

Gerhard W. Fischer \*)

## Vinyloge Acylverbindungen, VII<sup>1)</sup>

### 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 mineralsaurer Pyridinsalze an Propargylaldehyd führt zu *N*-[2-Formyl-vinyl]-pyridiniumsalzen 7. Entsprechende *N*-[2-Acyl-vinyl]-pyridiniumsalze 10–13 sowie 15 resultieren aus  $\beta$ -Chlor-vinylketonen und Pyridin bzw. substituierten Pyridinen. Verbindungen dieses Typs repräsentieren vinylogous *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, VII<sup>1)</sup>

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



1946 berichteten Jakubovitch und Merkulova<sup>2)</sup> über ein aus Pyridin und Methyl-[ $\beta$ -chlor-vinyl]-keton,  $\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COCH}_3$ , resultierendes Salz der Bruttozusammensetzung  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NOCl}$ , 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 Mitarb.<sup>3)</sup> 1950 darauf hingewiesen hatten, daß es sich hierbei wahrscheinlich um ein

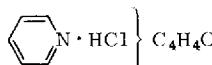
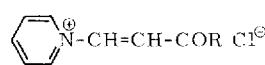
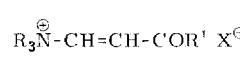
\*) Neue Adresse: Forschungsstelle für Chemische Toxikologie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, 1115 Berlin-Buch, Lindenberger Weg 70.

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

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

<sup>3)</sup> 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*<sup>4)</sup> eine analog aus Pyridin und Äthyl-[ $\beta$ -chlor-vinyl]-keton erhaltene Verbindung als Quartärsalz **3**. Ein entsprechendes *N*-[2-Benzoyl-vinyl]-pyridiniumchlorid (**10a**) stellten später

**1****2:** R = CH<sub>3</sub>**3:** R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>**4**

unabhängig voneinander *Cavallito*<sup>5)</sup> aus Pyridin-hydrochlorid und Phenyläthinylketon sowie *Kochetkov* und Mitarb.<sup>6)</sup> aus Pyridin und [ $\beta$ -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*<sup>4)</sup> betrifft die Umsetzung von **3** mit dem Natriumsalz des 2-Methyl-cyclohexanons, eine von *Benson* und *Pohland*<sup>7)</sup> die Überführung von **2** in das Oxim. Besser untersucht sind dagegen die vergleichbaren *N,N,N*-Trialkyl-*N*-[2-acyl-vinyl]-ammoniumsalze **4**<sup>8)</sup>, die als Vinyloge der erstmals von *Klages* und *Zange*<sup>9)</sup> dargestellten Carbonamidiumsalze<sup>10)</sup> 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 Pyridiniumsalze<sup>11)</sup> 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 Verbindungsklasse<sup>12)</sup> wird gesondert berichtet<sup>13)</sup>.

## I. Synthese vinyloger *N*-Formyl-pyridiniumsalze<sup>14)</sup>

Wie in einer vorangegangenen Mitteilung<sup>15)</sup> dargelegt, eröffnet die Addition von mineralsauren Salzen tertärer aliphatischer Amine an Propargylaldehyd den Zugang zu vinylogen *N,N,N*-Trialkyl-formamidiumsalzen **4** (R = Alkyl, R' = H). Dieses

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

<sup>5)</sup> *C. J. Cavallito*, J. Amer. chem. Soc. **77**, 4159 (1955).

<sup>6)</sup> *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).

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

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

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

<sup>10)</sup> Der Nomenklatur für Oniumsalze (vgl. *H. Remy*, Angew. Chem. **68**, 612 (1956)) folgend, werden quartäre *N*-Acyl-ammoniumsalze der Struktur  $\text{R}_3\text{N}^{\oplus}-\text{COR}' \text{ X}^{\ominus}$  als Carbonamidiumsalze bezeichnet<sup>9)</sup>.

<sup>11)</sup> 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).

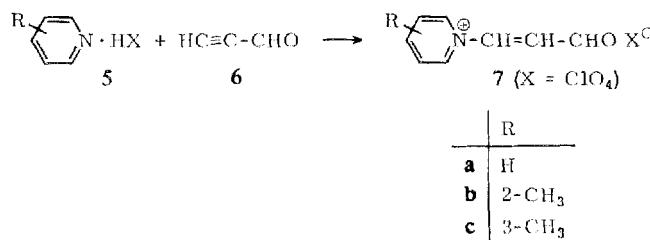
<sup>12)</sup> Bisherige Mitteil.: <sup>12a)</sup> *G. W. Fischer*, Z. Chem. **8**, 379 (1968); <sup>12b)</sup> ebenda **9**, 300 (1969).

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

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

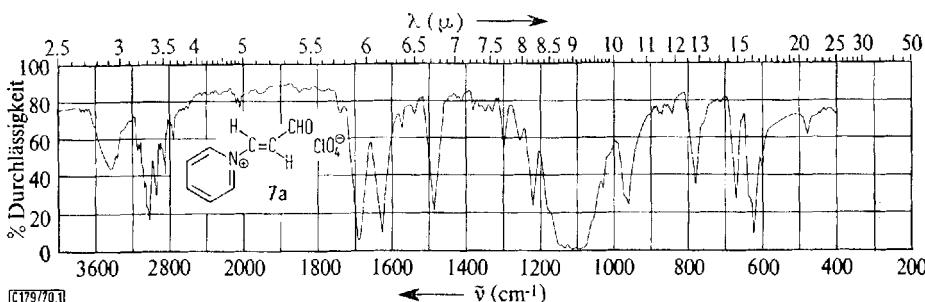
<sup>15)</sup> *G. W. Fischer*, Chem. Ber. **102**, 2609 (1969).

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



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



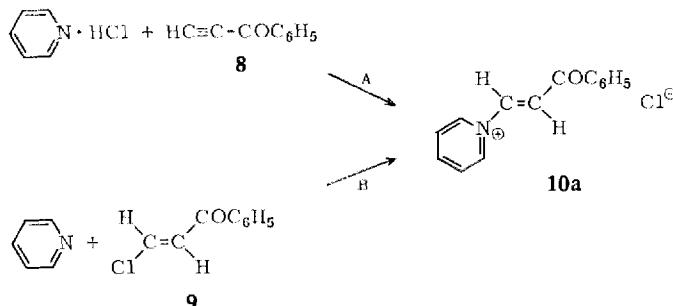
Abbild. 1. IR-Spektrum des *N*-[2-Formyl-vinyl]-pyridiniumperchlorates (**7a**) (in KBr)

analoge, zu vinylogen Trialkyl-formamidiumsalzen **4** (R = Alkyl, R' = H) führende Reaktion gefunden wurde<sup>15)</sup> (vgl. auch Abschn. II). Dem als Beispiel aufgeführten IR-Spektrum von **7a** (Abbild. 1) sind ferner die Frequenzen für  $\nu_{\text{C=C}}$  bei 1628 und  $\nu_{\text{C=O}}$  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.

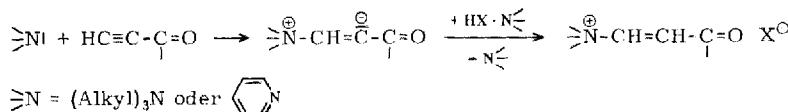
## II. Synthese vinyloger *N*-Acyl-pyridiniumsalze<sup>14)</sup>

Setzt man in einer der *N*-Formylvinylierung zu **7** entsprechenden Reaktion Pyridin-hydrochlorid nach Cavallito<sup>5)</sup> mit Phenyläthinalketon (**8**) um (Weg A), so resultiert eine Verbindung, die sich mit dem nach Kochetkov und Mitarb.<sup>6)</sup> aus Pyridin und

*trans*-[ $\beta$ -Chlor-vinyl]-phenyl-keton (9) (gemäß Weg B) erhältlichen Quartärsalz 10a als identisch erweist und spektroskopischen Befunden zufolge (CH-Waggingschwingung 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. Aminsalze an aktivierte monosubstituierte Acetylene. Die Katalyse durch freies tertiäres Amin deutet darauf hin, daß sich in Analogie zu anderen nucleophilen Additionen an aktivierte C=C-Dreifachbindungen<sup>16)</sup> zunächst ein dipolarer Primärkomplex bildet, der sich dann durch Aufnahme eines Protons stabilisiert:



Andere bisher bekannte Reaktionen von Pyridinen mit Äthinylierungen betreffen zumeist Umsetzungen mit Acetylendicarbonsäureestern; in diesen Fällen stabilisiert sich der dipolare Primärkomplex entweder unter Umlagerung, Cyclisierung oder Weiterreaktion mit einem zweiten Molekül der Acetylenverbindung<sup>16)</sup>.

Die Retention der *trans*-Anordnung bei Reaktion B findet ihre Parallele im *trans*-Verlauf der entsprechenden Umsetzung mit tertiären aliphatischen Aminen<sup>17,18)</sup>, den *Benson* und *Pohland*<sup>17)</sup> auf einen konjuguierten Additions-Eliminierungs-Mechanismus zurückführen. Ein über 8 verlaufender Eliminierungs-Additions-Mechanismus, wie er z. B. kürzlich bei der Reaktion von *cis*- $\beta$ -Halogen-vinylketonen mit Methylat gefunden wurde<sup>19)</sup>, ist auf Grund der raschen und exothermen Umsetzung auszuschließen, da *cis*-Eliminierungen bei Halogenolefinen nur schwierig vorstatten gehen<sup>20)</sup>.

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 [ $\beta$ -Chlor-vinyl]-aryl-ketonen und Pyridin in hohen Ausbeuten die Verbindungen 10b – k.

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

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

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

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

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

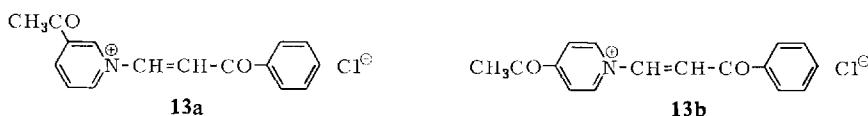
	R		R
<b>b</b>	4-H <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>g</b>	4-J-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>c</b>	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>h</b>	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>d</b>	4-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>i</b>	4-O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>e</b>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>j</b>	2,4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>
<b>f</b>	4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>k</b>	$\alpha$ -C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>

Bei der analogen *N*-Acylvinylierung des 2-Picolins zu den Pyridiniumsalzen **11a–h** entstehen Spuren tieffarbiger ölicher Nebenprodukte. Im Falle des 4-Picolins gewinnt die Bildung derartiger, vorerst nicht näher untersuchter Farbstoffe<sup>21)</sup> die Oberhand, so daß keine Quartärsalze isoliert werden konnten.

	R		R
<b>a</b>	H	<b>e</b>	Br
<b>b</b>	CH <sub>3</sub>	<b>f</b>	J
<b>c</b>	F	<b>g</b>	CH <sub>3</sub> O
<b>d</b>	Cl	<b>h</b>	NO <sub>2</sub>

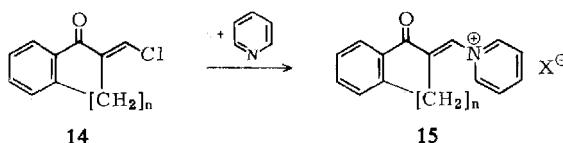
3-Picolin setzt sich hingegen mit  $\beta$ -Chlor-vinylketonen glatt zu 3-Methyl-*N*-[2-acetylvinyl]-pyridiniumchloriden **12** um. In etwas geringerer Ausbeute bilden sich aus [ $\beta$ -Chlor-vinyl]-phenyl-keton und 3- bzw. 4-Acetyl-pyridin die Quartärsalze **13a** und **13b**.

	R		R
<b>a</b>	H	<b>e</b>	Cl
<b>b</b>	CH <sub>3</sub>	<b>f</b>	Br
<b>c</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<b>g</b>	J
<b>d</b>	F	<b>h</b>	CH <sub>3</sub> O



Von den cyclischen  $\beta$ -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. 75 proz. Ausbeute zugänglich werden.

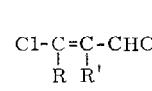
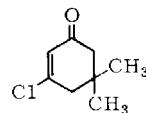
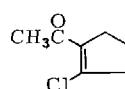
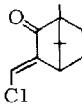
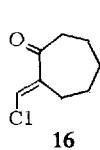
<sup>21)</sup> Die Bildung tieffarbiger, unbeständiger 2- bzw. 4-Alkyldien-*N*-alkyl-dihydro-pyridine („Pyridon-methide“<sup>22)</sup>) aus *N*,<sub>2</sub>- bzw. *N*,<sub>4</sub>-Dialkyl-pyridiniumsalzen<sup>23)</sup> läßt auch im vorliegenden Falle Anhydrobasen dieses Typs bzw. deren Folgeprodukte vermuten; hierfür spricht insbesondere die leichte Deprotonierung der aus 4-[4-Nitro-benzyl]-pyridin und  $\beta$ -Chlor-vinylketonen resultierenden Pyridiniumsalze zu definierten, kristallin isolierbaren Anhydrobasen<sup>12b)</sup>. Vgl. ferner I. c.<sup>36e)</sup>, S. 219, Tab. III, Fußnote a).



	n
a	1
b	2
c	3

	n	X
a	1	$\text{ClO}_4$
b	2	Cl
c	3	Cl

Alicyclische Chlormethylen-ketone wie 2-Chlormethylen-cycloheptanon-(1) (**16**) und 3-Chlormethylen-campher (**17**), Halogenketone vom Typ **18** und **19** sowie substituierte  $\beta$ -Chlor-acroleine **20** ( $\text{R}, \text{R}' = \text{Alkyl}; \text{Aryl}; [\text{CH}_2]_n, n = 3-6$ ) sind nicht zur Bildung von Pyridiniumsalzen befähigt.



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

### III. Diskussion der UV-Spektren

*N*-[2-Formyl-vinyl]-pyridiniumperchlorat (**7a**) ist mit Zimtaldehyd<sup>32)</sup>, *N*-[2-Benzoyl-vinyl]-pyridiniumchlorid (**10a**) mit Benzylidenacetophenon<sup>33)</sup> iso- $\pi$ -elektronisch. Während sich jedoch bei den carbocyclischen Vertretern die Konjugation des  $\alpha$ - $\beta$ -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. Hall, 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).

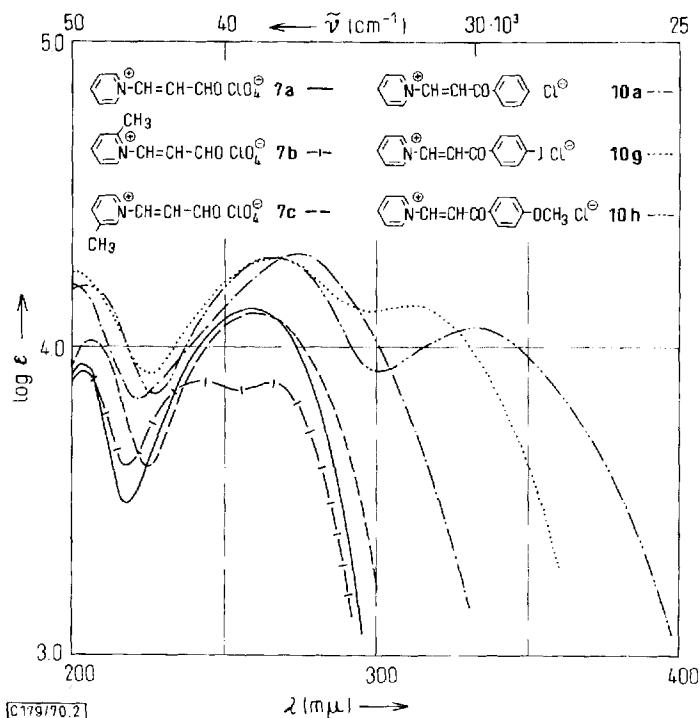
30) Vgl. H. Becker, Einführung in die Elektronentheorie organisch-chemischer Reaktionen, S. 315, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1961.

31) Zur Reaktivität substituierter  $\beta$ -Chlor-vinylketone s. auch l. c.<sup>8)</sup>, 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.<sup>32)</sup>, Spektrum D11/7.

Verschiebung der Hauptbande äußert<sup>34)</sup>, liegt den UV-Spektren der entsprechenden Pyridiniumsalze im wesentlichen die Absorption des Pyridiniumions mit seinen beiden  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen bei  $201 \text{ m}\mu$  ( $\log \epsilon = 3.48$ ) und  $256 \text{ m}\mu$  ( $\log \epsilon = 3.74$ )<sup>35)</sup> 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** ( $c = 10^{-4} \text{ Mol/l}$ ), **10a**, **10g** und **10h** ( $c = 5 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l}$ ) in wässriger Lösung

**7c** lediglich eine Extinktionserhöhung, insbesondere der langwellige Bande. Bei **7b** bleibt dagegen der langwellige Übergang des 2-Methyl-pyridiniumions ( $\lambda_{\max} 265.4 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 3.74$ <sup>35b)</sup> auch in der Intensität nahezu unverändert, da hier, offenbar infolge eines sterischen Effektes, die Absorption des  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonyl-systems als gesonderte Bande bei  $242 \text{ m}\mu$  ( $\log \epsilon = 3.89$ ) erscheint. Das Maximum bei  $274 \text{ m}\mu$  ( $\log \epsilon = 4.30$ ) im Spektrum von **10a** resultiert durch Überlagerung des langwolligen 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).

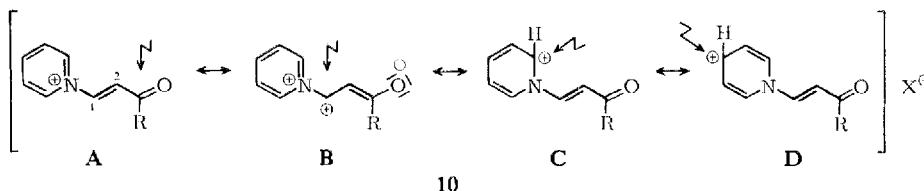
34) *H. H. Jaffé und M. Orchin, Theory and Application of Ultraviolet Spectroscopy*, 2. Aufl., S. 242–286, John Wiley and Sons, Inc., New York/London 1964.

35) 35a) UV-Spektrum des *N*-protonierten Pyridiniumions: s. J. C.<sup>32)</sup>, 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 lösungsmittelabhängige „charge transfer“-Bande<sup>36)</sup> aufweisen. Erwartungsgemäß erfolgt die CT-Absorption (z. B. *N*-[2-Benzoyl-vinyl]-pyridiniumjodid:  $\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_2\text{Cl}_2}$  475 m $\mu$ , log  $\epsilon$  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 $\mu$ , log  $\epsilon$  3.08<sup>36d)</sup>), 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 bathochrom<sup>37)</sup> (z. B. 4-Acetyl-*N*-[2-benzoyl-vinyl]-pyridiniumjodid:  $\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_2\text{Cl}_2}$  570 m $\mu$ , log  $\epsilon$  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** Angriffs möglichkeiten am Carbonyl-C-Atom, Vinyl-C-1-Atom sowie am Pyridinkern.

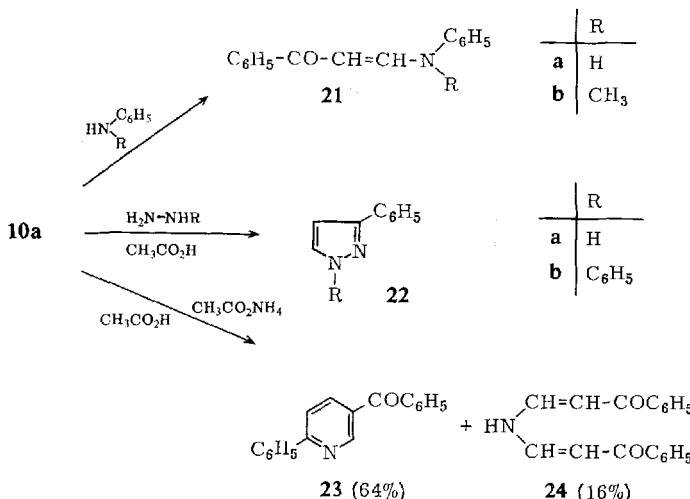


Alle drei Reaktionsweisen werden beobachtet. Beispiel einer normalen, unter Erhalt der *N*-Vinyl-pyridinium-Gruppierung verlaufenden Carbonylreaktion ist die eingangs bereits erwähnte Oxim-Bildung<sup>7)</sup>. Die Addition des Nucleophils an den Pyridinkern findet sich u. a. als Primärschritt der durch Alkali oder aliphatische Amine verursachten Ringaufspaltung verwirklicht. Auf diese, zu neuen Farbstoffen vom Azaoxonol- und Merocyanin-Typ führenden Umsetzungen wird gesondert eingegangen<sup>13)</sup>. Im folgenden sollen Reaktionen interessieren, bei denen der intakte Pyridinrest im Sinne einer vinylogen 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 **4**<sup>8)</sup> als reaktive Abkömmlinge von  $\beta$ -Hydroxy- bzw.  $\beta$ -Chlor-vinylketonen. So setzt sich z. B. **10a** spontan mit Anilin und *N*-Methyl-anilin zu den vinylogen 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-

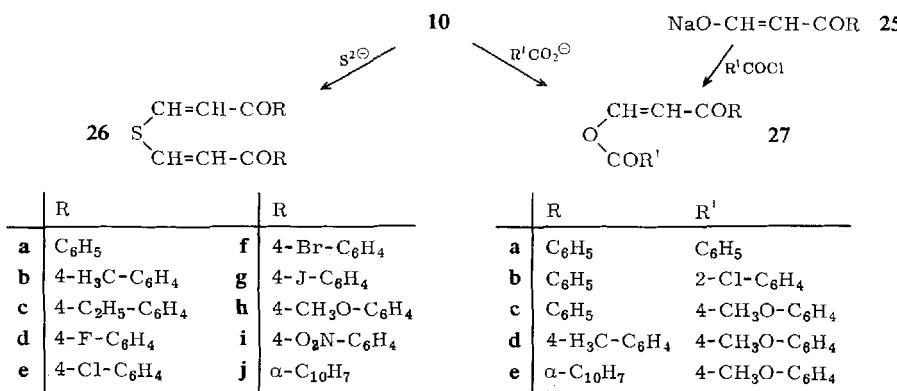
<sup>36a)</sup> *E. M. Kosower*, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 3883 (1955); <sup>36b)</sup> *E. M. Kosower* und *J. C. Burbach*, ebenda **78**, 5838 (1956); <sup>36c)</sup> *E. M. Kosower*, ebenda **80**, 3253 (1958); <sup>36d)</sup> *E. M. Kosower*, *J. A. Skorcz*, *W. M. Schwarz Jr.* und *J. W. Patton*,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

<sup>38)</sup> Zum Einfluß von Substituenten auf die CT-Absorption von Pyridiniumjodiden vgl. I. c. *6a*–*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  $\beta$ -Hydroxy-<sup>38–40</sup> oder  $\beta$ -Chlor-vinylketonen<sup>41,42</sup> zugänglich sind. Der Einsatz vinyloger *N*-Acyl-pyridiniumsalze anstelle von  $\beta$ -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.



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

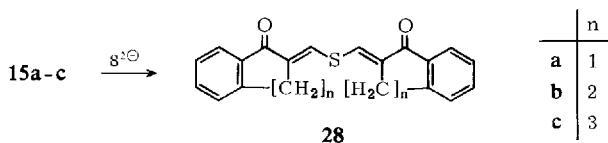
39) 39a) *L. Knorr und P. Duden*, Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 111 (1893); 39b) *L. Knorr*, ebenda **28**, 696 (1895).

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

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

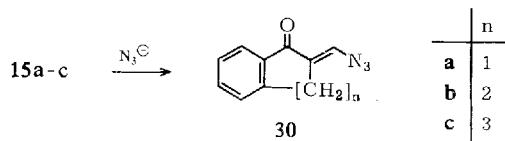
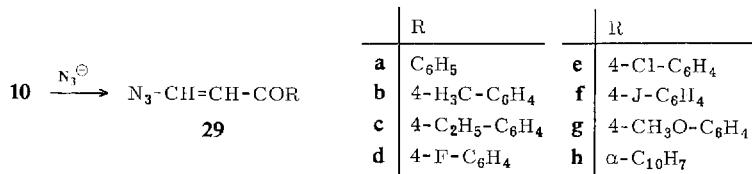
42) *N. K. Kochetkov, E. D. Khomutova, O. B. Michailova und A. N. Nesmejanov*, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. **1957**, 1181, C. A. **52**, 6324 (1958).

Carboxylate hinreichender Nucleophilie wie  $C_6H_5-CO_2^-$ ,  $2-Cl-C_6H_4-CO_2^-$  oder  $4-CH_3O-C_6H_4-CO_2^-$  (nicht dagegen  $4-NO_2-C_6H_4-CO_2^-$ ) setzen sich zu [2-Acyl-vinyl]-estern **27** um.



Eine Parallele zur Reaktion **10** → **26** bietet die Umsetzung von Benzoylchlorid mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Pyridin zu Dibenzoylsulfid<sup>43)</sup>. Die Kenntnis von Verbindungen der Struktur **26** und **27** beschränkte sich bisher vornehmlich auf aliphatische Vertreter. *Nesmejanov* und *Rybinskaja*<sup>44)</sup> gewannen **26**,  $R = C_3H_7$  aus **4**,  $R = CH_3$ ,  $R' = C_3H_7$ ,  $X = Cl$  und Natriumsulfid, *Schmidt* und *Geiger*<sup>45)</sup> **26**,  $R = C_4H_9$  aus Butyl-[ $\beta$ -chlor-vinyl]-keton und Natriumhydrogensulfid. Aliphatische [2-Acetyl-vinyl]-ester **27**,  $R = CH_3$ ,  $R' = \text{Alkyl}$  ( $C_1-C_4$ ) erhielten *Bockstahler* und *Mitarbb.*<sup>46)</sup> aus Formylacetophenon-Natrium und aliphatischen Carbonsäurechloriden. Auf  $\omega$ -Formyl-acetophenon-Natrium (**25**,  $R = C_6H_5$ ) und Benzoylchlorid übertragen, liefert dieses Verfahren einen unabhängigen Strukturbeweis für **27a**.

Zur Synthese von [2-Acyl-vinyl]-aziden nach *Nesmejanov* und *Rybinskaja*<sup>47)</sup> 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<sup>47,48)</sup> befähigten Verbindungsklasse.



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

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

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

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

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

<sup>48)</sup> *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]-pyridinium-salze ausnahmslos unter Erhalt der Konfiguration und folgen damit dem in letzter Zeit eingehend untersuchten stereochemischen Verhalten von  $\beta$ -Halogen-vinylketonen<sup>49)</sup>.

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 Schmpp. 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*<sup>50)</sup>, wobei leichte Erwärmung eintritt (Vorsicht! Auf keinen Fall darf Propargylaldehyd unmittelbar mit freiem Pyridin vereinigt werden, da hierbei explosionsartige Zersetzung erfolgt; vgl. l. c.<sup>50)</sup>). 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 70 proz. *Perchlorsäure* versetzt. Der sich nach Anreiben allmählig 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.

NMR<sup>51)</sup> (DMSO-d<sub>6</sub>): H<sup>1</sup> τ 0.10 (d, *J*<sub>1,2</sub> = 6.6 Hz), H<sup>2</sup> 2.73 (q), H<sup>3</sup> 1.37 (d, *J*<sub>2,3</sub> = 14 Hz).

UV (H<sub>2</sub>O):  $\lambda_{\text{max}}$  (log ε) = 203 (3.91), 259 m $\mu$  (4.13).

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>NO]ClO<sub>4</sub> (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.

NMR<sup>51)</sup> (DMSO-d<sub>6</sub>): H<sup>1</sup> τ 0.05 (d, *J*<sub>1,2</sub> = 6.6 Hz), H<sup>2</sup> 3.02 (q), H<sup>3</sup> 1.38 (d, *J*<sub>2,3</sub> = 14 Hz).

UV (H<sub>2</sub>O):  $\lambda_{\text{max}}$  (log ε) = 204 (3.92), 242 (3.89), 265 m $\mu$  (3.88).

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>NO]ClO<sub>4</sub> (247.7) Ber. C 43.65 H 4.07 Gef. C 43.40 H 4.00

<sup>49)</sup> *A. N. Nesmejanov, M. I. Rybinskaja und T. G. Kelechsjajeva, 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.<sup>17)</sup>.

<sup>50)</sup> *J. C. Sauer, Org. Syntheses* **36**, 66 (1956).

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

*3-Methyl-1-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):  $\gamma$ HC=CH 958,  $\nu$ C=C 1625,  $\nu$ C=O 1690/cm.

NMR<sup>51)</sup> (DMSO-d<sub>6</sub>): H<sup>1</sup> τ 0.25 (d,  $J_{1,2}$  = 6.6 Hz), H<sup>2</sup> 2.83 (q), H<sup>3</sup> 1.57 (d,  $J_{2,3}$  = 14 Hz).

UV (H<sub>2</sub>O):  $\lambda_{\text{max}}$  (log ε) = 206 (4.02), 260 mμ (4.10).

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}]\text{ClO}_4$  (247.7) Ber. C 43.65 H 4.07 Gef. C 43.48 H 4.18

### B. Darstellung neuer $\beta$ -Chlor-vinylketone

*[β-Chlor-vinyl]-[4-äthyl-phenyl]-keton:* Analog einer kürzlich mitgeteilten Vorschrift<sup>18)</sup> aus 4-Äthyl-acetophenon<sup>52)</sup> durch *Claisen-Kondensation* mit *Amelsonsäure-äthylester* zum *β-Hydroxy-vinylketon* und anschließende Chlorierung mittels *Thionylchlorid*. Ausb. 44%. Blaßgelbes Öl vom Sdp.<sub>1</sub> 114°.

IR (Film):  $\nu$ C=O 1670/cm.

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ClO}$  (194.7) Ber. C 67.87 H 5.70 Gef. C 67.51 H 5.83

*[β-Chlor-vinyl]-[2,4-dimethyl-phenyl]-keton:* Analog vorstehender Verbindung aus 2,4-Dimethyl-acetophenon<sup>53)</sup>. Ausb. 43%. Blaßgelbes Öl vom Sdp.<sub>4</sub> 118°.

IR (Film):  $\nu$ C=O 1670/cm.

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ClO}$  (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-vinylketons*<sup>54)</sup> und saugt nach 48 Stdn. 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 anteilweise Zugabe von Äther die Salze als farblose bis blaßgraue Kristalle zur Abscheidung. — Die *Perchlorate* werden aus methanol. Lösung mit 70 proz. *Perchlorsäure* gefällt und aus Eisessig umkristallisiert. Analog resultieren die *Jodide* beim Fällen mit gesättigter methanol. *Kaliumjodidlösung* (Tab. 1).

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

IR (KBr):  $\nu$ C=O 1742/cm.

UV (CH<sub>3</sub>CN):  $\lambda_{\text{max}}$  (log ε) = 214 (3.96), 277 (4.26) mμ.

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{NO}]\text{ClO}_4$  (321.7) Ber. C 56.00 H 3.76 N 4.35 Gef. C 56.19 H 4.00 N 4.49

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

<sup>52)</sup> G. Baddeley und E. Wrench, J. chem. Soc. [London] 1956, 4943.

<sup>53)</sup> G. Marino und H. C. Brown, J. Amer. chem. Soc. 81, 5929 (1959).

<sup>54)</sup> Zur Darstellung hier nicht aufgeführter  $\beta$ -Chlor-vinylketone vgl. I. c. 8, 18, 56).

<sup>55)</sup> M. Weißenfels, Habilitationsschrift, Univ. Leipzig 1965.

<sup>56)</sup> W. Schröth 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) $\lambda_{\text{max}}$ [m $\mu$ ] (log ε)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analys C H	Perchlorat Schmp.
<i>N</i> -(2-Benzoyl-vinyl)- (10a, <sup>a,b</sup> )	92	190-191° <sup>c</sup> Nadeln	1680	201 (4.21) 274 (4.31)	$C_{14}H_{12}NO_2Cl$ (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)	$C_{15}H_{14}NO_2Cl$ (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)	$C_{16}H_{16}NO_2Cl$ (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)	$C_{14}H_{11}FNO_2Cl$ (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)	$C_{14}H_{11}ClNO_2Cl$ (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)	$C_{14}H_{11}BrNO_2Cl$ (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)	$C_{14}H_{11}INO_2Cl$ (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)	$C_{15}H_{14}NO_2Cl$ (275.8)	Ber. 65.34 5.12 Gef. 64.17 5.29	226-227° Nadeln
<i>N</i> -(4-Nitro-benzoyl)- vinyl)- (10i)	82	195-196° Nadeln	1682	200 (4.21) 278 (4.45)	$C_{14}H_{11}N_2O_3Cl$ (290.7)	Ber. 57.84 3.81 Gef. 58.09 4.04	207-208° Prismen
<i>N</i> -(2-(4-Dimethyl- benzoyl)-vinyl)- (10j)	68	169-170° Nadeln	1668	207 (4.26) 262 (4.24)	$C_{16}H_{16}NO_2Cl$ (273.8)	Ber. 70.19 5.89 Gef. 70.25 5.60	165-166° Nadeln

<sup>a</sup> Schmelzen.<sup>b</sup> Identisch mit einem nach I. c.<sup>3</sup>) aus Pyridin-hydroniumchlorid und Phenyläthinylketon erhaltenen Präparat.<sup>c</sup> Lit.: 176°<sup>s</sup>, 171-172°<sup>o</sup>.

Tab. 1 (Forts.)

-pyridiniumchlorid	%	Schmp. (Zers.)	IR (KBr) ν <sub>C=O</sub> [cm <sup>-1</sup> ]	UV (Wasser) λ <sub>max</sub> [mλ] (log ε)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		Perchlorat Schmp.
						C	H	
N-[2-(Naphthoyl-(1)-vinyl]- (10 k)	88	164—165° Nadeln	1676	216 (4.56) (4.28)	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> NOCl (295.8)	Ber. 73.10 4.77 Gef. 72.87 4.56		225—226° Nadeln
2-Methyl-N-[2-benzoyl-vinyl]- (11 a)	39	161—162° Nadeln	1674	202 (4.19) (3.66)	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> NOCl (259.8)	Ber. 69.36 5.43 Gef. 69.11 5.29		137—138° Prismen
2-Methyl-N-[2-( <i>p</i> -toluoyl)-vinyl]- (11 b)	31	157—158° Blättchen	1678	205 250 * (4.22) (4.08)	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> NOCl (273.8)	Ber. 70.19 5.89 Gef. 69.93 5.71		158—159° Nadeln
2-Methyl-N-[2-(4-fluorbenzoyl)-vinyl]- (11 c)	47	167—168° Nadeln	1682	202 238 * (4.20) (4.08)	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> FNOCl (277.7)	Ber. 64.87 4.72 Gef. 64.56 4.77		147—148° Blättchen
2-Methyl-N-[2-(4-chlorbenzoyl)-vinyl]- (11 d)	68	151—152° Prismen	1680	203 245 * (4.22) (4.11)	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> CINOCl (294.2)	Ber. 61.24 4.45 Gef. 61.17 4.42		166—167° Blättchen
2-Methyl-N-[2-(4-brombenzoyl)-vinyl]- (11 e)	69	165—166° Blättchen	1678	203 247 (4.22) (4.11)	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> BrNOCl (338.7)	Ber. 53.20 3.87 Gef. 52.91 4.05		189—190° Blättchen
2-Methyl-N-[2-(4-iodbenzoyl)-vinyl]- (11 f)	64	178—179° Blättchen	1674	202 248 265 * (4.26) (4.17) (4.16)	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> IINOCl (385.7)	Ber. 46.72 3.40 Gef. 46.49 3.61		191—192° Blättchen
2-Methyl-N-[2-(4-methoxybenzoyl)-vinyl]- (11 g)	22	170—171° Nadeln	1673	1673 247 308 (4.16) (4.22) (4.16)	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>2</sub> Cl (289.8)	Ber. 66.32 5.57 Gef. 66.54 5.43		194—195° Nadeln
2-Methyl-N-[2-(4-nitrobenzoyl)-vinyl]- (11 h)	67	155—156° Blättchen	1682	200 276 (4.20) (4.39)	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Cl (304.8)	Ber. 59.12 4.30 Gef. 58.87 4.52		205—206° Nadeln

Tab. 1 (Forts.)

-pyridiniumchlorid	%	Ausb.	Schmp. (Zers.)	IR (KBr)		UV (Wasser) $\lambda_{\text{max}}$ ( $\log \varepsilon$ )	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		Perchlorat Schmp.
				$\nu_{\text{C}=\text{O}}$ [cm $^{-1}$ ]	[m $\mu$ ]			C	H	
3-Methyl-N-[2-benzoyl-vinyl]- (12a)	96		193—194° Nadeln	1680	201 277	(4.24) (4.31)	$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{NO}]\text{Cl}$ (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	204 279	(4.27) (4.26)	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{NO}]\text{Cl}$ (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	204 279	(4.26) (4.24)	$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{NO}]\text{Cl}$ (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	201 277	(4.24) (4.28)	$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{FNO}]\text{Cl}$ (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	202 280	(4.26) (4.31)	$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ClNO}]\text{Cl}$ (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	202 282	(4.26) (4.31)	$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{BrNO}]\text{Cl}$ (338.7)	Ber. 53.20 3.87 Gef. 53.44 4.02	201—202° Nadeln	
3-Methyl-N-[2-(4-iod-benzoyl)-vinyl]- (12g)	80		220—221° Blättchen (Methanol)	1672	201 269	(4.26) (4.25)	$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{INO}]\text{Cl}$ (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	202 268	(4.23) (4.25)	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{NO}_2]\text{Cl}$ (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	202 225 275	(4.27) (4.20) (4.23)	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{NO}_2]\text{Cl}$ (287.8)	Ber. 66.78 4.90 Gef. 67.04 5.01	178—179° Blättchen	
N-[2-Benzoyl-vinyl]- 4-acetyl- (13b) a)	47		158—159° Blättchen	1682 1706	202 282	(4.23) (4.32)	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{NO}_2]\text{Cl}$ (287.8)	Ber. 66.78 4.90 Gef. 66.56 5.13	180—182° Nadeln	

<sup>a)</sup> Jodid: Rotbraune rhombische Blättchen (Äthanol); Schmp. 174—175° (Zers.); — UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): CT-Bande bei 570 m $\mu$  ( $\log \varepsilon$  2.97).

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

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

UV (CH<sub>3</sub>CN):  $\lambda_{max}$  (log ε) = 215 (4.03), 272 m $\mu$  (4.29).

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>NO]ClO<sub>4</sub> (335.8) Ber. C 57.24 H 4.20 N 4.17 Gef. C 56.98 H 4.13 N 4.05

**2-Pyridinio-methylen-benzosuberon-(1)-chlorid (15c)**: Analog **15b** aus *2-Chlormethylen-benzosuberon-(1)* (**14c**)<sup>56)</sup> 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 (CH<sub>3</sub>CN):  $\lambda_{max}$  (log ε) = 215 (3.96), 265 m $\mu$  (4.17).

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>NO]ClO<sub>4</sub> (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.<sup>38a)</sup>; 140–141°).

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

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>NO (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° übergehen<sup>57)</sup>; identisch mit einem nach I. c.<sup>38b)</sup> erhaltenen Präparat.

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

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>NO (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) 72 proz. *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.<sup>42)</sup>; 76.5–77°).

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub> (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.<sup>39a)</sup>; 84–85°).

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub> (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.<sup>38b)</sup>; 219–220°).

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

C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub> (277.3) Ber. C 77.96 H 5.45 N 5.05 Gef. C 78.09 H 5.38 N 5.11

<sup>57)</sup> Diese bereits von *Claisen* und *Fischer*<sup>38b)</sup> 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.<sup>40</sup>): 89.5°.

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

$C_{18}H_{13}NO$  (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.<sup>40</sup>): 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)  $Na_2S \cdot 9H_2O$  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) $\nu_{HC=CH}$ , $\nu_{C=O}$ [cm <sup>-1</sup> ]	Summen- formel (Mol.-Gew.)	Analyse C H S
Bis-[2-benzoyl-vinyl]- (26a)	85	137 – 138° farbl. Blättchen (Äthanol)	951 1652	$C_{18}H_{14}O_2S$ (294.4)	Ber. 73.44 4.79 10.89 Gef. 73.27 4.87 11.34
Bis-[2-( <i>p</i> -toluoyl)-vinyl]- (26d)	94	169 – 170° farbl. Nadeln (Äthanol)	956 1654	$C_{20}H_{18}O_2S$ (322.4)	Ber. 74.50 5.63 9.95 Gef. 74.27 5.47 10.32
Bis-[2-(4-äthyl-benzoyl)-vinyl]- (26c)	92	143 – 144.5° farbl. Nadeln (Äthanol)	960 1651	$C_{22}H_{22}O_2S$ (350.5)	Ber. 75.39 6.33 9.15 Gef. 75.10 6.49 9.68
Bis-[2-(4-fluor-benzoyl)-vinyl]- (26d)	95	180 – 181° farbl. Blättchen (Benzol)	953 1644	$C_{18}H_{12}F_2O_2S$ (330.4)	Ber. 65.44 3.66 9.71 Gef. 65.27 3.67 10.17
Bis-[2-(4-chlor-benzoyl)-vinyl]- (26e)	90	204 – 206° blaßgelbe Blättchen (Toluol)	955 1647	$C_{18}H_{12}Cl_2O_2S$ (363.3)	Ber. 59.51 3.33 8.83 Gef. 59.47 3.46 9.30
Bis-[2-(4-brom-benzoyl)-vinyl]- (26f)	94	215 – 216° blaßgelbe Nadeln (Dioxan)	967 1640	$C_{18}H_{12}Br_2O_2S$ (452.2)	Ber. 47.81 2.68 7.09 Gef. 48.12 2.64 7.78
Bis-[2-(4-jod-benzoyl)-vinyl]- (26g)	91	243 – 244° blaßgelbe Blättchen (Dioxan)	950 1650	$C_{18}H_{12}J_2O_2S$ (546.2)	Ber. 39.58 2.21 5.87 Gef. 39.77 2.06 6.32
Bis-[2-(4-methoxy-benzoyl)-vinyl]- (26h)	88	147 – 148° farbl. Blättchen (Dioxan)	960 1645	$C_{20}H_{18}O_4S$ (354.4)	Ber. 67.78 5.12 9.05 Gef. 67.59 5.10 9.48
Bis-[2-(4-nitro-benzoyl)-vinyl]- (26i)	93	213 – 214.5° blaßgelbe Kristalle	956 1658	$C_{18}H_{12}N_2O_6S$ (384.4)	Ber. 56.25 3.15 8.34 Gef. 56.54 3.25 8.69
Bis-[2-(naphthoyl-(1)-vinyl]- (26j)	90	136 – 137° farbl. Säulen (Benzol)	968 1653	$C_{26}H_{18}O_2S$ (394.5)	Ber. 79.16 4.60 8.13 Gef. 78.86 4.46 8.50
Bis-[1-oxo-indanylidene-(2)-methyl]- (28a)	86	246 – 248° farbl. Blättchen (Dimethyl-formamid)	– 1695	$C_{20}H_{14}O_2S$ (318.4)	Ber. 75.45 4.43 10.07 Gef. 75.51 4.34 10.34
Bis-[3-oxo-1,2-benzo-cyclohexen-(1)-yilden-(4)-methyl]- (28b)	92	222 – 223° farbl. Nadeln (Dioxan)	– 1661	$C_{22}H_{18}O_2S$ (346.5)	Ber. 76.27 5.24 9.26 Gef. 76.52 5.18 9.74
Bis-[3-oxo-1,2-benzo-cyclohepten-(1)-yilden-(4)-methyl]- (28c)	89	214 – 215° farbl. Tafeln (Dioxan)	– 1665	$C_{24}H_{22}O_2S$ (374.5)	Ber. 76.96 5.92 8.56 Gef. 77.10 6.17 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	% Ausb.	Schmp.	IR (KBr) $\gamma_{\text{HC}=\text{CH}}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$ a)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H
Benzoësäure-[2-benzoyl-vinyl]- (27a)	87	74° <sup>b)</sup> Tafeln (Äther)	963 1678	1747	$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_3$ (252.3)	Ber. 76.18 4.79 Gef. 75.99 4.83
2-Chlor-benzoësäure-[2-benzoyl-vinyl]- (27b)	38	90.5° Blättchen (Äther)	966 1682	1768	$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{ClO}_3$ (286.7)	Ber. 67.02 3.87 Gef. 67.11 3.83
4-Methoxy-benzoësäure-[2-benzoyl-vinyl]- (27c)	85	114.5° Nadeln (Äthanol)	962 1678	1743	$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (282.3)	Ber. 72.33 5.00 Gef. 72.05 5.07
4-Methoxy-benzoësäure-[2-( <i>p</i> -toluoyl)-vinyl]- (27d)	51	129° Nadeln (Äthanol)	964 1679	1749	$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (296.3)	Ber. 72.96 5.44 Gef. 73.18 5.47
4-Methoxy-benzoësäure-[2-(naphthoyl-(1))-vinyl]- (27e)	82	85° Nadeln (Äthanol)	978 1680	1745	$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (332.4)	Ber. 75.89 4.85 Gef. 76.12 4.87

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

b) Lit.<sup>58)</sup>: 75 – 75.5°,

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

-azid	% Ausb.	Schmp. (Zers.)	IR (KBr) $\gamma_{\text{HC}=\text{CH}}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H N
[2-Benzoyl-vinyl]- (29a)	98	87 – 87.5° <sup>a)</sup> Nadeln (Äthanol)	955 1662	2140	$\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_3\text{O}$ (173.2)	Ber. 62.42 4.07 24.27 Gef. 62.30 4.15 24.09
[2-( <i>p</i> -Toluoyl)-vinyl]- (29b)	96	86.5 – 87° Nadeln (Äthanol)	966 1660	2141	$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$ (187.2)	Ber. 64.16 4.85 22.45 Gef. 63.89 4.80 22.15
[2-(4-Äthyl-benzoyl)-vinyl]- (29c)	98	63 – 64° Tafeln (Äthanol)	969 1660	2139	$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$ (201.2)	Ber. 65.66 5.51 20.88 Gef. 65.41 5.47 20.62
[2-(4-Fluor-benzoyl)-vinyl]- (29d)	90	89.5 – 90° Nadeln (Äthanol)	968 1669	2148	$\text{C}_8\text{H}_6\text{FN}_3\text{O}$ (191.2)	Ber. 56.55 3.16 21.98 Gef. 56.74 3.13 21.82
[2-(4-Chlor-benzoyl)-vinyl]- (29e)	97	93 – 94° Nadeln (Äthanol)	960 1669	2133	$\text{C}_9\text{H}_6\text{ClN}_3\text{O}$ (207.6)	Ber. 52.06 2.91 20.24 Gef. 52.19 2.80 19.93
[2-(4-Jod-benzoyl)-vinyl]- (29f)	94	98 – 99° Tafeln (Äthanol)	971 1652	2138	$\text{C}_9\text{H}_6\text{JN}_3\text{O}$ (299.1)	Ber. 36.14 2.02 14.05 Gef. 36.30 1.97 14.06
[2-(4-Methoxy-benzoyl)-vinyl]- (29g)	96	109 – 110° Nadeln (Benzol)	963 1668	2143	$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_3\text{O}_2$ (203.2)	Ber. 59.11 4.46 20.68 Gef. 59.12 4.50 20.00
[2-(Naphthoyl-(1))-vinyl]- (29h)	95	60 – 61° Blättchen (Äther)	953 1663	2163	$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}$ (223.2)	Ber. 69.95 4.06 18.83 Gef. 70.23 4.27 18.53
[1-Oxo-indanylidien-(2)-methyl]- (30a)	98	114.5 – 115° Nadeln (Benzol)	— 1703	2131	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_3\text{O}$ (185.2)	Ber. 64.86 3.81 22.59 Gef. 64.30 3.51 22.91
[3-Oxo-1,2-benzo-cyclohexen-(1)-ylidien-(4)-methyl]- (30b)	85	91 – 91.5° Säulen (Benzol)	— 1671	2115	$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$ (199.2)	Ber. 66.32 4.55 21.10 Gef. 66.07 4.65 20.82
[3-Oxo-1,2-benzo-cyclohepten-(1)-ylidien-(4)-methyl]- (30c)	89	94 – 95° Säulen (Benzol)	— 1670	2113	$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$ (213.2)	Ber. 67.59 5.20 19.71 Gef. 67.72 5.24 20.04

a) Lit.<sup>47)</sup>: 85 – 86°.

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

b) Aus Carbonsäurechloriden und  $\beta$ -Hydroxy-vinylketon-Natriumsalzen **25** (Beispiel): Zu einer Suspension von 1.70 g (10 mMol) Hydroxymethylen-acetophenon-Natrium<sup>38a)</sup> in 25 ccm absol. Äther gibt man 1.40 g (10 mMol) Benzoylchlorid und saugt nach 2 stdg. 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.<sup>58)</sup> 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]

---