Hingst, Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 2301 (1923).

²³⁾ H. Decker, Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 2493 (1905).

²⁴⁾ A. Gero und J. J. Markham, J. org. Chemistry **16**, 1835 (1952).

²⁵⁾ H. K. Hull, J. Amer. chem. Soc. **79**, 5441 (1957).

²⁶⁾ G. W. Fischer, Z. Chem. **9**, 335 (1969).

²⁷⁾ H. Rupe und W. Kussmaul, Helv. chim. Acta **3**, 515 (1920).

²⁸⁾ N. K. Kochetkov, E. J. Nifantjev und V. Schibajev, J. allg. Chem. (russ.) **30**, 2275 (1960), C. A. **55**, 8366 (1961).

²⁹⁾ W. R. Benson und A. E. Pohland, J. org. Chemistry **30**, 1126 (1965).

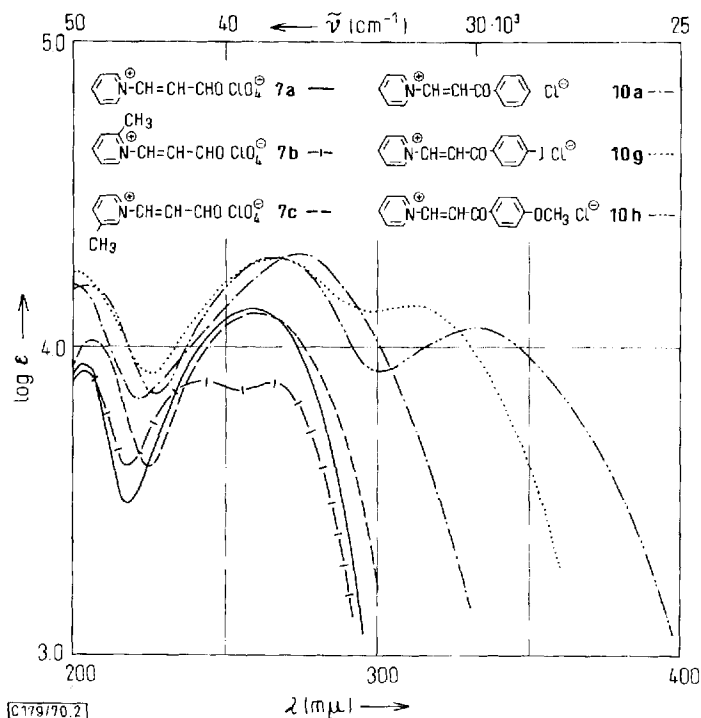
³⁰⁾ Vgl. H. Becker, Einführung in die Elektronentheorie organisch-chemischer Reaktionen, S. 315, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1961.

³¹⁾ Zur Reaktivität substituierter β -Chlor-vinylketone s. auch l. c. ⁸⁾, und zwar S. 182, 185, 187 und 193.

³²⁾ UV-Spektrum DMS: UV-Katalog organischer Verbindungen, Bd. III, Spektrum D10/40, Verlag Chemie, Weinheim; Butterworth, London 1967.

³³⁾ UV-Spektrum: s. l. c. ³²⁾, Spektrum D11/7.

Verschiebung der Hauptbande äußert³⁴⁾, liegt den UV-Spektren der entsprechenden Pyridiniumsalze im wesentlichen die Absorption des Pyridiniumions mit seinen beiden $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen bei 201 m μ ($\log \epsilon$ 3.48) und 256 m μ ($\log \epsilon$ 3.74)³⁵⁾ zugrunde. Wie aus Abbild. 2 ersichtlich, bewirkt die *N*-[2-Formyl-vinyl]-Gruppe im Falle von **7a** und



Abbild. 2. UV-Spektren der Verbindungen **7a–c** ($c = 10^{-4}$ Mol/l), **10a**, **10g** und **10h** ($c = 5 \cdot 10^{-5}$ Mol/l) in wäßriger Lösung

7c lediglich eine Extinktionserhöhung, insbesondere der langwelligeren Bande. Bei **7b** bleibt dagegen der langwellige Übergang des 2-Methyl-pyridiniumions (λ_{\max} 265.4 m μ , $\log \epsilon$ 3.74^{35b)}) auch in der Intensität nahezu unverändert, da hier, offenbar infolge eines sterischen Effektes, die Absorption des α,β -ungesättigten Carbonylsystems als gesonderte Bande bei 242 m μ ($\log \epsilon$ 3.89) erscheint. Das Maximum bei 274 m μ ($\log \epsilon$ 4.30) im Spektrum von **10a** resultiert durch Überlagerung des langwelligeren Pyridinium- $\pi \rightarrow \pi^*$ -Überganges mit der Absorption des [2-Benzoyl-vinyl]-Systems. Letztere hebt sich jedoch, wie die Beispiele **10g** und **10h** in Abbild. 2 erkennen lassen, bei Substitution des Phenylrestes mit hinreichend chromophoren Gruppen deutlich als separate, bathochrom verschobene Bande ab (vgl. die Zusammenstellung der UV-Daten in Tab. 1 des Versuchsteils).

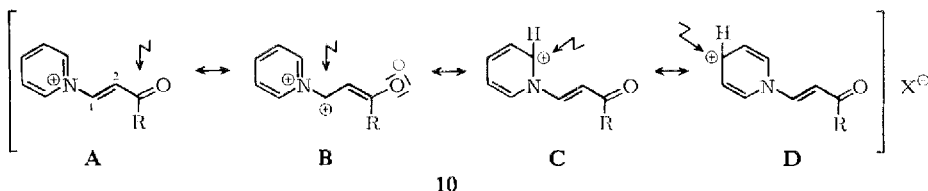
³⁴⁾ H. H. Jaffé und M. Orchin, Theory and Application of Ultraviolet Spectroscopy, 2. Aufl., S. 242–286, John Wiley and Sons, Inc., New York/London 1964.

³⁵⁾ ^{35a)} UV-Spektrum des *N*-protonierten Pyridiniumions: s. l. c.³²⁾, Spektrum G 5/7; ^{35b)} UV-Daten von *N*-Methyl-pyridiniumionen: E. M. Kosower und P. Klinedinst Jr., J. Amer. chem. Soc. **78**, 3493 (1956).

Gegenüber den farblosen Chloriden und Perchloraten stellen *N*-[2-Acyl-vinyl]-pyridiniumjodide intensiv orangegelbe bis braunschwarze Verbindungen dar, die in organischen Solventien eine für Pyridiniumjodide typische, stark lösungsmittel-abhängige „charge transfer“-Bande³⁶⁾ aufweisen. Erwartungsgemäß erfolgt die CT-Absorption (z. B. *N*-[2-Benzoyl-vinyl]-pyridiniumjodid: $\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_2\text{Cl}_2}$ 475 m μ , log ϵ 3.00) bei wesentlich längeren Wellen als die einfacher *N*-Alkyl-pyridiniumjodide (z. B. *N*-Methyl-pyridiniumjodid: $\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ 379.6 m μ , log ϵ 3.08^{36d)}), da die *N*-ständige Acylvinyl-Funktion die Elektronenakzeptorwirkung des Pyridiniumions verstärkt. Analog verlagern auch zusätzliche Substituenten II. Ordnung an C-Positionen des Pyridins die CT-Bande bathochrom³⁷⁾ (z. B. 4-Acetyl-*N*-[2-benzoyl-vinyl]-pyridiniumjodid: $\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_2\text{Cl}_2}$ 570 m μ , log ϵ 2.97).

IV. Reaktives Verhalten vinyloger *N*-Acyl-pyridiniumsalze

Als ambifunktionelle elektrophile Systeme bieten *N*-[2-Acyl-vinyl]-pyridiniumsalze nucleophilen Partnern gemäß Mesomerie **10A–D** Angriffsmöglichkeiten am Carbonyl-C-Atom, Vinyl-C-1-Atom sowie am Pyridinkern.

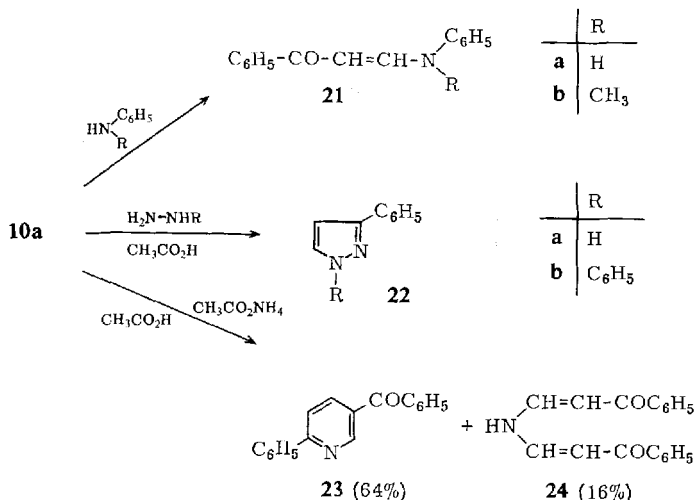


Alle drei Reaktionsweisen werden beobachtet. Beispiel einer normalen, unter Erhalt der *N*-Vinyl-pyridinium-Gruppierung verlaufenden Carbonylreaktion ist die eingangs bereits erwähnte Oxim-Bildung⁷⁾. Die Addition des Nucleophils an den Pyridinkern findet sich u. a. als Primärschritt der durch Alkali oder aliphatische Amine verursachten Ringaufspaltung verwirklicht. Auf diese, zu neuen Farbstoffen vom Azaoxonol- und Merocyanin-Typ führenden Umsetzungen wird gesondert eingegangen¹³⁾. Im folgenden sollen Reaktionen interessieren, bei denen der intakte Pyridinrest im Sinne einer vinylogenen Acylierung ausgetauscht wird.

Wie erwartet, übertragen *N*-[2-Acyl-vinyl]-pyridiniumsalze auf eine Reihe von Nucleophilen mit Leichtigkeit die Acylvinyl-Gruppe und erweisen sich damit ähnlich den Trialkyl-[2-acyl-vinyl]-ammoniumsalzen **4b)** als reaktive Abkömmlinge von β -Hydroxy- bzw. β -Chlor-vinylketonen. So setzt sich z. B. **10a** spontan mit Anilin und *N*-Methyl-anilin zu den vinylogenen Benzamiden **21** um. Hydrazin und Phenylhydrazin überführen **10a** beim Erhitzen in Eisessig unter Ringschluß in 3-Phenyl- (**22a**) und 1.3-Diphenyl-pyrazol (**22b**). Gleiche Bedingungen lassen aus **10a** und Ammonium-

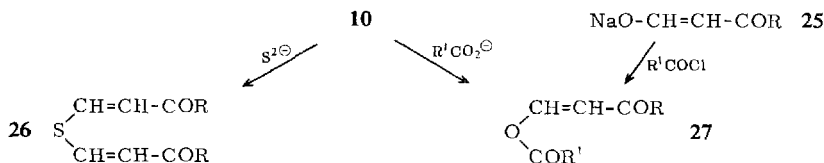
36) 36a) E. M. Kosower, J. Amer. chem. Soc. **77**, 3883 (1955); 36b) E. M. Kosower und J. C. Burbach, ebenda **78**, 5838 (1956); 36c) E. M. Kosower, ebenda **80**, 3253 (1958); 36d) E. M. Kosower, J. A. Skorcz, W. M. Schwarz Jr. und J. W. Patton, ebenda **82**, 2188 (1960); 36e) E. M. Kosower und J. A. Skorcz, ebenda **82**, 2195 (1960); 36f) E. M. Kosower, D. Hofmann und K. Wallenfels, ebenda **84**, 2755 (1962).

38) Zum Einfluß von Substituenten auf die CT-Absorption von Pyridiniumjodiden vgl. I. c. 64–f).



acetat ein Gemisch von 2-Phenyl-5-benzoyl-pyridin (**23**) und Bis-[2-benzoyl-vinyl]-amin (**24**) entstehen.

Den genannten Umsetzungen kommt freilich zunächst mehr prinzipielles als präparatives Interesse zu, da Verbindungen vom Typ **21**–**24** auch direkt aus β -Hydroxy-^{38–40)} oder β -Chlor-vinylketonen^{41,42)} zugänglich sind. Der Einsatz vinyloger *N*-Acyl-pyridiniumsalze anstelle von β -Chlor-vinylketonen empfiehlt sich hingegen bei solchen Reaktionen, die vorteilhaft in wäßriger Lösung ausgeführt werden. Mit Natriumsulfid resultieren z. B. auf diese Weise aus den Salzen **10** und **15** in glatter Reaktion die Bis-[2-acyl-vinyl]-sulfide **26** und **28**.



R	R
a C ₆ H ₅	f 4-Br-C ₆ H ₄
b 4-H ₃ C-C ₆ H ₄	g 4-J-C ₆ H ₄
c 4-C ₂ H ₅ -C ₆ H ₄	h 4-CH ₃ O-C ₆ H ₄
d 4-F-C ₆ H ₄	i 4-O ₂ N-C ₆ H ₄
e 4-Cl-C ₆ H ₄	j α -C ₁₀ H ₇

R	R'
a C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
b C ₆ H ₅	2-Cl-C ₆ H ₄
c C ₆ H ₅	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄
d 4-H ₃ C-C ₆ H ₄	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄
e α -C ₁₀ H ₇	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄

38) 38a) L. Claisen und L. Fischer, Ber. dtsch. chem. Ges. **20**, 2191 (1887); 38b) ebenda **21**, 1135 (1888).

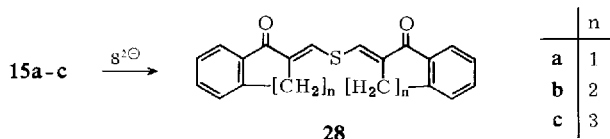
39) 39a) L. Knorr und P. Duden, Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 111 (1893); 39b) L. Knorr, ebenda **28**, 696 (1895).

40) E. Benary und H. Psille, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 828 (1924).

41) L. Panizzi, Gazz. chim. ital. **77**, 549 (1947).

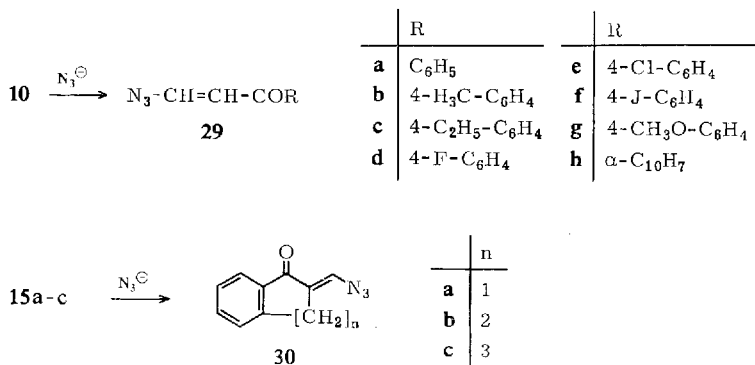
42) N. K. Kochetkov, E. D. Khomutova, O. B. Michailova und A. N. Nesmejanov, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. **1957**, 1181, C. A. **52**, 6324 (1958).

Carboxylate hinreichender Nucleophilie wie $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CO}_2^-$, $2\text{---Cl---C}_6\text{H}_4\text{---CO}_2^-$ oder $4\text{---CH}_3\text{O---C}_6\text{H}_4\text{---CO}_2^-$ (nicht dagegen $4\text{---NO}_2\text{---C}_6\text{H}_4\text{---CO}_2^-$) setzen sich zu [2-Acyl-vinyl]-estern **27** um.



Eine Parallele zur Reaktion **10** \rightarrow **26** bietet die Umsetzung von Benzoylchlorid mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Pyridin zu Dibenzoylsulfid⁴³⁾. Die Kenntnis von Verbindungen der Struktur **26** und **27** beschränkte sich bisher vornehmlich auf aliphatische Vertreter. *Nesmejanov* und *Rybinskaja*⁴⁴⁾ gewannen **26**, $\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7$ aus **4**, $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{C}_3\text{H}_7$, $\text{X} = \text{Cl}$ und Natriumsulfid, *Schmidt* und *Geiger*⁴⁵⁾ **26**, $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$ aus Butyl- $[\beta\text{-chlor-vinyl}]$ -keton und Natriumhydrosulfid. Aliphatische [2-Acetyl-vinyl]-ester **27**, $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{Alkyl}$ ($\text{C}_1\text{---C}_4$) erhielten *Bockstahler* und Mitarbb.⁴⁶⁾ aus Formylaceton-Natrium und aliphatischen Carbonsäurechloriden. Auf ω -Formyl-acetophenon-Natrium (**25**, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) und Benzoylchlorid übertragen, liefert dieses Verfahren einen unabhängigen Strukturbeweis für **27a**.

Zur Synthese von [2-Acyl-vinyl]-aziden nach *Nesmejanov* und *Rybinskaja*⁴⁷⁾ können statt der vom Trimethylamin (Sdp. 3°) abgeleiteten Quartärsalze **4** mit Vorteil die bequemer zugänglichen Pyridiniumsalze eingesetzt werden. Nach dieser Variante ergaben sich in hohen Ausbeuten die Azide **29b---h** sowie **30a---c** als neue Vertreter der zu interessanten Abwandlungen^{47,48)} befähigten Verbindungsklasse.



⁴³⁾ H. Adkins und Q. E. Thomson, J. Amer. chem. Soc. **71**, 2242 (1949).

⁴⁴⁾ A. N. Nesmejanov und M. I. Rybinskaja, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **115**, 315 (1957), C. A. **52**, 7158 (1958).

⁴⁵⁾ U. Schmidt und F. Geiger, Liebigs Ann. Chem. **664**, 168 (1963).

⁴⁶⁾ T. E. Bockstahler, B. F. Aycock und A. Carson, Amer. Pat. 2920102, C. A. **54**, 8733 (1960).

⁴⁷⁾ A. N. Nesmejanov und M. I. Rybinskaja, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. **1962**, 816, C. A. **58**, 3408 (1963).

⁴⁸⁾ A. N. Nesmejanov und M. I. Rybinskaja, J. org. Chemie (russ.) **2**, 2081 (1966), C. A. **66**, 75959 (1967); A. N. Nesmejanov, M. I. Rybinskaja und T. G. Kelechsajeva, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. **1969**, 866, C. A. **71**, 21495 (1969).

Wie aus den IR-Spektren der Verbindungen **26**, **27** und **29** hervorgeht (Angaben in den Tabellen 2–4 des Versuchsteils), reagieren *trans*-*N*-[2-Acyl-vinyl]-pyridiniumsalze ausnahmslos unter Erhalt der Konfiguration und folgen damit dem in letzter Zeit eingehend untersuchten stereochemischen Verhalten von β -Halogen-vinylketonen⁴⁹⁾.

Herrn Prof. Dr. Kh. Lohs danke ich herzlich für reges Interesse und Förderung dieser Arbeit. Die Aufnahme und Auswertung der NMR-Spektren besorgte in dankenswerter Weise Herr Dr. E. Gründemann vom Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften, Berlin-Adlershof, die Ausführung der Mikroanalysen das Zentrallaboratorium für Elementaranalyse (Leitung: Dr. W. Knobloch) des medizinisch-biologischen Forschungszentrums der Deutschen Akademie der Wissenschaften, Berlin-Buch.

Beschreibung der Versuche

Die Schmp. wurden auf dem Mikroheiztisch nach Boetius bestimmt. IR-Spektren wurden mit dem Zeiss-Spektrophotometer UR 10, UV-Spektren mit dem Spektrophotometer Unicam SP 800, NMR-Spektren mit dem Gerät Varian A-60-A gegen Tetramethylsilan als inneren Standard aufgenommen.

A. Darstellung vinyloger *N*-Formyl-pyridiniumsalze

N-[2-Formyl-vinyl]-pyridiniumperchlorat (**7a**): Zu einer Lösung von 1.15 g (10 mMol) *Pyridin-hydrochlorid* in 5 ccm Äthanol gibt man 1 Tropfen *Pyridin* und unter Schütteln 0.54 g (10 mMol) *Propargylaldehyd*⁵⁰⁾, wobei leichte Erwärmung eintritt (Vorsicht! Auf keinen Fall darf *Propargylaldehyd* unmittelbar mit freiem *Pyridin* vereinigt werden, da hierbei explosionsartige Zersetzung erfolgt; vgl. l. c.⁵⁰⁾). Nach 2 Stdn. wird mit 80 ccm Äther versetzt und vom ölig abgeschiedenen Reaktionsprodukt dekantiert. Der beim mehrmaligen Waschen mit Äther teilweise kristallisierende Rückstand wird nach Entfernung von Lösungsmittelresten i. Vak. in einer minimalen Menge Wasser gelöst und mit 1 ccm 70proz. *Perchlorsäure* versetzt. Der sich nach Anreiben allmählich in der Kälte bildende Kristallbrei wird auf Ton abgepreßt und anschließend mehrmals mit Äther gewaschen. Ausb. 1.70 g (73%). Aus Wasser farblose Nadeln vom Schmp. 95–96°.

IR (KBr): $\gamma_{\text{HC}=\text{CH}}$ 960, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1628, $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1690/cm.

NMR⁵¹⁾ (DMSO-*d*₆): H¹ τ 0.10 (d, $J_{1,2}$ = 6.6 Hz), H² 2.73 (q), H³ 1.37 (d, $J_{2,3}$ = 14 Hz).

UV (H₂O): λ_{max} (log ϵ) = 203 (3.91), 259 m μ (4.13).

C₈H₈NO]ClO₄ (233.6) Ber. C 41.11 H 3.45 Gef. C 40.89 H 3.31

2-Methyl-*N*-[2-formyl-vinyl]-pyridiniumperchlorat (**7b**): Aus 2-Picolin-hydrochlorid und *Propargylaldehyd* analog **7a**. Ausb. 18%. Nach Umfällen aus Äthanol/Äther farblose Kristalle vom Schmp. 111–112°.

IR (KBr): $\gamma_{\text{HC}=\text{CH}}$ 955, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1625, $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1688/cm.

NMR⁵¹⁾ (DMSO-*d*₆): H¹ τ 0.05 (d, $J_{1,2}$ = 6.6 Hz), H² 3.02 (q), H³ 1.38 (d, $J_{2,3}$ = 14 Hz).

UV (H₂O): λ_{max} (log ϵ) = 204 (3.92), 242 (3.89), 265 m μ (3.88).

C₉H₁₀NO]ClO₄ (247.7) Ber. C 43.65 H 4.07 Gef. C 43.40 H 4.00

⁴⁹⁾ A. N. Nesmejanov, M. I. Rybinskaja und T. G. Kelechsajeva, J. org. Chemie (russ.) **4**, 921 (1968), C. A. **69**, 43272 (1968); B. Cavalchi, D. Landini und F. Montanari, J. chem. Soc. [London] C **1969**, 1204; vgl. auch l. c.¹⁷⁾.

⁵⁰⁾ J. C. Sauer, Org. Syntheses **36**, 66 (1956).

⁵¹⁾ Bezifferung der Protonen: $\text{>}\overset{\oplus}{\text{N}}-\text{CH}^3=\text{CH}^2-\text{CH}^1=\text{O}$; d = Dublett, q = Quadruplett.

3-Methyl-N-[2-formyl-vinyl]-pyridiniumperchlorat (7c): Aus *3-Picolin-hydrochlorid* und *Propargylaldehyd* analog **7a**. Ausb. 32%. Aus Wasser farblose Nadeln vom Schmp. 153–154°.

IR (KBr): $\nu_{\text{HC}=\text{CH}}$ 958, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1625, $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1690/cm.

NMR⁵¹⁾ (DMSO- d_6): H^1 τ 0.25 (d, $J_{1,2}$ = 6.6 Hz), H^2 2.83 (q), H^3 1.57 (d, $J_{2,3}$ = 14 Hz).

UV (H_2O): λ_{max} (log ϵ) = 206 (4.02), 260 m μ (4.10).

$C_9H_{10}NO][ClO_4$ (247.7) Ber. C 43.65 H 4.07 Gef. C 43.48 H 4.18

B. Darstellung neuer β -Chlor-vinylketone

[\beta-Chlor-vinyl]-[4-äthyl-phenyl]-keton: Analog einer kürzlich mitgeteilten Vorschrift¹⁸⁾ aus *4-Äthyl-acetophenon*⁵²⁾ durch Claisen-Kondensation mit *Ameisensäure-äthylester* zum β -Hydroxy-vinylketon und anschließende Chlorierung mittels *Thionylchlorid*. Ausb. 44%. Blaßgelbes Öl vom Sdp.₁ 114°.

IR (Film): $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1670/cm.

$C_{11}H_{11}ClO$ (194.7) Ber. C 67.87 H 5.70 Gef. C 67.51 H 5.83

[\beta-Chlor-vinyl]-[2,4-dimethyl-phenyl]-keton: Analog vorstehender Verbindung aus *2,4-Dimethyl-acetophenon*⁵³⁾. Ausb. 43%. Blaßgelbes Öl vom Sdp.₄ 118°.

IR (Film): $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1670/cm.

$C_{11}H_{11}ClO$ (194.7) Ber. C 67.87 H 5.70 Gef. C 67.64 H 5.59

C. Darstellung vinyloger *N*-Acyl-pyridiniumsalze 10–13, 15

Allgemeine Vorschrift: Zu 15 mMol des jeweiligen *Pyridins* in 15 ccm absol. Toluol gibt man 10 mMol des in 10 ccm absol. Toluol gelösten β -Chlor-vinylketons⁵⁴⁾ und saugt nach 48 Std. die gebildeten *Pyridiniumsalze* ab. Für weitere Umsetzungen (s. Abschn. D) genügen mehrmals mit Äther gewaschene und i. Vak. getrocknete Rohprodukte. Zur Reinigung löst man, soweit nicht anders angegeben, in wenig Äthanol, verdünnt mit etwas Aceton und bringt durch anteilige Zugabe von Äther die Salze als farblose bis blaßgraue Kristalle zur Abscheidung. — Die *Perchlorate* werden aus methanol. Lösung mit 70proz. *Perchlorsäure* gefällt und aus Eisessig umkristallisiert. Analog resultieren die *Jodide* beim Füllen mit gesättigter methanol. *Kaliumjodidlösung* (Tab. 1).

N-[(1-Oxo-indanyliden-(2))-methyl]-pyridiniumperchlorat (15a): Das nach obiger Vorschrift aus *Pyridin* und *2-Chlormethylen-indanon-(1)* (**14a**)⁵⁵⁾ erhaltene braune hygroskopische Rohprodukt wurde unmittelbar in das *Perchlorat* übergeführt. Ausb. 14%. Aus Eisessig farblose schmale Blättchen vom Schmp. 199–200.5°.

IR (KBr): $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1742/cm.

UV (CH_3CN): λ_{max} (log ϵ) = 214 (3.96), 277 (4.26) m μ .

$C_{15}H_{12}NO][ClO_4$ (321.7) Ber. C 56.00 H 3.76 N 4.35 Gef. C 56.19 H 4.00 N 4.49

2-Pyridiniomethylen-tetralon-(1)-chlorid (15b): 1.92 g (10 mMol) *2-Chlormethylen-tetralon-(1)* (**14b**)⁵⁶⁾ werden mit 1.60 g (20 mMol) *Pyridin* 10 Min. auf 110–120° erhitzt. Das nach dem Abkühlen resultierende Kristallinat wird mit Aceton und Äther verrieben, abgesaugt und mehrmals mit Äther gewaschen. 2.02 g (74%) blaßsaffarbenes Rohprodukt. Aus Äthanol/Aceton/Äther farblose Kristalle vom Schmp. 191–192° (Zers.).

⁵²⁾ G. Baddeley und E. Wrench, J. chem. Soc. [London] **1956**, 4943.

⁵³⁾ G. Marino und H. C. Brown, J. Amer. chem. Soc. **81**, 5929 (1959).

⁵⁴⁾ Zur Darstellung hier nicht aufgeführter β -Chlor-vinylketone vgl. l. c. 8, 18, 56).

⁵⁵⁾ M. Weißenfels, Habilitationsschrift, Univ. Leipzig 1965.

⁵⁶⁾ W. Schroth und G. W. Fischer, Chem. Ber. **102**, 575 (1969).

Tab. 1. *N*-[2-Acyl-vinyl]-pyridiniumsalze 10–13

-pyridiniumchlorid	% Ausb.	Schmp. (Zers.)	IR (KBr) $\nu_{C=O}$ [cm ⁻¹]	UV (Wasser) λ_{max} [m μ] (log ϵ)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H	Perchlorat Schmp.
<i>N</i> -[2-Benzoyl-vinyl]- (10a ^{a,b})	92	190–191° ^c Nadeln	1680	201 (4.21) 274 (4.31)	C ₁₄ H ₁₂ NO[Cl] (245.7)	Ber. 68.44 4.92 Gef. 68.16 5.08	168–169° Nadeln
<i>N</i> -[2-(<i>p</i> -Toluoyl)-vinyl]- (10b)	89	197–198° Nadeln	1674	204 (4.25) 273 (4.23) 301 *) (4.06)	C ₁₅ H ₁₄ NO[Cl] (259.8)	Ber. 69.36 5.43 Gef. 69.41 5.32	198–199° Nadeln
<i>N</i> -[2-(4-Äthyl-benzoyl)- vinyl]- (10c)	84	176–177° Nadeln	1678	204 (4.25) 273 (4.26) 303 *) (4.11)	C ₁₆ H ₁₆ NO[Cl] (273.8)	Ber. 70.19 5.89 Gef. 69.86 6.20	194–195° Nadeln
<i>N</i> -[2-(4-Fluor-benzoyl)- vinyl]- (10d)	83	206–207° Blättchen	1682	202 (4.21) 274 (4.29)	C ₁₄ H ₁₁ FNO[Cl] (263.7)	Ber. 63.76 4.20 Gef. 63.57 4.45	167–168° Nadeln
<i>N</i> -[2-(4-Chlor-benzoyl)- vinyl]- (10e)	75	203–204° Blättchen	1677	203 (4.23) 276 (4.30)	C ₁₄ H ₁₁ ClNO[Cl] (280.2)	Ber. 60.02 3.96 Gef. 60.11 4.13	209–210° Nadeln
<i>N</i> -[2-(4-Brom-benzoyl)- vinyl]- (10f)	79	221–223° Blättchen (Äthanol)	1675	203 (4.24) 277 (4.31)	C ₁₄ H ₁₁ BrNO[Cl] (324.6)	Ber. 51.80 3.42 Gef. 51.59 3.60	241–242° Nadeln
<i>N</i> -[2-(4-Iod-benzoyl)- vinyl]- (10g)	76	210–211° Nadeln (Äthanol)	1676	201 (4.24) 267 (4.29) 313 (4.14)	C ₁₄ H ₁₁ I NO[Cl] (371.6)	Ber. 45.25 2.98 Gef. 45.50 3.05	258–260° Blättchen
<i>N</i> -[2-(4-Methoxy-benzoyl)- vinyl]- (10h)	80	209–210° Nadeln	1672	205 (4.20) 268 (4.29) 333 (4.06)	C ₁₅ H ₁₄ NO ₂ [Cl] (275.8)	Ber. 65.34 5.12 Gef. 64.17 5.29	226–227° Nadeln
<i>N</i> -[2-(4-Nitro-benzoyl)- vinyl]- (10i)	82	195–196° Nadeln	1682	200 (4.21) 278 (4.45)	C ₁₄ H ₁₁ N ₂ O ₃ [Cl] (290.7)	Ber. 57.84 3.81 Gef. 58.09 4.04	207–208° Prismen
<i>N</i> -[2-(2,4-Dimethyl- benzoyl)-vinyl]- (10j)	68	169–170° Nadeln	1668	207 (4.26) 262 (4.24)	C ₁₆ H ₁₆ NO[Cl] (273.8)	Ber. 70.19 5.89 Gef. 70.25 5.60	165–166° Nadeln

*) Schmelzstellen.

a) Identisch mit einem nach 1. c.³⁾ aus Pyridin-hydrochlorid und Phenyläthylketon erhaltenen Präparat.b) Jodid: Rote Nadeln (Äthanol); Schmp. 191–192° (Zers.). – UV (CH₂Cl₂): Cl-Bande bei 475 m μ (log ϵ 3.00).c) Lit.: 176⁵⁾, 171–172⁶⁾.

Tab. 1 (Forts.)

-pyridiniumchlorid	% Ausb.	Schmp. (Zers.)	IR (KBr) $\nu_{C=O}$ [cm ⁻¹]	UV (Wasser) λ_{max} [m μ] (log ϵ)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H	Perchlorat Schmp.
<i>N</i> -[2-(Naphthoyl-(1))-vinyl]- (10k)	88	164–165° Nadeln	1676	216 (4.56) 262 (4.28) 352 (3.66)	C ₁₈ H ₁₄ NO ₂ Cl (295.8)	Ber. 73.10 4.77 Gef. 72.87 4.56	225–226° Nadeln
2-Methyl- <i>N</i> -[2-benzoyl-vinyl]- (11a)	39	161–162° Nadeln	1674	202 (4.19) 273 (4.24)	C ₁₅ H ₁₄ NO ₂ Cl (259.8)	Ber. 69.36 5.43 Gef. 69.11 5.29	137–138° Prismen
2-Methyl- <i>N</i> -[2-(<i>p</i> -toluoyl)-vinyl]- (11b)	31	157–158° Blättchen	1678	205 (4.22) 250 *) (4.08) 277 (4.16)	C ₁₆ H ₁₆ NO ₂ Cl (273.8)	Ber. 70.19 5.89 Gef. 69.93 5.71	158–159° Nadeln
2-Methyl- <i>N</i> -[2-(4-fluor-benzoyl)-vinyl]- (11c)	47	167–168° Nadeln	1682	202 (4.20) 238 *) (4.08) 274 (4.24)	C ₁₅ H ₁₃ FNO ₂ Cl (277.7)	Ber. 64.87 4.72 Gef. 64.56 4.77	147–148° Blättchen
2-Methyl- <i>N</i> -[2-(4-chlor-benzoyl)-vinyl]- (11d)	68	151–152° Prismen	1680	203 (4.22) 245 *) (4.11) 277 (4.26)	C ₁₅ H ₁₃ ClNO ₂ Cl (294.2)	Ber. 61.24 4.45 Gef. 61.17 4.42	166–167° Blättchen
2-Methyl- <i>N</i> -[2-(4-brom-benzoyl)-vinyl]- (11e)	69	165–166° Blättchen	1678	203 (4.22) 247 (4.11) 278 (4.23)	C ₁₅ H ₁₃ BrNO ₂ Cl (338.7)	Ber. 53.20 3.87 Gef. 52.91 4.05	189–190° Blättchen
2-Methyl- <i>N</i> -[2-(4-jod-benzoyl)-vinyl]- (11f)	64	178–179° Blättchen	1674	202 (4.26) 248 (4.17) 265 *) (4.16) 308 (4.16)	C ₁₅ H ₁₃ JNO ₂ Cl (385.7)	Ber. 46.72 3.40 Gef. 46.49 3.61	191–192° Blättchen
2-Methyl- <i>N</i> -[2-(4-methoxy-benzoyl)-vinyl]- (11g)	22	170–171° Nadeln	1673	203 (4.22) 247 (4.15) 265 *) (4.13) 323 (4.08)	C ₁₆ H ₁₆ NO ₂ Cl (289.8)	Ber. 66.32 5.57 Gef. 66.54 5.43	194–195° Nadeln
2-Methyl- <i>N</i> -[2-(4-nitro-benzoyl)-vinyl]- (11h)	67	155–156° Blättchen	1682	200 (4.20) 276 (4.39)	C ₁₅ H ₁₃ N ₂ O ₃ Cl (304.8)	Ber. 59.12 4.30 Gef. 58.87 4.52	205–206° Nadeln

Tab. I (Forts.)

-pyridiniumchlorid	% Ausb.	Schmp. (Zers.)	IR (KBr) $\nu_{C=O}$ [cm ⁻¹]	UV (Wasser) λ_{max} [m μ] (log ϵ)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H	Perchlorat Schmp.
3-Methyl-N-[2-benzoyl- vinyl]- (12a)	96	193—194° Nadeln	1680	201 (4.24) 277 (4.31)	C ₁₅ H ₁₄ NO[Cl] (259.8)	Ber. 69.36 5.43 Gef. 69.02 5.21	171—172° Nadeln
3-Methyl-N-[2-(<i>p</i> -toluoyl)- vinyl]- (12b)	92	221—222° Nadeln	1680	204 (4.27) 279 (4.26)	C ₁₆ H ₁₆ NO[Cl] (273.8)	Ber. 70.19 5.89 Gef. 70.14 5.81	217—218° Nadeln
3-Methyl-N-[2-(4-äthyl- benzoyl)-vinyl]- (12c)	94	195—196° Nadeln	1677	204 (4.26) 279 (4.24)	C ₁₇ H ₁₈ NO[Cl] (287.4)	Ber. 70.95 6.30 Gef. 70.69 6.42	194—195° Nadeln
3-Methyl-N-[2-(4-fluor- benzoyl)-vinyl]- (12d)	69	192—193° Prismen	1682	201 (4.24) 277 (4.28)	C ₁₅ H ₁₃ FNO[Cl] (277.7)	Ber. 64.87 4.72 Gef. 64.62 4.93	185—187° Nadeln
3-Methyl-N-[2-(4-chlor- benzoyl)-vinyl]- (12e)	92	216—217° Nadeln (Äthanol)	1678	202 (4.26) 280 (4.31)	C ₁₅ H ₁₃ ClNO[Cl] (294.2)	Ber. 61.24 4.45 Gef. 61.01 4.31	190—191° Nadeln
3-Methyl-N-[2-(4-brom- benzoyl)-vinyl]- (12f)	83	222—223° Nadeln (Äthanol)	1672	202 (4.26) 282 (4.31)	C ₁₅ H ₁₃ BrNO[Cl] (338.7)	Ber. 53.20 3.87 Gef. 53.44 4.02	201—202° Nadeln
3-Methyl-N-[2-(4-jod- benzoyl)-vinyl]- (12g)	80	220—221° Blättchen (Methanol)	1672	201 (4.26) 269 (4.25) 309 (4.15)	C ₁₅ H ₁₃ JNO[Cl] (385.7)	Ber. 46.72 3.40 Gef. 46.67 3.33	216—217° Nadeln
3-Methyl-N-[2-(4-methoxy- benzoyl)-vinyl]- (12h)	84	223—224° Nadeln	1660	202 (4.23) 268 (4.25) 328 (4.06)	C ₁₆ H ₁₆ NO ₂ [Cl] (289.8)	Ber. 66.32 5.57 Gef. 66.18 5.50	198—199° Nadeln
N-[2-Benzoyl-vinyl]- 3-acetyl- (13a)	49	185—186.5° Blättchen	1686 1709	202 (4.27) 225 (4.20) 275 (4.23) 386 (3.94)	C ₁₆ H ₁₄ NO ₂ [Cl] (287.8)	Ber. 66.78 4.90 Gef. 67.04 5.01	178—179° Blättchen
N-[2-Benzoyl-vinyl]- 4-acetyl- (13b) ^d	47	158—159° Blättchen	1682 1706	202 (4.23) 282 (4.32)	C ₁₆ H ₁₄ NO ₂ [Cl] (287.8)	Ber. 66.78 4.90 Gef. 66.56 5.13	180—182° Nadeln

^d) Jodid: Rotbraune rhombische Blättchen (Äthanol); Schmp. 174— (75° (Zers.). — UV (CH₂Cl₂): CT-Bande bei 570 m μ (log ϵ 2.97).

Perchlorat: Aus Eisessig farblose, schmale Blättchen; Schmp. 213–214.5°.

IR (KBr): $\nu_{C=O}$ 1691/cm.

UV (CH₃CN): λ_{max} (log ϵ) = 215 (4.03), 272 m μ (4.29).

C₁₆H₁₄NO₄ClO₄ (335.8) Ber. C 57.24 H 4.20 N 4.17 Gef. C 56.98 H 4.13 N 4.05

2-Pyridiniummethylen-benzosuberone-(1)-chlorid (15c): Analog **15b** aus *2-Chlormethylen-benzosuberone-(1) (14c)*⁵⁶⁾ mit 76% Ausb. Aus Aceton/Äther farblose Kristalle vom Schmp. 215–216°.

Perchlorat: Aus Eisessig farblose Blättchen vom Schmp. 216–217° (vorheriges Sintern).

IR (KBr): $\nu_{C=O}$ 1689/cm.

UV (CH₃CN): λ_{max} (log ϵ) = 215 (3.96), 265 m μ (4.17).

C₁₇H₁₆NO₄ClO₄ (349.8) Ber. C 58.37 H 4.61 N 4.01 Gef. C 58.55 H 4.60 N 3.80

D. Umsetzungen vinyloger *N*-Acyl-pyridiniumsalze

N-[2-Benzoyl-vinyl]-anilin (**21a**): 1.22 g (5 mMol) **10a** in 10 ccm Wasser werden mit 0.56 g (6 mMol) *Anilin* in 2 ccm Äthanol versetzt, worauf sich **21a** spontan abscheidet. Ausb. 1.03 g (92%). Aus Äthanol blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 138–139° (Lit.^{38a}); 140–141°).

IR (KBr): $\nu_{C=O}$ 1640/cm.

C₁₅H₁₃NO (223.3) Ber. C 80.69 H 5.87 N 6.27 Gef. C 80.45 H 5.99 N 6.01

N-Methyl-*N*-[2-benzoyl-vinyl]-anilin (**21b**): Eine Lösung von 1.22 g (5 mMol) **10a** in 5 ccm Äthanol wird mit 0.54 g (5 mMol) *N*-Methyl-anilin kurz erhitzt und **21b** durch Wasserzugabe zur Abscheidung gebracht. Ausb. 1.11 g (94%). Aus Cyclohexan farblose Blättchen vom Schmp. 88°, die bei mehrmaliger Umkristallisation aus Benzol in eine höherschmelzende Form vom Schmp. 98° übergehen⁵⁷⁾; identisch mit einem nach l. c.^{38b)} erhaltenen Präparat.

IR (KBr): $\nu_{HC=CH}$ 987, $\nu_{C=O}$ 1657/cm.

C₁₆H₁₅NO (237.3) Ber. C 80.98 H 6.37 N 5.90 Gef. C 80.84 H 6.25 N 5.78

3-Phenyl-pyrazol (22a): 2.46 g (10 mMol) **10a** in 5 ccm Eisessig werden mit 1.05 g (15 mMol) 72proz. *Hydrazin-hydrat* 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das sich nach dem Abkühlen beim Versetzen mit Wasser abscheidende Öl kristallisiert beim Anreiben. Ausb. 1.21 g (84%). Aus Cyclohexan farblose Nadeln vom Schmp. 74–75° (Lit.⁴²⁾; 76.5–77°).

C₉H₈N₂ (144.2) Ber. C 74.98 H 5.59 N 19.43 Gef. C 75.13 H 5.41 N 19.20

1,3-Diphenyl-pyrazol (22b): Analog **22a** aus **10a** und *Phenylhydrazin*. Ausb. 76%. Aus Cyclohexan farblose Nadeln vom Schmp. 85° (Lit.^{39a}); 84–85°).

C₁₅H₁₂N₂ (220.3) Ber. C 81.79 H 5.49 N 12.72 Gef. C 81.55 H 5.60 N 13.04

Umsetzung von 10a mit Ammoniumacetat/Eisessig: 1.22 g (5 mMol) **10a** werden mit 1.00 g *Ammoniumacetat* in 5 ccm *Eisessig* 15 Min. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Beim Stehenlassen über Nacht scheiden sich 0.11 g (16%) *Bis*-[2-benzoyl-vinyl]-amin (**24**) ab. Aus *Eisessig* gelbe Nadeln vom Schmp. 225–226° (Lit.^{38b}); 219–220°).

IR (KBr): $\nu_{C=O}$ 1648/cm.

C₁₈H₁₅NO₂ (277.3) Ber. C 77.96 H 5.45 N 5.05 Gef. C 78.09 H 5.38 N 5.11

⁵⁷⁾ Diese bereits von *Claisen* und *Fischer*^{38b)} beobachtete Umwandlung ist möglicherweise auf das Vorliegen von *trans-s-cis/trans-s-trans*-Rotationsisomeren zurückzuführen. Bei aliphatischen *trans*-Enaminoketonen mit tertiärer Aminogruppe konnten Rotationsisomere dieses Typs spektroskopisch nachgewiesen werden; vgl. *J. Dabrowski* und *K. Kamienska-Trela*, *Spectrochim. Acta* [London] **22**, 211 (1966).

Aus dem Filtrat des Reaktionsgemisches erhält man beim Verdünnen mit Wasser 0.42 g (64 %) *2-Phenyl-5-benzoyl-pyridin* (**23**). Aus Äthanol farblose Blättchen vom Schmp. 84° (Lit.⁴⁰): 89.5°).

IR (KBr): $\nu_{\text{C=O}}$ 1649/cm.

$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{NO}$ (259.3) Ber. C 83.38 H 5.05 N 5.40 Gef. C 83.10 H 4.89 N 5.09

23-Pikrat: Gelbe Blättchen (Äthanol), Schmp. 177–177.5° (Lit.⁴⁰): 175°).

Darstellung von Bis-[2-acyl-vinyl]-sulfiden **26** und **28**

Allgemeine Vorschrift: 5 mMol Pyridiniumsalz vom Typ **10** bzw. **15** in 20 ccm Wasser werden unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 0.60 g (2.5 mMol) $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in 5 ccm Wasser versetzt, die gebildeten Niederschläge abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus dem angegebenen Lösungsmittel umkristallisiert (Tab. 2).

Tab. 2. Bis-[2-acyl-vinyl]-sulfide **26** und **28**

-sulfid	Ausb.	Schmp.	IR (KBr)		Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
			$\nu_{\text{HC}=\text{CH}}$	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$		C	H	S
Bis-[2-benzoyl-vinyl]- (26a)	85	137–138° farbl. Blättchen (Äthanol)	951	1652	$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$ (294.4)	Ber. 73.44 Gef. 73.27	4.79 4.87	10.89 11.34
Bis-[2-(<i>p</i> -toluoyl)-vinyl]- (26d)	94	169–170° farbl. Nadeln (Äthanol)	956	1654	$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$ (322.4)	Ber. 74.50 Gef. 74.27	5.63 5.47	9.95 10.32
Bis-[2-(4-äthylbenzoyl)-vinyl]- (26c)	92	143–144.5° farbl. Nadeln (Äthanol)	960	1651	$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S}$ (350.5)	Ber. 75.39 Gef. 75.10	6.33 6.49	9.15 9.68
Bis-[2-(4-fluorbenzoyl)-vinyl]- (26d)	95	180–181° farbl. Blättchen (Benzol)	953	1644	$\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{F}_2\text{O}_2\text{S}$ (330.4)	Ber. 65.44 Gef. 65.27	3.66 3.67	9.71 10.17
Bis-[2-(4-chlorbenzoyl)-vinyl]- (26e)	90	204–206° blaßgelbe Blättchen (Toluol)	955	1647	$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{S}$ (363.3)	Ber. 59.51 Gef. 59.47	3.33 3.46	8.83 9.30
Bis-[2-(4-brombenzoyl)-vinyl]- (26f)	94	215–216° blaßgelbe Nadeln (Dioxan)	967	1640	$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{Br}_2\text{O}_2\text{S}$ (452.2)	Ber. 47.81 Gef. 48.12	2.68 2.64	7.09 7.78
Bis-[2-(4-jodbenzoyl)-vinyl]- (26g)	91	243–244° blaßgelbe Blättchen (Dioxan)	950	1650	$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{J}_2\text{O}_2\text{S}$ (546.2)	Ber. 39.58 Gef. 39.77	2.21 2.06	5.87 6.32
Bis-[2-(4-methoxybenzoyl)-vinyl]- (26h)	88	147–148° farbl. Blättchen (Dioxan)	960	1645	$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}$ (354.4)	Ber. 67.78 Gef. 67.59	5.12 5.10	9.05 9.48
Bis-[2-(4-nitrobenzoyl)-vinyl]- (26i)	93	213–214.5° blaßgelbe Kristalle	956	1658	$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}$ (384.4)	Ber. 56.25 Gef. 56.54	3.15 3.25	8.34 8.69
Bis-[2-(naphtho- <i>yl</i> -(1))-vinyl]- (26j)	90	136–137° farbl. Säulen (Benzol)	968	1653	$\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}$ (394.5)	Ber. 79.16 Gef. 78.86	4.60 4.46	8.13 8.50
Bis-[1-oxo- <i>inda</i> - <i>nyliden</i> -(2)-methyl]- (28a)	86	246–248° farbl. Blättchen (Dimethylformamid)	—	1695	$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$ (318.4)	Ber. 75.45 Gef. 75.51	4.43 4.34	10.07 10.34
Bis-[3-oxo-1,2-benzocyclohexen-(1)-yliden-(4)-methyl]- (28b)	92	222–223° farbl. Nadeln (Dioxan)	—	1661	$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}$ (346.5)	Ber. 76.27 Gef. 76.52	5.24 5.18	9.26 9.74
Bis-[3-oxo-1,2-benzocyclohepten-(1)-yliden-(4)-methyl]- (28c)	89	214–215° farbl. Tafeln (Dioxan)	—	1665	$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S}$ (374.5)	Ber. 76.96 Gef. 77.10	5.92 6.17	8.56 9.02

Darstellung von [2-Acyl-vinyl]-estern 27

a) Aus *N*-[2-Acyl-vinyl]-pyridiniumsalzen 10: Je 5 mMol Pyridiniumsalz in 3 ccm Äthanol werden mit einer Lösung von 7.5 mMol des betreffenden carbonsauren Natriumsalzes in 40 ccm Wasser versetzt. Die über Nacht abgeschiedenen Reaktionsprodukte werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus dem angegebenen Lösungsmittel umkristallisiert (Tab. 3).

Tab. 3. [2-Acyl-vinyl]-ester 27

-ester	%	Schmp.	IR (KBr)		Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse	
			$\gamma_{\text{HC}=\text{CH}}$	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$		C	H
Benzoesäure-[2-benzoyl-vinyl]- (27a)	87	74° ^{b)} Tafeln (Äther)	963	1678 1747	C ₁₆ H ₁₂ O ₃ (252.3)	Ber. 76.18 Gef. 75.99	4.79 4.83
2-Chlor-benzoesäure-[2-benzoyl-vinyl]- (27b)	38	90.5° Blättchen (Äther)	966	1682 1768	C ₁₆ H ₁₁ ClO ₃ (286.7)	Ber. 67.02 Gef. 67.11	3.87 3.83
4-Methoxy-benzoesäure-[2-benzoyl-vinyl]- (27c)	85	114.5° Nadeln (Äthanol)	962	1678 1743	C ₁₇ H ₁₄ O ₄ (282.3)	Ber. 72.33 Gef. 72.05	5.00 5.07
4-Methoxy-benzoesäure-[2-(<i>p</i> -toluoyl)-vinyl]- (27d)	51	129° Nadeln (Äthanol)	964	1679 1749	C ₁₈ H ₁₆ O ₄ (296.3)	Ber. 72.96 Gef. 73.18	5.44 5.47
4-Methoxy-benzoesäure-[2-(naphthoyl-(1))-vinyl]- (27e)	82	85° Nadeln (Äthanol)	978	1680 1745	C ₂₁ H ₁₆ O ₄ (332.4)	Ber. 75.89 Gef. 76.12	4.85 4.87

a) Obere Zahl: Ketonbande, untere Zahl: Esterbande.

b) Lit. 58): 75 – 75.5°.

Tab. 4. [2-Acyl-vinyl]-azide 29 und 30

-azid	%	Schmp. (Zers.)	IR (KBr)			Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
			$\gamma_{\text{HC}=\text{CH}}$	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$	ν_{N_3}		C	H	N
[2-Benzoyl-vinyl]- (29a)	98	87 – 87.5° ^{a)} Nadeln (Äthanol)	955	1662	2140	C ₉ H ₇ N ₃ O (173.2)	Ber. 62.42 Gef. 62.30	4.07 4.15	24.27 24.09
[2-(<i>p</i> -Toluoyl)-vinyl]- (29b)	96	86.5 – 87° Nadeln (Äthanol)	966	1660	2141	C ₁₀ H ₉ N ₃ O (187.2)	Ber. 64.16 Gef. 63.89	4.85 4.80	22.45 22.15
[2-(4-Äthyl-benzoyl)-vinyl]- (29c)	98	63 – 64° Tafeln (Äthanol)	969	1660	2139	C ₁₁ H ₁₁ N ₃ O (201.2)	Ber. 65.66 Gef. 65.41	5.51 5.47	20.88 20.62
[2-(4-Fluor-benzoyl)-vinyl]- (29d)	90	89.5 – 90° Nadeln (Äthanol)	968	1669	2148	C ₉ H ₆ FN ₃ O (191.2)	Ber. 56.55 Gef. 56.74	3.16 3.13	21.98 21.82
[2-(4-Chlor-benzoyl)-vinyl]- (29e)	97	93 – 94° Nadeln (Äthanol)	960	1669	2133	C ₉ H ₆ ClN ₃ O (207.6)	Ber. 52.06 Gef. 52.19	2.91 2.80	20.24 19.93
[2-(4-Jod-benzoyl)-vinyl]- (29f)	94	98 – 99° Tafeln (Äthanol)	971	1652	2138	C ₉ H ₆ IN ₃ O (299.1)	Ber. 36.14 Gef. 36.30	2.02 1.97	14.05 14.06
[2-(4-Methoxy-benzoyl)-vinyl]- (29g)	96	109 – 110° Nadeln (Benzol)	963	1668	2143	C ₁₀ H ₉ N ₃ O ₂ (203.2)	Ber. 59.11 Gef. 59.12	4.46 4.50	20.68 20.00
[2-(Naphthoyl-(1))-vinyl]- (29h)	95	60 – 61° Blättchen (Äther)	953	1663	2163	C ₁₃ H ₉ N ₃ O (223.2)	Ber. 69.95 Gef. 70.23	4.06 4.27	18.83 18.53
[1-Oxo-indanylidene-(2)-methyl]- (30a)	98	114.5 – 115° Nadeln (Benzol)	—	1703	2131	C ₁₀ H ₇ N ₃ O (185.2)	Ber. 64.86 Gef. 64.50	3.81 3.51	22.59 22.91
[3-Oxo-1,2-benzocyclohexen-(1)-yliden-(4)-methyl]- (30b)	85	91 – 91.5° Säulen (Benzol)	—	1671	2115	C ₁₁ H ₉ N ₃ O (199.2)	Ber. 66.32 Gef. 66.07	4.55 4.65	21.10 20.82
[3-Oxo-1,2-benzocyclohepten-(1)-yliden-(4)-methyl]- (30c)	89	94 – 95° Säulen (Benzol)	—	1670	2113	C ₁₂ H ₁₁ N ₃ O (213.2)	Ber. 67.59 Gef. 67.72	5.20 5.24	19.71 20.04

a) Lit. 47): 85 – 86°.

58) K. v. Auwers und W. Schmidt, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 528 (1925).

b) Aus Carbonsäurechloriden und β -Hydroxy-vinylketon-Natriumsalzen **25** (Beispiel): Zu einer Suspension von 1.70 g (10 mMol) Hydroxymethylen-acetophenon-Natrium^{38a)} in 25 ccm absol. Äther gibt man 1.40 g (10 mMol) Benzoylchlorid und saugt nach 2stdg. intensivem Rühren vom gebildeten Natriumchlorid ab. Das Filtrat hinterläßt beim Einengen i. Vak. 2.26 g (90 %) gelbliches Öl, das beim Anreiben durchkristallisiert. Aus Äther farblose Tafeln vom Schmp. 74°; identisch mit der nach a) sowie mit einer nach l.c.⁵⁸⁾ aus Hydroxymethylen-acetophenon und Benzoylchlorid/Pyridin erhaltenen Verbindung.

*Darstellung von [2-Acyl-vinyl]-aziden **29** und **30***

Allgemeine Vorschrift: 5 mMol Pyridiniumsalz vom Typ **10** bzw. **15** in 25 ccm Wasser werden unter Rühren mit einer Lösung von 0.49 g (7.5 mMol) Natriumazid in 10 ccm Wasser versetzt. Nach 1 Stde. saugt man ab, wäscht mit Wasser und kristallisiert nach dem Trocknen aus dem angegebenen Lösungsmittel um. Die Azide zersetzen sich beim Schmelzen unter Stickstoffentwicklung (Tab. 4).

[179/70]