

Gerhard W. Fischer *)

Vinyloge Acylverbindungen, VIII¹⁾**Ringöffnungsreaktionen vinyloger *N*-Acyl-pyridiniumsalze**

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

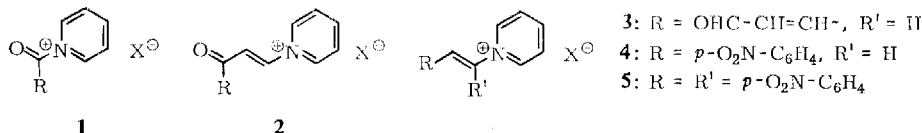
(Eingegangen am 19. Mai 1970)

Vinyloge *N*-Acyl-pyridiniumsalze **2** erfahren bei Einwirkung von Alkali eine Ringaufspaltung zu Azaoxonol-Farbstoffen **8**, die mit Säuren reversibel *N*-acylvinylierte 5-Aminopentadien-(2,4)-ale **9** freigegeben. Entsprechende Merocyanine **11** resultieren aus [Pyridinio-methylen]-benzocyclenonsalzen **10**. Vom 3-Methyl-pyridin abgeleitete Quartärsalze **12** werden am Ringatom C-2 gespalten. Primäre und sekundäre aromatische Amine überführen **9** in Pentamethincyanine **16**. Aliphatische Amine öffnen **2** zu instabilen Azamerocyaninen **22**, die z. T. in Form ihrer Salze **23** gefaßt werden können. — Das Spektralverhalten der erhaltenen Ringöffnungsprodukte wird diskutiert.

Vinylogous Acyl Compounds, VIII¹⁾**Ring-Opening Reactions of Vinylogous *N*-Acylpyridinium Salts**

Vinylogous *N*-acylpyridinium salts **2** undergo ring cleavage by alkali to azaoxonol dyes **8**, which on treatment with acids reversibly release *N*-acylvinyliated 5-aminopenta-2,4-dienals **9**. Related merocyanines **11** are obtained from (pyridinio-methylene)benzocyclenone salts **10**. Quarternary salts **12** derived from 3-picoline are cleaved at C-2 of the ring. Primary and secondary aromatic amines react with **9** to give pentamethincyanines **16**. Treatment of **2** with aliphatic amines results in ring opening and formation of unstable azamerocyanines **22**, which in part can be isolated as salts **23**. — The spectral behaviour of the ring-fission products obtained are discussed.

Wie in der voranstehenden Mitteilung¹⁾ gezeigt, reagieren *N*-[2-Acyl-vinyl]-pyridiniumsalze **2** mit einer Reihe von Nucleophilen leicht unter Verdrängung des Pyridins und folgen damit dem bekannten Verhalten von *N*-Acyl-pyridiniumsalzen **1**²⁾, deren Vinyloge sie darstellen.



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

¹⁾ VII. Mittel.: G. W. Fischer, Chem. Ber. 103, 3470 (1970), vorstehend.

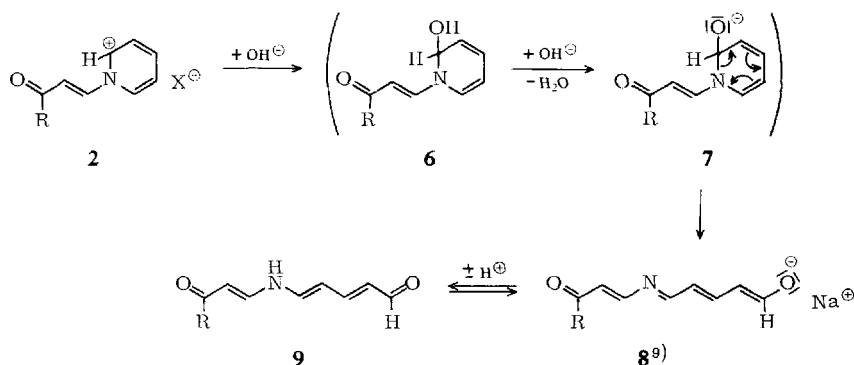
²⁾ Zusammenfassungen über Pyridiniumsalze: F. Kröhnke, Angew. Chem. 65, 605 (1953); F. Kröhnke und W. Zecher, ebenda 74, 811 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 626 (1962); Angew. Chem. 75, 181, 317 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 225, 380 (1963).

Während jedoch Salze vom Typ 1 auf Grund ihres hohen Acylierungspotentials einer Ringöffnung, wie sie für viele elektronegativ *N*-substituierte Pyridiniumsalze als z. T. bevorzugte Alternativreaktion charakteristisch ist²⁾, nicht³⁾ oder nur unter speziellen Bedingungen⁴⁾ zugänglich sind, sollte die in den Vinylologen 2 durch mesomere Ladungsverteilung⁵⁾ „entschärfte“ Acyl-Funktion einer solchen Reaktionsweise größere Chancen geben. Diese Annahme erschien insofern berechtigt, als das *N*-[4-Formyl-butadienyl]-pyridiniumsalz 3⁶⁾, also ein doppelt vinyloges *N*-Acyl-pyridiniumkation, sowie *N*-Vinyl-pyridiniumsalze vom Typ 4 und 5⁷⁾ mit geeigneten Nucleophilen glatt unter Öffnung des Pyridinringes umgesetzt werden können.

In der Tat sind die monovinylologen *N*-Acyl-pyridiniumsalze 2 ebenfalls zur Ringaufspaltung befähigt.

I. Ringöffnung durch Alkali

Versetzt man *N*-[2-Acyl-vinyl]-pyridiniumsalze 2 in wässriger Lösung mit überschüssiger verdünnter Natronlauge, so erfolgt — wie bereits kurz mitgeteilt⁸⁾ — momentan Aufspaltung zu Cyaninfarbstoffen vom Azaoxonol-Typ 8. Bei langsamer, tropfenweiser Zugabe der Lauge können die der Ringöffnung des Anions 7 vorge-lagerten Pseudobasen 6 als vorübergehend auftretende, farblose Niederschläge



	R		R
9a	H	9g	4-F-C ₆ H ₄
b	C ₂ H ₅	h	4-Cl-C ₆ H ₄
c	C ₆ H ₅	i	4-Br-C ₆ H ₄
d	4-H ₃ C-C ₆ H ₄	j	4-I-C ₆ H ₄
e	4-C ₂ H ₅ -C ₆ H ₄	k	4-O ₂ N-C ₆ H ₄
f	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	l	α-C ₁₀ H ₇

³⁾ W. König und R. Bayer, J. prakt. Chem. **83**, 327 (1911).

⁴⁾ P. Pfeiffer und E. Enders, Chem. Ber. **84**, 313 (1951).

⁵⁾ Vgl. die in l. c.¹⁾ auf S. 3477 formulierte Mesomeriebeziehung.

⁶⁾ G. Schwarzenbach und R. Weber, Helv. chim. Acta **25**, 1628 (1942).

⁷⁾ a) F. Kröhnke und I. Vogt, Liebigs Ann. Chem. **589**, 26 (1954); 7b) H. Albrecht und F. Kröhnke, ebenda **701**, 126 (1967).

⁸⁾ G. W. Fischer, Z. Chem. **8**, 379 (1968).

⁹⁾ Die hier und im folgenden für Cyanine der Einfachheit halber gebrauchte Formulierung gibt jeweils nur eine Grenzstruktur des mesomeren Systems wieder.

beobachtet, infolge ihrer Instabilität freilich nicht isoliert werden¹⁰⁾. Die zumeist in Lösung bleibenden, orange- bis tiefroten Farbsalze **8** lassen sich mittels konzentrierter Natronlauge z. T. in fester Form abscheiden.

Säuren überführen **8** reversibel in die gelb- bis dunkelbraunen Merocyanine **9**. Ausgehend von *N*-[2-Formyl-vinyl]-pyridiniumperchlorat (**2**, R = H, X = ClO₄) ist auf diesem Wege der Dialdehyd **9a** zugänglich. Gleichermäßen glatt resultieren aus aliphatisch und aromatisch substituierten Vertretern **2** die entsprechenden *N*-acyl-vinylierten 5-Amino-pentadien-(2.4)-ale **9b–l**.

Tab. 1. ¹H-NMR-Daten des 5-[(2-Formyl-vinyl)-amino]-pentadien-(2.4)-als (**9a**)
(in Dimethylsulfoxid-d₆; 60 MHz).

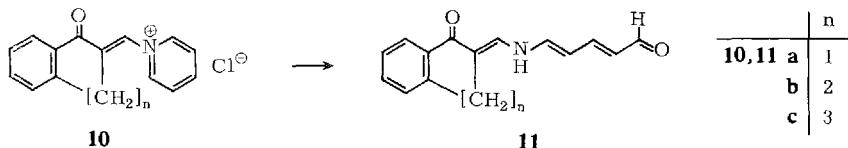
Bezifferung der Protonen: O=CH¹–CH²=CH³–NH⁴–CH⁵–CH⁶–CH⁷=CH⁸–CH⁹=O

Chemische Verschiebungen τ (ppm) ^{a)}								
H ¹	H ²	H ³	H ⁴	H ⁵	H ⁶	H ⁷	H ⁸	H ⁹
0.78	4.44	2.48	– 0.30	2.70	3.99	2.70	4.03	0.58
Kopplungskonstanten (Hz)								
$J_{1,2}$	$J_{2,3}$	$J_{3,4}$	$J_{4,5}$	$J_{5,6}$	$J_{6,7}$	$J_{7,8}$	$J_{8,9}$	
8.2	13.4			13.3	11.1	14.8	8.2	

^{a)} Zur Zuordnung vgl. I. c.²⁴⁾.

Die Strukturzuordnung dieser Verbindungen gründet sich auf NMR- und UV-spektroskopische Befunde (Diskussion der UV-Spektren s. Abschn. III). Tab. 1 gibt als Beispiel die NMR-Daten von **9a** wieder. Dubletts bei $\tau = 0.78$ ppm (H¹) und $\tau = 0.58$ ppm (H⁹) belegen die Präsenz zweier vinylständiger Aldehydgruppen, während ein verbreitertes Signal bei $\tau = -0.30$ ppm dem Proton der NH-Gruppe entspricht. Die Werte der vicinalen Kopplungskonstanten $J_{2,3}$, $J_{5,6}$ und $J_{7,8}$ beweisen das Vorliegen eines *all-trans*-konfigurierten Systems.

Bei **9c–l** wird eine diesbezügliche Aussage durch zusätzliche Protonensignale bzw. Signalüberlagerungen erschwert. Die *all-trans*-Struktur dürfte sich indes für alle Verbindungen vom Typ **9** schon auf Grund ihrer Bildung aus den Azaoxonolen **8** ergeben, für die — wie allgemein für offenkettige Cyanine¹¹⁾ — volle *trans*-Orientierung vorausgesetzt werden kann. Dies ist plausibel, da die gegenseitige Abstoßung der beiden partiell negativen Endgruppen in **8** die zunächst *cis.cis*-konfigurierte Pentamethinkette des aufgespaltenen Pyridinrings in die elektrostatisch günstigere *trans.trans*-Lage zwingt. Übereinstimmend hiermit bleibt bei der Aufspaltung von Pyridiniumsalzen, deren *N*-ständige Substituenten solche Ladungsverhältnisse nicht zulassen, häufig die ursprüngliche *cis.cis*-Anordnung erhalten^{12, 13)}.



¹⁰⁾ Gefaßt werden können hingegen die den Pseudobasen **6** entsprechenden Anlagerungsprodukte von CN⁺ an **2**. Das Studium dieser Addukte und ihrer Folgereaktionen soll einer späteren Mitteilung vorbehalten bleiben.

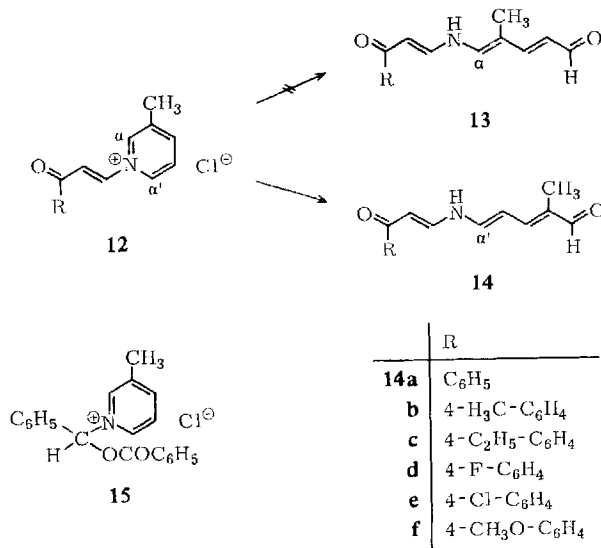
¹¹⁾ G. Scheibe, *Chimia* [Aarau, Schweiz] **15**, 10 (1961); G. Scheibe, W. Seiffert, H. Wengenmayr und C. Jutz, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **67**, 560 (1963); G. Scheibe, J. Heiß und K. Feldmann, *ebenda* **70**, 52 (1965); G. Scheibe, C. Jutz, W. Seiffert und D. Grosse, *Angew. Chem.* **76**, 270 (1964), *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 306 (1964).

¹²⁾ R. Kuhn und E. Teller, *Liebigs Ann. Chem.* **715**, 106 (1968).

¹³⁾ R. Hull, *J. chem. Soc. [London]* **C 1968**, 1777.

Analog **2** werden die von benzokondensierten Chlormethylen-cyclanonon abgeleiteten Pyridiniumsalze **10a–c** zu den Merocyaninen **11a–c** aufgespalten.

3-Methyl-*N*-[2-acyl-vinyl]-pyridiniumsalze **12** bieten dem nucleophilen Angriff des Hydroxyl-Ions zwei nichtäquivalente α -Stellungen, so daß es sich bei den aus ihnen erhaltenen Ringöffnungsprodukten entweder um die Verbindungen **13**, deren Isomere **14** oder um Gemische handeln konnte. Die NMR-Spektren entscheiden auf Grund des stets als Singulett erscheinenden Aldehyd-Prottons zugunsten von Struktur **14**, d. h. die Ringöffnung erfolgt an dem der 3-Methyl-Gruppe benachbarten α -C-Atom. Eine ähnliche Beobachtung wurde unlängst bei der alkalischen Aufspaltung des 3-Methyl-*N*-[α -benzoyloxy-benzyl]-pyridiniumchlorids (**15**) gemacht¹²⁾.



Der nucleophile Angriff erfährt mithin am 3-Methyl-pyridiniumkation die gleiche Orientierung wie am 3-Methyl-pyridin, dessen nucleophile Substitutionsreaktionen, wie z. B. die Aminierung¹⁴⁾ und Arylierung¹⁵⁾, ebenfalls bevorzugt in 2-Stellung ablaufen. In Einklang hiermit stehen jüngste MO-Berechnungen, nach denen sich für einen nucleophilen Angriff am 3-Methyl-pyridin eine Reaktivitätsabstufung der Reihenfolge C-2 > C-6 > C-4 ergibt¹⁶⁾.

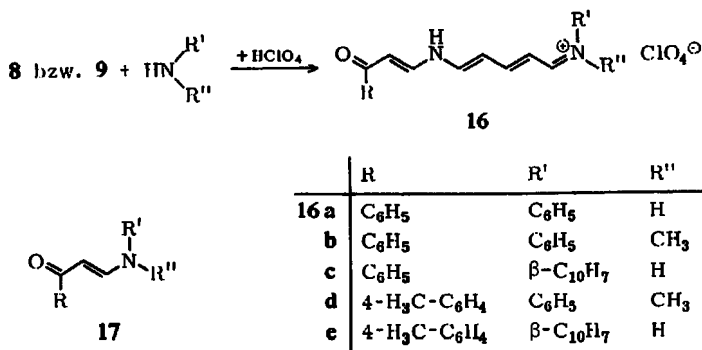
Die Merocyanine **9** setzen sich in Gegenwart von Mineralsäure mit primären und sekundären aromatischen Aminen zu den Pentamethincyaninen **16** um. Zweckmäßig vereinigt man hierzu die bei der alkalischen Aufspaltung von **2** resultierende Reaktionslösung unmittelbar mit dem betreffenden Arylamin und säuert dann an, wobei sich die Cyanine **16** meist sofort kristallin abscheiden. Die diesen Farbsalzen zugrunde liegenden freien Basen sind erwartungsgemäß wenig beständig. So geht die aus **16a** durch Deprotonierung erhältliche Verbindung beim Erhitzen in Äthanol unter

¹⁴⁾ O. Seide, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 1802 (1924).

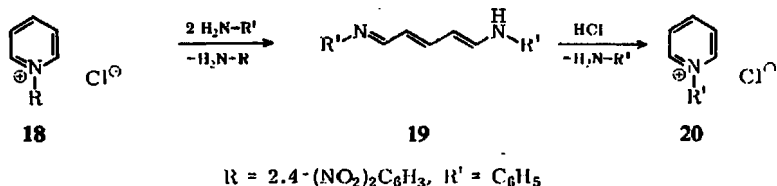
¹⁵⁾ R. A. Abramovitch und C. S. Giam, Canad. J. Chem. **42**, 1627 (1964); R. A. Abramovitch, C. S. Giam und G. A. Poulton, J. chem. Soc. [London] C **1970**, 128.

¹⁶⁾ J. Kuthan, V. Skála und J. Paleček, Collect. czechoslov. chem. Commun. **34**, 2223 (1969).

Pyridinabspaltung in *N*-[2-Benzoyl-vinyl]-anilin (17, $R = R' = C_6H_5$, $R'' = H$) über und folgt damit in gewisser Weise dem Verhalten des Dialdehyds 9a, der sich beim Erhitzen in wäßriger Lösung ebenfalls unter Abspaltung von Pyridin zersetzt.



Diese leichte Rückbildung des Pyridinsystems erinnert an die Fähigkeit des aus *N*-[2,4-Dinitro-phenyl]-pyridiniumchlorid (18) durch *Zincke-Spaltung*¹⁷⁾ mittels Anilin zugänglichen Glutacondialdehyd-dianils (19), beim Erhitzen mit Salzsäure unter erneutem Ringschluß in *N*-Phenyl-pyridiniumchlorid (20) überzugehen¹⁸⁾. Ein ähnliches Verhalten zeigen die durch halbseitige Aufspaltung von 18 mittels primärer aliphatischer Amine entstehenden Glutacondialdehyd-Derivate¹⁹⁾. Auch bei den aus *N*-[α -Aryl-styryl]-pyridiniumsalzen 5 mit sekundären aliphatischen Aminen erhältlichen Ringöffnungsprodukten wurde unter bestimmten Bedingungen eine Rückbildung des Pyridinsystems beobachtet^{7b)}.



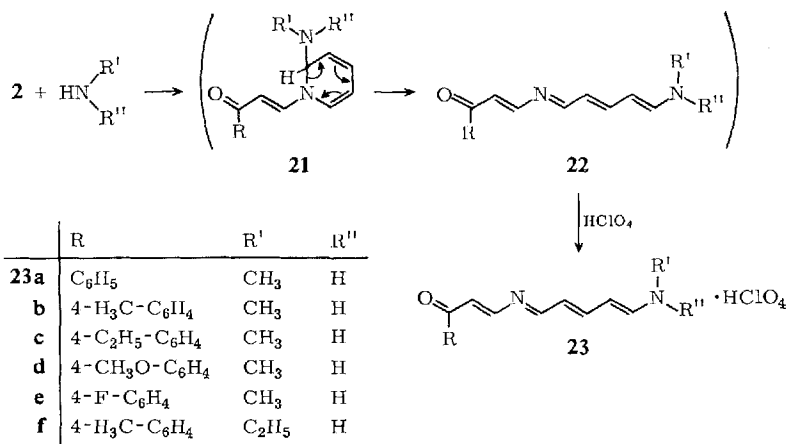
II. Ringöffnung durch aliphatische Amine

Während *N*-[2-Acyl-vinyl]-pyridiniumsalze 2 mit primären und sekundären aromatischen Aminen ausschließlich im Sinne einer vinylogen Acylierung zu β -Amino-vinylketonen 17 reagieren¹⁾, führt die Umsetzung mit entsprechenden aliphatischen Aminen zur Aufspaltung des Pyridinringes. Beim Vereinigen wäßriger Lösungen der Reaktionskomponenten treten zunächst die Addukte 21 als farblose Zwischenstufen in Erscheinung, die sich jedoch, insbesondere im Falle primärer Alkylamine, rasch unter Ringöffnung in die roten Azamerocyane 22 umlagern. Letztere sind instabil und können nur z. T. in Form ihrer Salze, wie z. B. der aus Methyl- und Äthylamin resultierenden Hydroperechlorate 23a–f, gefaßt werden. Die Elektronenspektren dieser Farbsalze lassen auf eine *O*-Protonierung schließen (s. Abschn. III).

¹⁷⁾ Th. Zincke, Liebigs Ann. Chem. 330, 361 (1903).

¹⁸⁾ Th. Zincke, G. Heuser und W. Möller, Liebigs Ann. Chem. 333, 296 (1904).

¹⁹⁾ Th. Zincke und W. Würker, Liebigs Ann. Chem. 341, 365 (1905).



III. Spektrendiskussion

Neben NMR-spektroskopischen Befunden (s. Abschn. I) sprechen insbesondere die optischen Eigenschaften der durch alkalische Aufspaltung vinyloger *N*-Acyl-pyridiniumsalze erhaltenen Verbindungen **9**, **11** und **14** für die ihnen erteilte Merocyanin-Struktur. Die Abbild. enthält als typische Beispiele die UV-Spektren von **9a–c**, Tab. 2 die Hauptbanden sämtlicher Verbindungen. Wie ersichtlich, entspricht die langwellige Absorption von **9a** direkt der des 5-Dimethylamino-pentadien-(2,4)-als (**24a**)²⁰⁾, die von **9b** der des *Zincke*-Aldehyds **24b**²⁰⁾, während die aromatisch substituierten Vertreter **9c–l**, **11a–c** und **14a–f** eine im Vergleich zu **9a** um 30–50 mμ bathochrom verschobene Hauptbande zeigen, der in der Regel zwei weniger intensive Banden vorgelagert sind (vgl. die Angaben in den Tab. 6 und 7 des Versuchsteils).

		$\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_2\text{Cl}_2^{20)}$	
	R	[mμ]	(log ε)
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{N}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO} \\ \\ \text{R} \end{array}$	a CH ₃	361.5	(4.71)
	b C ₆ H ₅	371.5	(4.81)

Die Merocyanine **9**, **11** und **14** enthalten sowohl ein vinyloges als auch ein doppelt vinyloges Amidsystem. Der durch die Konkurrenz der beiden elektronenaffinen Endgruppen um das freie Elektronenpaar des Stickstoffs bedingte Polaritätsverlust²¹⁾ sollte sich in einer verminderten Lösungsmittelabhängigkeit der Hauptabsorptionsbande äußern. In der Tat zeigen die genannten Merocyanine eine geringere Solvato-

²⁰⁾ S. S. Malhotra und M. C. Whiting, J. chem. Soc. [London] **1960**, 3812.

²¹⁾ Für **9a** z. B. errechnet sich in PPP-Näherung ein π -Dipolmoment von 2.34 D²⁴⁾, während sich nach dem gleichen Verfahren für das vinyloge Formamid β -Dimethylamino-acrolein 6.20 D und für das doppelt vinyloge Formamid **24a** 7.48 D ergeben²²⁾.

²²⁾ M. Klessinger, Theoret. chim. Acta [Berlin] **5**, 251 (1966).

Tab. 2. Langwellige Absorptionsmaxima der Merocyanine **9**, **11** und **14** sowie ihrer Natriumsalze (Azaoxonole)

Verb.	λ_{\max} [m μ]	Merocyanina) (log ϵ)	λ_{\max} [m μ]	Azaoxonolb) (log ϵ)	$\Delta\lambda_{\max}$ [m μ]
9a	363	(4.69)	472	(4.89)	109
9b	373	(4.63)	487	(4.92)	114
9c	393	(4.63)	515	(4.84)	122
9d	394	(4.75)	518	(4.97)	124
9e	394	(4.74)	518	(4.95)	124
9f	395	(4.75)	521	(4.97)	126
9g	392	(4.55)	517	(4.90)	125
9h	395	(4.69)	520	(4.88)	125
9i	395	(4.70)	520	(4.87)	125
9j	396	(4.74)	522	(4.90)	126
9k	411	(4.50)	530	(4.62)	119
9l	384	(4.68)	493	(4.85)	109
11a	405	(4.74)	539	(4.96)	134
11b	416	(4.67)	543	(4.99)	127
11c	407	(4.63)	527	(4.96)	120
14a	396	(4.71)	513	(4.89)	117
14b	395	(4.72)	517	(4.87)	122
14c	395	(4.70)	518	(4.86)	123
14d	395	(4.74)	516	(4.88)	121
14e	399	(4.54)	520	(4.69)	121
14f	397	(4.77)	522	(4.97)	125

a) In Acetonitril.

b) Durch Lösen der Merocyanine in Äthanol/1*n* NaOH (1:1).

chromie (Beispiel s. Tab. 3) als vergleichbare doppelt ungesättigte 1.5-Aminocarbo-
nol-Verbindungen²³⁾. Auf die gleiche Ursache können NMR-spektroskopische Be-
sonderheiten dieses Merocyanin-Typs zurückgeführt werden²⁴⁾.

Tab. 3. Solvatochromie des 5-[(2-Formyl-vinyl)-amino]-pentadien-(2.4)-als (**9a**)

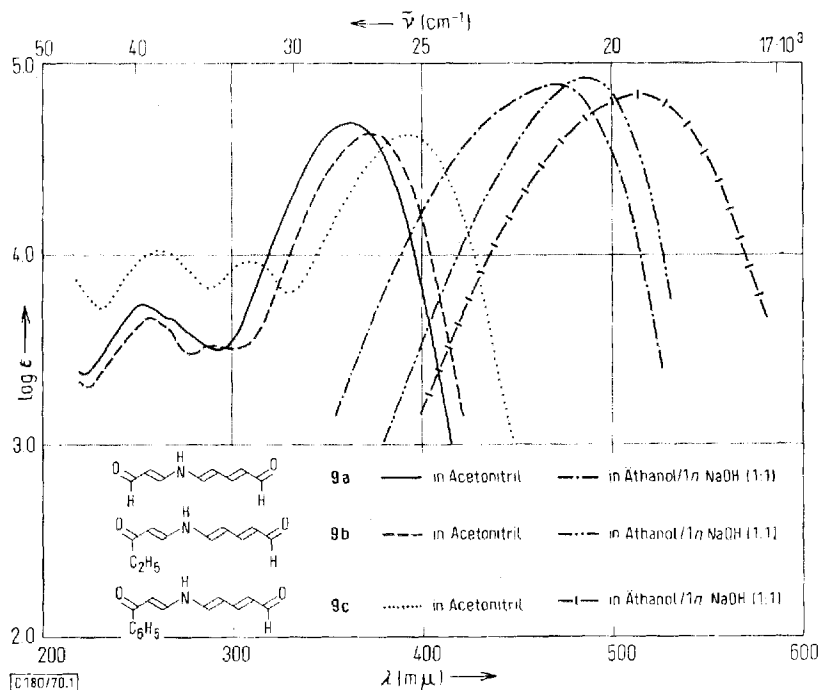
Lösungsmittel	Äthylacetat	Dioxan	Acetonitril	Methanol	Wasser	Formamid
λ_{\max} [m μ] (log ϵ)	360.5 (4.70)	361 (4.72)	363 (4.69)	370 (4.75)	379 (4.79)	380 (4.76)

Wie aus der Abbild. und aus Tab. 2 ferner hervorgeht, verschiebt sich beim Über-
gang von den Merocyaninen **9**, **11** und **14** zu ihren Natriumsalzen die Hauptbande
unter Extinktionszunahme um mehr als 100 m μ nach längeren Wellen. Besonderes
Interesse verdient hierbei das dem Dialdehyd **9a** zugrunde liegende Anion **8a** als
unsymmetrisches Aza-Analoges des Oxonol-Farbstoffs **25**. Die kürzerwellige Ab-
sorption des Aza-Derivates entspricht der bekannten, zuerst am Elektronengasmodell
theoretisch gedeuteten²⁵⁾ Gesetzmäßigkeit, nach der Farbstoffe vom Cyanin-Typ

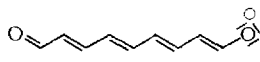
²³⁾ Vgl. z. B. W. Schroth und G. W. Fischer, Chem. Ber. **102**, 575 (1969), sowie die Ausführ-
ungen von W. Liptay in l. c.²⁶⁾, dort S. 326 f.

²⁴⁾ R. Radeglia, E. Gey und G. W. Fischer, Z. Chem. **10**, 300 (1970).

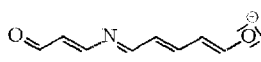
²⁵⁾ H. Kuhn, Helv. chim. Acta **34**, 2371 (1951); Angew. Chem. **71**, 93 (1959).



durch Aza-Substitution in der Kette eine hypsochrome Verschiebung erleiden, wenn zwischen dem Aza-Stickstoffatom und der Endgruppe eine ungerade Zahl von Methin-gruppen steht, eine bathochrome Verschiebung dagegen bei einer geraden Zahl von Methin-gruppen ²⁶⁾.

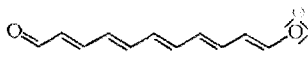


25 $\lambda_{\max} = 547.5 \text{ m}\mu$ ²⁰⁾

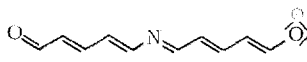


8a $\lambda_{\max} = 472 \text{ m}\mu$

$$\Delta\lambda = -75.5 \text{ m}\mu$$



26 $\lambda_{\max} = 644 \text{ m}\mu$ ²⁰⁾



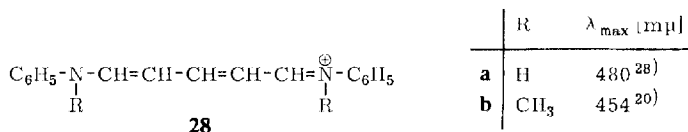
27 $\lambda_{\max} = 552 \text{ m}\mu$ ⁶⁾

$$\Delta\lambda = -92 \text{ m}\mu$$

Ein dem nächst höheren Vinylogen von **25**, dem Undecamethinoxonol **26** ²⁰⁾, entsprechendes Aza-Derivat **27** erhielten *Schwarzenbach* und *Weber* ⁶⁾ durch Aufspaltung des eingangs erwähnten *N*-[4-Formyl-butadienyl]-pyridiniumsalzes **3**. Auch hier ist die Aza-Substitution mit einem drastischen hypsochromen Effekt verbunden.

²⁶⁾ Überblick über Azacyanine bei *S. Hünig* in: *Optische Anregung organischer Systeme* (2. Internationales Farbensymposium), S. 207–212, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1966.

Die langwellige Absorption der *N*-acylvinylierten Pentamethincyanine **16** (Tab. 4)²⁷⁾ liegt im Bereich der des strukturanalogen Glutacondialdehyd-dianilnkations **28a** bzw. seines *N*-Methyl-Derivates **28b**.



Tab. 4. Langwellige Absorptionsmaxima der Pentamethincyanine **16**

Verb.	CH ₃ CN λ_{max} [m μ] (qualitat.)
16a	499
16b	481
16c	511
16d	487
16e	510

Tab. 5. Langwellige Absorptionsmaxima der Farbsalze **23**

Verb.	CH ₂ Cl ₂ λ_{max} [m μ] (log ϵ)
23a	535 (4.97)
23b	536 (4.80)
23c	537 (4.82)
23d	539 (4.51)
23e	537 (4.61)
23f	537 (4.33)

Bemerkenswert ist die gegenüber **16** bathochrom verschobene Absorption der aus den Azamerocyaninen **22** mittels Perchlorsäure resultierenden Farbsalze **23** (Tab. 5), für die bei einer **16** entsprechenden Pentamethincyanin-Struktur (Protonierung des Aza-Stickstoffes in **22**) auf Grund der aliphatisch substituierten Amino-Endgruppe eher ein entgegengesetzter Effekt zu erwarten wäre. Offenbar erfolgt die Protonierung von **22** wie die normaler vinyloger Säureamide²⁹⁾ bevorzugt am Sauerstoffatom der [2-Acyl-vinyl]-Gruppe unter Ausbildung eines den Azaoxonolen **8** vergleichbaren Mesomeriesystems.

Herrn Prof. Dr. Kh. Lohs sei für die gewährte Unterstützung herzlich gedankt. Für die Aufnahme der NMR-Spektren danke ich Herrn Dr. E. Gründemann vom Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften, Berlin-Adlershof, für die Auswertung Herrn Dr. R. Radeaglia vom Zentralinstitut für Physikalische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften, Berlin-Adlershof. Die Ausführung der Mikroanalysen besorgte in dankenswerter Weise das Zentrallaboratorium für Elementaranalyse (Leitung: Dr. W. Knobloch) des medizinisch-biologischen Forschungszentrums der Deutschen Akademie der Wissenschaften, Berlin-Buch.

²⁷⁾ Die Lösungen von **16a**–**e** verblassen sehr schnell, so daß die Absorptionsmaxima nur qualitativ bestimmt wurden.

²⁸⁾ A. van Dormael, *Chimia* [Aarau, Schweiz] **15**, 67 (1961).

²⁹⁾ N. J. Leonard und J. A. Adamcik, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 595 (1959); H. Meerwein, W. Florian, N. Schön und G. Stopp, *Liebigs Ann. Chem.* **641**, 1 (1961); H. Bredereck, F. Effenberger und G. Simchen, *Chem. Ber.* **96**, 1350 (1963); R. Gompper, *Angew. Chem.* **76**, 412 (1964), *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 560 (1964); G. H. Alt und A. J. Speziale, *J. org. Chemistry* **29**, 749 (1964), **30**, 1407 (1965); H. E. A. Kramer, *Liebigs Ann. Chem.* **696**, 15, 28 (1966); H. Bredereck, F. Effenberger, D. Zeyfang und K.-A. Hirsch, *Chem. Ber.* **101**, 4036 (1968); G. W. Fischer und Kh. Lohs, ebenda **102**, 3139 (1969); vgl. auch l. c.²³⁾.

Beschreibung der Versuche

Die Schmp. wurden auf dem Mikroheiztisch nach Boetius bestimmt. NMR-Spektren wurden mit dem Gerät Varian A-60-A gegen Tetramethylsilan als inneren Standard, UV-Spektren mit dem Spektrophotometer Unicam SP 800 aufgenommen. — Die Darstellung der verwendeten *N*-[2-Acyl-vinyl]-pyridiniumsalze ist, soweit nicht anders vermerkt, in vorstehender Mitteilung¹⁾ beschrieben.

A. Ringspaltung durch Alkali

5-[2-Formyl-vinyl]-amino]-pentadien-(2,4)-al (**9a**): Zu 1.17 g (5 mMol) *N*-[2-Formyl-vinyl]-pyridiniumperchlorat (**2**, R = H, X = ClO₄) in 5 ccm Wasser gibt man 2 ccm 30proz. Natronlauge und neutralisiert nach 2–3 Min. die nunmehr intensiv gelbrote Lösung unter Kühlen mit 4 *n* H₂SO₄. Das gebildete Kristallisat wird abgesaugt, zweimal kurz mit eiskaltem Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.51 g (68%). Nach vorsichtigem Umkristallisieren aus 70–80° heißem Wasser (bei höherer Temp. erfolgt Zersetzung unter Pyridinabspaltung) gelbbraune Nadeln vom Schmp. 126–126.5° (Zers.). — NMR-Spektrum s. Tab. 1.

UV (CH₃CN): λ_{max} (log ε) = 253 (3.74), 268 *) (3.67), 363 mμ (4.69).

C₈H₉NO₂ (151.2) Ber. C 63.56 H 6.00 N 9.27 Gef. C 63.42 H 6.08 N 9.55

5-[2-Propionyl-vinyl]-amino]-pentadien-(2,4)-al (**9b**): Eine Lösung von 1.98 g (10 mMol) *N*-[2-Propionyl-vinyl]-pyridiniumchlorid (**2**, R = C₂H₅, X = Cl)³⁰⁾ in 20 ccm Methanol wird mit 10 ccm 2 *n* NaOH versetzt, unter Kühlen mit 2 *n* H₂SO₄ neutralisiert und ausgeäthert. Der gewaschene und über Natriumsulfat getrocknete Ätherextrakt hinterläßt beim Eindampfen i. Vak. 0.75 g (42%) eines gelbbraunen Öles, das beim Anreiben durchkristallisiert. Aus Benzol/Methanol gelbbraune Nadeln vom Schmp. 122–123° (Zers.).

NMR (DMSO-d₆): τ_{CHO} = 0.60 ppm (Dublett, J = 8 Hz).

UV (CH₃CN): λ_{max} (log ε) = 252 (3.67), 265 *) (3.62), 292 *) (3.52), 373 mμ (4.63).

C₁₀H₁₃NO₂ (179.2) Ber. C 67.02 H 7.31 N 7.82 Gef. C 66.75 H 7.39 N 7.57

Darstellung der Merocyanine **9c**–**1** und **11a**–**c**

Allgemeine Vorschrift: Zu 5 mMol *N*-[2-Aroyl-vinyl]-pyridiniumchlorid vom Typ **2** bzw. **10** in 10 ccm Methanol gibt man 10 ccm 2 *n* NaOH und neutralisiert unter Kühlen mit 2 *n* H₂SO₄. Die dabei in 40–50proz. Ausbeute anfallenden Merocyanine werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus dem angegebenen Lösungsmittel umkristallisiert (Tab. 6).

Darstellung der Merocyanine **14a**–**f**

Allgemeine Vorschrift: Je 5 mMol Pyridiniumsalz **12** werden in wenig Wasser gelöst, filtriert und nach Zugabe von 10 ccm Methanol mit 10 ccm 2 *n* NaOH versetzt. Die resultierenden tiefroten Lösungen dekantiert man von evtl. gebildetem schwarzen, öligem Material und neutralisiert sie mit 2 *n* H₂SO₄, wobei sich **14d** und **14e** kristallin abscheiden. Im Falle von **14a**–**c** und **14f** wird mit Äther extrahiert und der beim Eindampfen des gewaschenen und über Natriumsulfat getrockneten Ätherextraktes verbleibende Rückstand (Rohausb. 30–35%) aus dem angegebenen Lösungsmittel umkristallisiert (Tab. 7).

*) Schulterstellen.

³⁰⁾ P. R. Hills und F. J. McQuillin, J. chem. Soc. [London] **1953**, 4060.

Tab. 6. 5-[2-(2-Acyl-vinyl)-amino]-pentadien-(2.4)-ale **9c—I** und **IIa—c**

-pentadien-(2.4)-al	Schmp. (Zers.)	UV (Acetonitril)		Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
		[m μ]	λ_{\max} (log ϵ)		C	H	N
5-[(2-Benzoyl-vinyl)-amino]- (9c) ^{a)}	159°	262	(4.02)	C ₁₄ H ₁₃ NO ₂ (227.3)	Ber. 73.99	5.77	6.16
	Gelbbraune Nadelchen (Methanol)	310	(3.96)		Gef. 73.87	5.63	6.21
		393	(4.63)				
5-{[2-(<i>p</i> -Toluoyl)-vinyl]-amino}- (9d)	134°	268	(4.07)	C ₁₅ H ₁₅ NO ₂ (241.3)	Ber. 74.66	6.27	5.81
	Hellbraune Nadeln (Methanol)	307	(3.97)		Gef. 74.66	6.35	5.58
		394	(4.75)				
5-{[2-(4-Äthyl-benzoyl)-vinyl]-amino}- (9e)	137°	269	(4.09)	C ₁₆ H ₁₇ NO ₂ (255.3)	Ber. 75.27	6.71	5.49
	Gelbbraune Kristalle (Methanol)	308	(3.99)		Gef. 75.52	6.73	5.25
		394	(4.74)				
5-{[2-(4-Methoxy-benzoyl)-vinyl]-amino}- (9f)	126—126.5°	280*)	(3.97)	C ₁₅ H ₁₅ NO ₃ (257.3)	Ber. 70.02	5.88	5.44
	Gelbe	306	(4.07)		Gef. 69.83	5.90	5.27
	Kristalle	314*)	(4.02)				
	(Methanol)	395	(4.75)				
5-{[2-(4-Fluor-benzoyl)-vinyl]-amino}- (9g)	177°	263	(3.93)	C ₁₄ H ₁₃ FO ₂ (245.3)	Ber. 68.56	4.93	5.71
	Gelbbraune Nadeln (Äthanol)	308	(3.86)		Gef. 68.90	4.95	5.52
		392	(4.55)				
5-{[2-(4-Chlor-benzoyl)-vinyl]-amino}- (9h)	178°	266	(4.08)	C ₁₄ H ₁₂ ClNO ₂ (261.7)	Ber. 64.25	4.62	5.35
	Braune Kristalle (Äthanol)	310	(3.99)		Gef. 64.17	4.67	5.50
		395	(4.69)				
5-{[2-(4-Brom-benzoyl)-vinyl]-amino}- (9i)	166°	268	(4.10)	C ₁₄ H ₁₂ BrNO ₂ (306.2)	Ber. 54.92	3.95	4.58
	Braune Kristalle (Äthanol)	310	(4.00)		Gef. 55.28	3.97	4.72
		395	(4.70)				
5-{[2-(4-Jod-benzoyl)-vinyl]-amino}- (9j)	164°	274	(4.14)	C ₁₄ H ₁₂ INO ₂ (353.2)	Ber. 47.61	3.43	3.97
	Braune Kristalle (Äthanol)	309	(4.07)		Gef. 47.78	3.56	4.11
		396	(4.74)				
5-{[2-(4-Nitro-benzoyl)-vinyl]-amino}- (9k)	165—166°	270	(4.27)	C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O ₄ (272.3)	Ber. 61.76	4.44	10.29
	Braune Kristalle (Methanol)	330	(4.20)		Gef. 62.06	4.29	10.30
		411	(4.50)				
5-[(2-Naphthoyl-(1)-vinyl)-amino]- (9l)	146—147°	255	(4.00)	C ₁₈ H ₁₅ NO ₂ (277.3)	Ber. 77.95	5.45	5.05
	Braune Kristalle (Äthanol)	314	(3.99)		Gef. 77.52	5.24	5.15
		384	(4.68)				
5-[(1-Oxo-indanylidene-(2)-methyl)-amino]- (IIa)	171°	265	(4.00)	C ₁₅ H ₁₃ NO ₂ (239.3)	Ber. 75.30	5.48	5.85
	Olivgrüne Blättchen (Methanol)	307	(4.08)		Gef. 75.04	5.70	6.13
		405	(4.74)				
5-[(3-Oxo-1.2-benzo-cyclohexen-(1)-yliden-(4)-methyl)-amino]- (IIb)	140°	267	(4.02)	C ₁₆ H ₁₅ NO ₂ (253.3)	Ber. 75.87	5.97	5.53
	Braune Kristalle (Äthanol)	321	(4.12)		Gef. 76.15	5.76	5.49
		416	(4.67)				
5-[(3-Oxo-1.2-benzo-cyclohepten-(1)-yliden-(4)-methyl)-amino]- (IIc)	151—152°	272	(3.92)	C ₁₇ H ₁₇ NO ₂ (267.3)	Ber. 76.38	6.41	5.24
	Braune	282*)	(3.90)		Gef. 76.31	6.19	5.50
	Nadeln	314	(3.96)				
	(Methanol)	407	(4.63)				

*) Schulterstellen.

a) NMR (DMSO-d₆): $\tau_{\text{CHO}} = 0.75$ ppm (Dublett, $J = 8$ Hz).**Darstellung der Pentamethincyanine 16a—e**

Allgemeine Vorschrift: Zu 5 mMol Pyridiniumsalz vom Typ **2** in 10 ccm Methanol gibt man 10 ccm 2*N* NaOH, dann 5 mMol prim. bzw. sek. Arylamin und säuert mit verd. Perchlorsäure an. Die sich meist feinkristallin abscheidenden Cyanine werden abgesaugt (Rohausb. 40 bis 48%) und aus Äthanol unter Zusatz von etwas Perchlorsäure umkristallisiert. — Absorptionsmaxima s. Tab. 4.

N-{5-[2-Benzoyl-vinyl)-amino]-pentadien-(2.4)-yliden}-aniliniumperchlorat (**16a**): Rotbraune rhombische Blättchen; Schmp. 156° (Zers.).

C₂₀H₁₉N₂O]ClO₄ (402.8) Ber. C 59.63 H 4.75 N 6.95 Gef. C 59.71 H 4.64 N 7.18

Die freie Base bildet sich beim Erwärmen von **16a** in wäbr. Natriumacetat-Lösung als gelbbraune, unbeständige Verbindung. Eine methanolische Lösung dieses Rohproduktes gibt mit Perchlorsäure **16a** zurück. Beim Versuch, aus Äthanol umzukristallisieren, tritt Zerfall in Pyridin (Geruch!) und *N*-[2-Benzoyl-vinyl]-anilin (**17**, R = R' = C₆H₅, R'' = H) ein, das sich in blaßgelben Nadeln vom Schmp. 138—139° (Lit.³¹⁾: 140—141°) abscheidet; identisch mit einer nach l. c.³¹⁾ erhaltenen Probe.

N-Methyl-*N*-{5-[2-benzoyl-vinyl]-amino}-pentadien-(2,4)-yliden}-aniliniumperchlorat (**16b**): Braune Kristalle mit grünem Oberflächenglanz; Schmp. 109° (Zers.).

C₂₁H₂₁N₂O]ClO₄ (416.9) Ber. C 60.51 H 5.08 N 6.72 Gef. C 60.39 H 5.17 N 6.91

N-{5-[2-Benzoyl-vinyl]-amino}-pentadien-(2,4)-yliden}-*N*-naphthyl-(2)-ammoniumperchlorat (**16c**): Schwarzbraune Kristalle; Schmp. 149—150°.

C₂₄H₂₁N₂O]ClO₄ (452.9) Ber. C 63.65 H 4.67 N 6.19 Gef. C 63.39 H 4.45 N 5.87

Tab. 7. 5-[(2-Acyl-vinyl)-amino]-2-methyl-pentadien-(2,4)-ale **14a—f**

-2-methyl-pentadien-(2,4)-al	Schmp.	UV (Acetonitril)		Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
		[mμ]	λ _{max} (log ε)		C	H	N
5-[(2-Benzoyl-vinyl)-amino]- (14a) ^{a)}	183—184° (Zers.) Gelbe Nadeln (Methanol)	263 270*) 311 396	(3.99) (3.97) (4.03) (4.71)	C ₁₅ H ₁₅ NO ₂ (241.3)	Ber. 74.66 Gef. 74.47	6.27 6.50	5.81 6.04
5-{[2-(<i>p</i> -Toluoyl)-vinyl]-amino}- (14b)	195—196° (Zers.) Gelbe Nadeln (Methanol)	271 311 395	(4.00) (3.96) (4.72)	C ₁₆ H ₁₇ NO ₂ (255.3)	Ber. 75.27 Gef. 75.11	6.71 6.49	5.49 5.21
5-{[2-(4-Äthyl-benzoyl)-vinyl]-amino}- (14c)	153—154° Gelbe Säulen (Methanol)	270 311 395	(4.06) (3.98) (4.70)	C ₁₇ H ₁₉ NO ₂ (269.4)	Ber. 75.80 Gef. 75.48	7.11 7.25	5.20 4.98
5-{[2-(4-Fluor-benzoyl)-vinyl]-amino}- (14d)	180—181.5° Gelbbraune Nadeln (Äthanol)	266 311 395	(3.99) (4.03) (4.74)	C ₁₅ H ₁₄ FO ₂ (259.3)	Ber. 69.49 Gef. 69.30	5.44 5.28	5.40 5.37
5-{[2-(4-Chlor-benzoyl)-vinyl]-amino}- (14e)	179—180° Gelbbraune Nadeln (Äthanol)	264 313 399	(3.97) (3.90) (4.54)	C ₁₅ H ₁₄ ClNO ₂ (275.8)	Ber. 65.34 Gef. 65.17	5.12 4.89	5.08 5.22
5-{[2-(4-Methoxy-benzoyl)-vinyl]-amino}- (14f)	167—168° Orangegelbe Nadeln (Methanol)	229 308 318*) 397	(4.00) (4.08) (4.03) (4.77)	C ₁₆ H ₁₇ NO ₃ (271.3)	Ber. 70.83 Gef. 70.55	6.32 6.41	5.16 4.88

*) Schulterstellen.

a) NMR (DMSO-d₆): τ_{CHO} = 0.63 ppm (Singulett), τ_{CH₃} = 8.25 ppm (Singulett).

Freie Base: Das beim milden Erwärmen von **16c** mit 2*n* NaOH entstehende gelbbraune Produkt wird neutral gewaschen und aus Aceton umkristallisiert. Gelbe, verfilzte Nadelchen vom Schmp. 108—109° (Zers.); mit Perchlorsäure bildet sich **16c** zurück.

N-Methyl-*N*-{5-[2-(*p*-toluoyl-vinyl)-amino]-pentadien-(2,4)-yliden}-aniliniumperchlorat (**16d**): Dunkelrote Nadeln; Schmp. 163°.

C₂₂H₂₃N₂O]ClO₄ (430.9) Ber. C 61.32 H 5.38 N 6.50 Gef. C 61.49 H 5.11 N 6.28

N-{5-[2-(*p*-Toluoyl-vinyl)-amino]-pentadien-(2,4)-yliden}-*N*-naphthyl-(2)-ammoniumperchlorat (**16e**): Schwarze Nadeln; Schm. 151—152° (vorheriges Sintern).

C₂₅H₂₃N₂O]ClO₄ (466.9) Ber. C 64.31 H 4.97 N 6.00 Gef. C 64.02 H 5.15 N 5.87

Freie Base: Orangegelbe Blättchen (Aceton); Schmp. 117—118° (Zers.); bildet mit Perchlorsäure **16e** zurück.

³¹⁾ L. Claisen und L. Fischer, Ber. dtsch. chem. Ges. 20, 2191 (1887).

B. Ringspaltung durch aliphatische Amine

1-Methylamino-9-phenyl-6-aza-nonatetraen-(1.3.5.7)-on-(9)-hydroperchlorat (23a): Eine eisgekühlte Lösung von 2.46 g (10 mMol) *N*-[2-Benzoyl-vinyl]-pyridiniumchlorid (2, R = C₆H₅, X = Cl) in 10 ccm Wasser wird mit 1.6 ccm 33proz. Methylamin-Lösung versetzt. Der im ersten Augenblick farblose Niederschlag verwandelt sich beim Verrühren in eine dunkelrote, am Glasstab haftende viskose Masse, die man kurz mit Wasser abspült und dann mit 20 ccm 2*n* HCl verreibt. Die resultierende Suspension wird zentrifugiert, der Niederschlag in Methanol gelöst und **23a** durch Zugabe von 70proz. Perchlorsäure zur Abscheidung gebracht. Nach mehrmaligem Waschen mit Äther dunkelbraune Kristalle vom Schmp. 119–120°. Ausb. 23%. — Absorptionsmaximum s. Tab. 5.

C₁₅H₁₇N₂O]ClO₄ (340.8) Ber. C 52.87 H 5.03 N 8.22 Gef. C 53.09 H 4.89 N 8.10

Analog wurden dargestellt:

1-Methylamino-9-p-tolyl-6-aza-nonatetraen-(1.3.5.7)-on-(9)-hydroperchlorat (23b): Dunkelbraune Kristalle vom Schmp. 158–159°. Ausb. 34%. — Absorptionsmaximum s. Tab. 5.

C₁₆H₁₉N₂O]ClO₄ (354.8) Ber. C 54.12 H 5.40 N 7.90 Gef. C 53.87 H 5.21 N 7.66

1-Methylamino-9-[4-äthyl-phenyl]-6-aza-nonatetraen-(1.3.5.7)-on-(9)-hydroperchlorat (23c): Dunkelbraune Blättchen vom Schmp. 140–141°. Ausb. 31%. — Absorptionsmaximum s. Tab. 5.

C₁₇H₂₁N₂O]ClO₄ (368.8) Ber. C 55.36 H 5.74 N 7.60 Gef. C 55.20 H 5.88 N 7.37

1-Methylamino-9-[4-methoxy-phenyl]-6-aza-nonatetraen-(1.3.5.7)-on-(9)-hydroperchlorat (23d): Dunkelbraune Kristalle mit grünem Oberflächenglanz; Schmp. 124–125°. Ausb. 27%. — Absorptionsmaximum s. Tab. 5.

C₁₆H₁₉N₂O₂]ClO₄ (370.8) Ber. C 51.83 H 5.17 N 7.56 Gef. C 51.96 H 5.02 N 7.61

1-Methylamino-9-[4-fluor-phenyl]-6-aza-nonatetraen-(1.3.5.7)-on-(9)-hydroperchlorat (23e): Dunkelbraune Kristalle vom Schmp. 129–129.5°. Ausb. 35%. Absorptionsmaximum s. Tab. 5.

C₁₅H₁₆FN₂O]ClO₄ (358.8) Ber. C 50.22 H 4.50 N 7.81 Gef. C 49.94 H 4.67 N 7.59

1-Äthylamino-9-p-tolyl-6-aza-nonatetraen-(1.3.5.7)-on-(9)-hydroperchlorat (23f): Dunkelbraune Kristalle vom Schmp. 151–152°. Ausb. 21%. — Absorptionsmaximum s. Tab. 5.

C₁₇H₂₁N₂O]ClO₄ (368.8) Ber. C 55.36 H 5.74 N 7.60 Gef. C 55.63 H 5.40 N 7.35

[180/70]