

SYNTHESEN VON PYRYLIUMSALZEN DURCH KONDENSATION VON β -DICARBONYLVERBINDUNGEN MIT KETONEN

G. N. DOROFEEENKO, JU. A. SHDANOW, G. I. SHUNGIJETU und S. W. KRIWUN
Rostow-am-Don Staatliche Universität, UdSSR

(Received 14 September 1965; in revised form 1 December 1965)

Abstract—A simple method of synthesis of pyrylium salts by direct condensation of β -diketones or hydroxymethyleneketones with methyl- or methyleneketones in the presence of 70% perchloric acid has been suggested. The pyrylium salts can be easily converted in pyridine derivates.

Zusammenfassung—Die durch 70%-ige Perchlorsäure hervorgerufene Direktsynthese der Pyryliumsalze aus β -Diketonen oder aus Hydroxymethylenketonen wurde untersucht. Die Pyryliumsalze können für die einfache Herstellung der entsprechenden Pyridinbasen verwendet werden.

DIE durch Säuren hervorgerufene Kondensation von β -Diketonen mit Ketonen, die zu Pyryliumsalzen führt, wurde im Prinzip von Dilthey und Fischer im Jahre 1924¹ entdeckt. Diese Arbeit blieb jedoch unbemerkt und systematische Untersuchungen dieser Reaktion begannen erst in der letzten Zeit.^{2,3}

Es stellte sich heraus, dass die Synthese der Pyryliumsalze durch Kondensation von β -Diketonen mit aliphatischen, fettaromatischen, heterocyclischen Ketonen² und mit Indanon-2³ besonders leicht in Gegenwart konzentrierter Perchlorsäure vor sich geht, die als wirksames Kondensationsmittel betrachtet werden kann.

Es wurde gezeigt, dass zur Herstellung der Pyryliumsalze anstatt der β -Diketone auch β -Chlorvinylketone,^{4,5} Enamine⁵ oder Phenylpropargylaldehyd verwendet werden können.⁶

Im Laufe der von uns durchgeführten Untersuchungen der Synthese von Pyryliumsalzen^{2,7} haben wir die Kondensation von Methyl- und Methylenketonen verschiedener Konstitution mit anderen potentiellen Analogen der β -Diketone, wie Hydroxymethylenketone (Hydroxymethylenmethyläthylketon, Hydroxymethylenyclohexanon, Hydroxymethylentetralon-1, Hydroxymethylenacetophenon, Hydroxymethylenmenthon und Hydroxymethylencamphor^{8,9}) untersucht.

Die Kondensation geht wahrscheinlich durch die Zwischenbildung des Carbenium-Ions aus der Ketonkomponente und der Perchlorsäure vor sich. Dieser Umstand soll

¹ W. Dilthey, J. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **57**, 1953 (1924).

² S. W. Kriwun, Sh. W. Shijan, G. N. Dorofeenko, *Zh. Obsh. Khim.* **34**, 167 (1964).

³ W. Schroth, G. Fischer, *Z. Chem.* **3**, 147 (1963).

⁴ G. Fischer, W. Schroth, *Z. Chem.* **3**, 166 (1963).

⁵ W. Schroth, G. Fischer, *Angew. Chem.* **75**, 574 (1963).

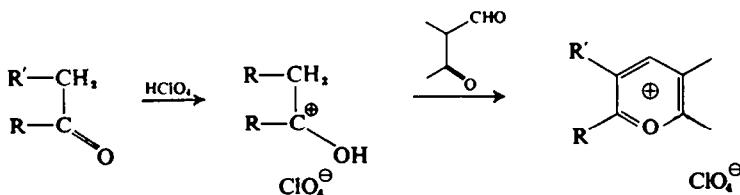
⁶ H. Stetter, A. Reichl, *Chem. Ber.* **93**, 1253 (1960).

⁷ G. N. Dorofeenko, Ju. A. Shdanow, S. W. Kriwun, V. I. Dulenko, *Usp. Khim.* **34**, 219 (1965).

⁸ G. N. Dorofeenko, G. I. Shungijetu, *Zh. Obsh. Khim.* **35**, 589 (1965).

⁹ G. N. Dorofeenko, G. W. Lasurjewskij, G. I. Shungijetu, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **161**, 355 (1965).

die Aktivierung der Methyl- und Methylengruppen des reagierenden Ketons fördern:



Zugleich ist auch ein anderer Verlauf der Reaktion möglich; es bilden sich dabei Zwischenkomplexe aus der Lewis-Säure und der β -Dicarbonylverbindung, wie von Schroth und Fischer¹⁰ angenommen wird.

Hydroxymethylenekomponente reagiert offensichtlich in einer Carbonylform, wie es auch für β -Diketone gültig ist.² Deshalb sind die Ausbeute der Pyryliumsalze wahrscheinlich bestimmt durch den Gehalt von Aldehydform in Reaktionsgemisch oder durch die Fähigkeit der Hydroxymethylenketonen in die tautomere Carbonylform während der Kondensation überzugehen.

Die Synthese der Pyryliumsalze aus Hydroxymethylenketonen wird unter verhältnismässig milden Bedingungen durchgeführt: das Gemisch von Hydroxymethylenketon und Keton wird in Gegenwart von äquimolekularer Menge 70%-iger Perchlorsäure in Essigsäure oder in Nirtomethan (oder ohne Lösungsmittel) auf dem Wasserbad 0-5-2 Stunden erwärmt, wobei man in der Regel 1,5-2-fachen Überschuss der Ketonkomponente nehmen muss.

Die während der Reaktion entstehenden Pyryliumsalze werden durch Äther ausgeschieden, sorgfältig mit Äther gewaschen und aus Wasser, Essigsäure oder Äthanol umkristallisiert.

Diese Pyryliumsalze stellen farblose oder hellfarbige Verbindungen dar, die sich gut kristallisieren lassen. Diese Verbindungen besitzen eine charakteristische helle Fluoreszenz in Lösung bei der Bestrahlung mit UV Licht.

Die Pyryliumsalze ersetzen leicht ihr Sauerstoffatom durch ein Stickstoffatom beim Behandeln mit freiem oder wässrigem Ammoniak, indem sie sich in entsprechende Pyridinbasen mit grosser Ausbeute umwandeln.¹¹

Alle von uns erhaltenen Pyryliumsalze und Pyridine sind einheitliche Stoffe, was durch Dünnschichtchromatographie auf Calciumsulfat bewiesen worden ist (Das Lösungsmittel ist Toluol:Chloroform 7:8). Flecken zeigten sich bei Bestrahlung der Platten mit UV-Licht.

In den IR-Spektren der Pyryliumsalze gibt es intensive Absorptionsbanden mit einem Maximum im Gebiet von 1630-1615 cm^{-1} , was für die Valenzschwingungen der $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen des Pyryliumsalzes kennzeichnend ist.¹² Die Reaktion von Hydroxymethylenmethyläthylketonen mit Ketonen wird ohne Lösungsmittel durchgeführt. Die 70%-ige Perchlorsäure, die als Kondensationsmittel verwendet wird, wird durch Zusatz einer entsprechenden Menge von Essigsäureanhydrid zum Reaktionsgemisch entwässert. In diesem Fall bilden sich 2,3,6-tri- und 2,3,5,6-tetrasubstituierte Pyryliumsalze.

¹⁰ W. Schroth, G. Fischer, *Z. Chem.* **4**, 289 (1964).

¹¹ A. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **42**, 2337 (1910); A. Baeyer, J. Piecard, *Liebigs Ann.* **384**, 208 (1910); **407**, 332 (1914).

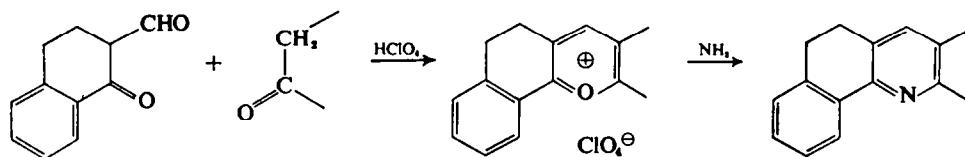
¹² A. T. Balaban, G. D. Mateescu, M. Elian, *Tetrahedron* **18**, 1083 (1962).

Angaben über die Eigenschaften der auf diese Weise synthetisierten Pyryliumsalze sind in der Tabelle 1 angegeben.

Bei der Kondensation der Hydrohymethylencyclohexanone mit verschiedenen Ketonen bilden sich 5,6,7,8-Tetrahydrochromiumperchlorate, die verschiedene Substituenten in Stellung 2 des Pyryliumringes enthalten.

Ausgehend von den alicyclischen Ketonen (Cyclohexanon, Tetralon und Campher) wurden Pyryliumsalze mit kondensierten Cycloalkanringen erhalten. Angaben über die Eigenschaften der Pyryliumsalze, die am Rand der Hydroxymethylencyclohexanone erhalten worden sind, sind in der Tabelle 2 angegeben.

Ebenso geht die Kondensation des Hydroxymethylentetralon-1 vor sich, dabei bilden sich 5,6-Dihydronaphthopyryliumperchlorate, die in Stellung 2 substituiert sind (s. Tabelle 3). Sie werden leicht in entsprechende Pyridinbasen beim Behandeln



mit Ammoniak umgewandelt. Es ist uns gelungen, den Hydroxymethylencampher und das Hydroxymethylenmenthon mit Acetophenon zu kondensieren, wobei sich in diesem Fall Pyryliumsalze mit nur sehr geringer Ausbeute (etwa 2 %) bilden.

Das kann man dadurch erklären, dass sich Hydroxymethylencampher unter denselben Bedingungen zum grössten Teil in einer *trans*-Konfiguration befindet, dabei der Gehalt von Aldehydform nicht 0,6 % übersteigt.¹³

Beim Umkristallisieren dieser Verbindungen aus Essigsäure werden hellgelbe Salze in dunkelbraune, kristalline Stoffe verwandelt, wahrscheinlich als Ergebnis der Dehydrierung oder Umgruppierung des Terpencyclus, infolge einer gewissen Labilität in saurem Medium.

Hydroxymethylenacetophenon wird mit Cyclohexanon zu einem Pyryliumsalz kondensiert, die Ausbeute aber ist gering (2,26 %). Es bildet sich ein Produkt, das mit einem authentischen Präparat aus Hydrohymethylencyclohexanon und Acetophenon identisch ist.

Die Verminderung der Ausbeute der Pyryliumsalze bei der Kondensation von Hydroxymethylenacetophenon mit Cyclohexanon im Vergleich zu den analogen Reaktionen an Hand anderer Hydroxymethyleneketone (z.B. Hydroxymethylencyclohexanon) kann man durch das Vorhandensein einer in dieser Verbindung vorhandenen aktiven Methylengruppe erklären. Das ermöglicht den Verlauf verschiedener Nebenreaktion, sowie die Umwandlung von Hydroxymethylenacetophenon in saurem Medium in 1,3,5-Tribenzoylbenzol.

Die von uns durchgeführte Arbeit erlaubt folgende Schlüsse zu ziehen: Die untersuchten Hydrohymethylenektonen (Hydroxymethylenmethyläthylketon, Hydrohymethylencyclohexanon und Hydroxymethylentetralon-1) können für die präparative Herstellung von Pyryliumsalzen mit freier γ -Stellung verwendet werden.

Diese Salze sind von erheblichem Interesse wegen ihrer hohen Reaktionsfähigkeit bei nucleophiler Addition in Stellung 4 des Pyryliumringes.¹⁴

¹³ E. Garbisch, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 1696 (1963); **87**, 505 (1965).

¹⁴ K. Dimroth, K. H. Wolf, *Angew. Chem.* **72**, 777 (1960).

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Hydroxymethylenketone sind nach dem Verfahren der alkalischen Kondensation des betreffenden Ketons mit Äthylformiat in Gegenwart des metallischen Natriums in absolutem Äther oder Benzol hergestellt worden.

2,3-Dimethyl-6-Phenylpyryliumperchlorat. Unter Röhren und Kühlen giess man tropfenweise zu 3.5 ccm Essigsäure-anhydrid 3.50 g (0.02 Mol) 70%-ige HClO_4 . Zu dieser Mischung giess man 2.4 g (0.02 Mol) Acetophenon und 1 g (0.01 Mol) Formylmethyläthylketon¹⁵ hinzu. Das erhaltene Gemisch erwärmt man im Verlaufe einer Stunde auf einem Wasserbad. Nach dem Abkühlen verdünnt man 100 ccm Äther und lässt vierundzwanzig Stdn. im Kühlschrank stehen. Das ausgeschiedene kristalline 2,3-Dimethyl-6-Phenylpyryliumperchlorat wird abfiltriert. Ausbeute 0.35 g (12.3%). Schmp. 169.5° (aus Wasser). In derselben Weise sind die Pyryliumsalze aus *p*-Methoxy- und *p*-Äthoxy acetophenon, Cyclohexanon und Tetralon-1 hergestellt worden. Angaben über die Ausbeute und Konstante sind in der Tabelle 1 angegeben.

Sym. Octahydroxantyliumperchlorat. Die Mischung von 2 g (0.016 Mol) Hydroxymethylenyclohexanon, 1.96 g (0.02 Mol) Cyclohexanon, 1.6 ccm 70%-ige HClO_4 und 5 ccm Eisessigsäure erwärmt man auf einem Wasserbad im Verlaufe von 30 Minuten. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit dem fünffachen Volumen Äther und lässt vierundzwanzig Stdn. im Kühlschrank stehen. Der ausgefallene kristalline Perchloratrückstand wird abfiltriert und einige Male mit Äther ausgewaschen. Die Ausbeute ist 2.5 g (54.7%). Schmp. 155° (aus Wasser).

Sym. Octahydroacrydin. Durch Suspension von 1 g (0.00347 Mol) Octahydroxantyliumperchlorat leitet man in 10 ccm Methanol trocknen Ammoniak ein, bis zur vollständigen Auflösung des Perchlorats. Durch einige Tropfen Wasser scheidet man das entstehende Octahydroacrydin aus und kristallisiert aus Äthylalkohol um. Ausbeute 0.45 g (69.2%). Schmp. 68°. Pikrat, Schmp. 196° (aus Wasser).

1,2,7,8-Dibenzo-3,4,5,6-Tetrahydroxantiliumpchlorat. Die Mischung von 1.74 g (0.01 Mol) Hydroxymethylentetralon-1, 2.92 g (0.02 Mol) Tetralon-1, 1 ccm 70%-iger HClO_4 und 5 ccm Eisessig erwärmt man auf einem Wasserbad im Verlaufe einer Stunde; nach dem Abkühlen verdünnt man mit dem fünffachen Volumen Äther und lässt im Kühlschrank über Nacht stehen. Die ausgefallenen Kristalle des 1,2,7,8-Dibenzo-3,4,5,6-Tetrahydroxantiliumpchlorats werden abfiltriert und sorgfältig mit Äther gewaschen. Ausbeute 0.85 g (22.1%). Schmp. 236° (aus Essigsäure).

1,2,7,8-Dibenzo-3,4,5,6-Tetrahydroacrydin. Durch Suspension von 0.8 g (0.00208 Mol) 1,2,7,8-Dibenzo-3,4,5,6-Tetrahydroxantiliumpchlorat leitet man Ammoniak bis zur vollständigen Perchloratauflösung ein. Durch einige Tropfen Wasser scheidet man das entstehende Acrydin aus und kristallisiert es aus Äthylalkohol um. Ausbeute 0.62 g (98.3%). Schmp. 162°. Chlorhydrat, Schmp. 170°.

¹⁵ R. P. Mariella, *J. Amer. Chem. Soc.* **69**, 2671 (1947).